البـــــاب الثالـــث

الصياغـــة العامـــة لميكانيـــكا الكـــم

إن حقيقـــة إظهـــار الإلكترونـــات والجـــسيمات المايكروســـكوبية الأخرى للطبيعـــة المزدوجـــة أي ســـلوك مـــادي ومـــوجي ، تـــشير إلـــى أن الإلكترونات لا تتقبل قوانين الميكانيك الكلاسيكي التـــي تمـــت صـــياغتها من السلوك الملحوظ للأجسام المرئية .

أما نوع الميكانيك الـــذي تخـــضع لـــه الأنظمـــة المايكروســـكوبية فيسمي بميكانيك الكم وإن الأفكار الأساسية لميكانيكـــا الكـــم قـــد وضـــعت على شكل فرضيات **postulates** . أما اختبار مـــصداقية هـــذه الفرضـــيات فكان يستند على درجة التوافق بين القـــيم المحـــسوبة علـــى أساســـها مـــع تلك المحصل عليها عمليًا في المختبر .

وسنتطرق أولاً في هذا الجزء إلى هذه الفرضيات ومن ثـــم ســـنأخذ مثالاً يوضح لنا كيفية تطبيق هذه الفرضيات .

فرضيات ميكانيكا الكم :

الفرضيـــة الأولـــى :

(أ) يمكن وصف أية حالة **state** للنظام بـــصورة كاملـــة بواســـطة دالـــة رياضـــية ψ (تلفـــظ بـــساي **Psi**) تعـــرف بالدالـــة الموجيـــة **Wave function** أو دالـــــة الحالـــــة **State function** وهـــــي دالة لإحداثيات جسيمات النظام وهي أيضًا دالة للزمن .

(ب) تمتلك الدالة ψ خاصية هـــي أن $\psi\psi^*d\tau$ تمثـــل احتماليـــة إيجـــاد الجسيم فـــي حجـــم صـــغير $d\tau$ (أن ψ^* هـــو المـــرادف المعقـــد

complex conjugate للدالة ψ) فمــثلاً لنظــام يحــوي جــسيمين فإنه وفقًا للفقرة (أ) أعلاه تكون دالة الحالة ψ

$$\psi = \psi\ (\ x_1\ , y_1\ , z_1\ ,:\ x_2\ , z_2\ , t\ )$$

حيث x_1 , y_1 , z_1 هي إحداثيات الجسيم الأول و....... إلخ.

وعندما تكون الخصائص الملحوظة غير معتمدة على الــزمن فــإن الدالة التي تصف مثل هذه الحالة تسمي بدالة الموجة غيــر المعتمــدة علــى الزمن (أي أنها دالة للإحداثيات فقط) أمــا الكميــة $\psi^2\ d\tau$ (أو $\psi\psi^*d\tau$) الواردة في الفقرة (ب) فهي تعطينا التفسير الفيزيائي للدالة ψ :

فقد اقترح ماكس بورن **Max Born** في عام **1926** أن $|\psi^2|$ تعطي احتمالية إيجاد جسيم كالإلكترون مثلاً عند مواقع محددة من الفراغ وبــصورة أكثر شمولية استخدم الكمية . $\psi\psi^*$ للتعبير عن الاحتمالية مجيــزين بــذلك الدالة ψ أن يكون لها مرادف معقد .

وحتى نكون أكثر دقة نفتــرض أن احتماليــة إيجــاد الجــسيم فــي حجم صغير $d\tau$ معطاة بــ $\psi\psi^*d\tau$ إن ψ هــي دالــة رياضــية ولكنهــا تــصف نظامًــا فيزيائيًــا لــذا يجــب أن تكــون دالــة مقبولــة فيزيائيًــا وطالمــا أن $\psi\psi^*d\tau$ تمثــل احتماليــة إيجــاد الإلكتــرون فــإن قيــود الدالة المقبولة هي :

أولاً – أن تكون أحادية القيمة (أي تكــون لهــا قيمــة واحــدة عنــد كــل نقطة في الفراغ) .

ثانيًا – يكون مربع الدالة قابلا للتكامل ، أي أن :

$$\int \psi\psi^*d\tau < \infty$$

ثالثًا – إذا كان التكامل $\int |\psi|^2 \, d\tau$ (أو $\int \psi\psi^* d\tau$) مساويًا واحد فإن ψ يقال لها بأنها دالة متناسقة **normalized function** .

الفرضية الثانية :

لكل متغير ديناميكي **dynamic variable** ملحوظ أو كمية فيزيائية ملحوظة في النظام يوجد مؤثر هيرميتي خطي **Linear Hermitian operator** مصاحب له . وإن الخواص الفيزيائية لهذا المتغير الملحوظ يمكن استنباطها من الخواص الرياضية لذلك المؤثر .

ونلاحظ أن الخاصية الهيرميتية هي ضرورية لضمان حصولنا دائمًا على أجوبة حقيقية في حساب الكميات الفيزيائية الملحوظة . وعند هذه المرحلة لا توجد حاجة في الدخول في شرح الهيرميتية .

وسوف نبحث الآن كيف نقرر صيغة أو شكل مؤثر يمثل ملحوظًا معلومًا والجواب على هذا هو اتباع القواعد التالية :

(أ) يكتب التعبير الكلاسيكي للكمية الفيزيائية الملحوظة بدلالة الإحداثيات الديكارتية والعزوم والزمن .

(ب) تجري التبديلات التالية :

أولاً – تترك الإحداثيات والزمن على حالها من دون تغير .

ثانيًا – يبدل العزم P_q (المعبر عنه بالإحداثيات الديكارتية) بواسطة المؤثر التفاضلي : $-ih\left(\frac{\partial}{\partial q}\right)$ (حيث **h** تساوي $\frac{h}{2\pi}$ وإن **h** هو ثابت بلانك) ولنأخذ المثال التالي :

إن الطاقة **E** لنظام ذي جسيم منفرد تساوي مجموع الطاقة الحركية **T** وطاقة الجهد **V** .

$$E = T + V$$

$$= \frac{1}{2} m \left(v_X^2 + v_y^2 + v_Z^2 \right) + V(x,y,z)$$

ولأجل التعبير عن الطاقة (المتغير الديناميكي) بدلالة الضغوط والإحداثيات نستخدم $p_x = mv_x$, $p_y = mv_y$, $p_z = mv_z$ ويصبح عندنا :

$$E = \frac{1}{2m} \left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \right) + V(x,y,z)$$

إن تعبير الطاقة **E** المعطى بدلالة الضغوط والإحداثيات يسمي بهاملتوني النظام أو الدالة الهاملتونية **H** للنظام) .

والآن نأخذ أولاً الطاقة الحركية ثم نطبق القاعدة (ب) المذكورة أعلاه :

$$T = \frac{1}{2m} \left(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \right)$$

$$\underset{-}{\hat{T}} = \frac{1}{2m} \left\{ \left[- i\hbar \left(\frac{\ell}{\ell x} \right) - \right]^2 + \left[- i\hbar \left(\frac{\ell}{\ell y} \right) \right]^2 + \left[- i\hbar \left(\frac{\ell}{\ell Z} \right) \right]^2 \right.$$

$$= - \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\ell^2}{\ell x^2} + \frac{\ell^2}{\ell y^2} + \frac{\ell^2}{\ell Z^2} \right\} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

أما دالة الجهد **V** فهي دالة للإحداثيات فقط ولهذا استنادًا إلى القاعدة (ب) ستبقى على حالها . وبالتالي سنكتب :

$$\hat{E} = \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

أي أن :

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \qquad \dots (47)$$

الفرضية الثالثة :

نفترض أنه عندنا نظام موصوف بدالة ذاتية $\psi_{\hbar}$ **eiqenfunction** .
وعليه فعندما نقيس الكمية الفيزيائية الملحوظة (أو للاختصار نسميها الملحوظ) العائدة للمؤثر **A** فإن القيم الممكنة التي نحصل عليها هي قيم ذاتية **eigenvalnes a_n** للمعادلة التالية :

$$A\psi_n = a_n \ \psi_n \qquad \ldots (48)$$

وهذه الفرضية تعني أنه إذا قسنا الملحوظ **a** فسوف يمكننا الحصول على قيم مضبوطة له فقط عندما يكون النظام في حالة ذاتية **eigen state** لمؤثر مرتبط بالملحوظ **a** .

فمثلاً نأخذ مسألة حساب الطاقات **E** (وهي القيم الذاتية **a_n**) المسموح بها في نظام ذري أو جزيئي موصوف بدالة ذاتية **ψ** لمؤثر الطاقة الكلية (أي المؤثر الهاملتوني **H**) وكما يلي :

حيث في هذه الحالة نعيد كتابة معادلة (**48**) بالشكل التالي :

$$\underline{\hat{H}} \ \psi_n = E_n \psi_n \qquad \ldots (49)$$

والآن نعوض معادلة **(47)** في معادلة **(49)** حيث ينتج لجسيم منفرد الآتي :

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi = 0$$

ويمكن ترتيب هذه المعادلة إلى الصيغة التالية :

$$\frac{h^2}{2m} \nabla^2 \ \psi + (E - V) \psi = 0 \qquad \ldots (50)$$

وهذه المعادلة تسمى بمعادلة شرودنجر اللازمنية (أي غير المعتمدة على الزمن) لنظام ذي جسيم منفرد .

الفرضية الرابعة :

في حالة كون النظام غير موصوف بدالة ذاتية فإن معدل **average** عدد كبير من القياسات الملحوظ (مرتبط بمؤثر **A**) يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :

$$< A >_{average} = \frac{\int \psi_X^* \, A \, \psi_S \, d\tau}{\int \psi_X^* \, \psi_S \, d\tau} \qquad \dots (51)$$

حيث ψ هي الدالة الموجية للنظام (وهي ليست دالة ذاتية) أما $< A >_{av}$ فتدعى بقيمة التوقع **expectation value** أو معدل القيمة **average value** للكمية المرتبطة بالمؤثر $\hat{A}$.

ولنأخذ المثال التالي :

مثـــال (٧) :

بين أن الدالات الموجية $\psi_n = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{s\pi x}{a}$ ليست دالات ذاتية لمؤثر العزم $\hat{P}_X$. ثم احسب معدل القيمة للكمية المرتبطة بالمؤشر $\hat{P}_X$ لجسيم يتحرك على اتجاه × في داخل صندوق (حيث **a** هنا تمثل طول الصندوق) .

الحـــل :

أولاً – نجعل المؤشر $\hat{P}_X$ (وهو يساوي $- i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$) يؤثر في الدالات ψ_n وإن كانت نتيجة هذا التأثير ظهور نفس الدالة ψ_n مضروبة بمقدار ثابت . فإن في مثل هذه الحالة ستكون دالات ذاتية ولكن عدم ظهورها يعني أنها ليست دالات ذاتية ولنرى كالآتي :

$$\hat{P}\,\psi_n = -\,i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)\left[\left(\frac{2}{\partial}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{a}\right]$$

$$= -\,i\hbar\left(\frac{n\pi}{a}\right)\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\cos\frac{n\pi x}{a}$$

وهكذا يتضح أن ψ_n ليست دالات ذاتية للمؤثر $\hat{P}_X$.

ثانيًا – نوجد معدل القيمة باستخدام معادلة **(51)** وكما يلي :

$$<\hat{P}_X>_{av} = \frac{\int_O^a \psi_n\,\hat{P}_X\,\psi_n\,dx}{\int_O^a \psi_n^2\,dx}$$

ونحسب البسط فقط لأن المقام يساوي واحدًا لدالات متناسقة (انظر الفرضية الأولى) :

$$<\hat{P}_X>_{av} = \int_O^a\left[\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\sin\frac{n\pi x}{a}\right]\left[-\,i\hbar\left(\frac{n\pi}{a}\right)\left(\frac{2}{a}\right)^{1/2}\cos\frac{n\pi x}{a}\right]dx$$

$$= -\,i\hbar\left(\frac{2n\pi}{a^2}\right)\int_O^a \sin\frac{n\pi x}{a}\cos\frac{n\pi x}{a}\,dx$$

$$= \left(-\,\frac{2i\hbar\,n\pi}{a^2}\right)\left(\frac{a}{2n\pi}\right)\left[\sin^2\frac{n\pi x}{a}\right]_0^a = 0$$

وهذا يشير إلى أن عددًا كبيرًا في القياسات لـــ $\hat{P}_X$ على أنظمة متماثلة سيعطي معدل قيمة للعزم تساوي صفرًا .

وهناك عدد آخر من الفرضيات ولكننا سنكتفي بالفرضيات الأربع المذكورة أعلاه حيث ستكون كافية من أجل اشتقاق والحصول على خواص العديد من أنظمة ميكانيكا الكم . ومن بين أنظمة ميكانيكا الكم البسيطة هي :

نظام جسيم حر **Free Particle**

وجسيم في صندوق **particle in a box**

والمهتـــز التـــوافقي **Harmonic oscillator** والـــدوار الـــصلب **Rigid Rotator** وذرة الهيدروجين وإلخ . وسوف نتطرق إلـــى تطبيقـــات الفرضيات على بعض من هذه الأنظمة .

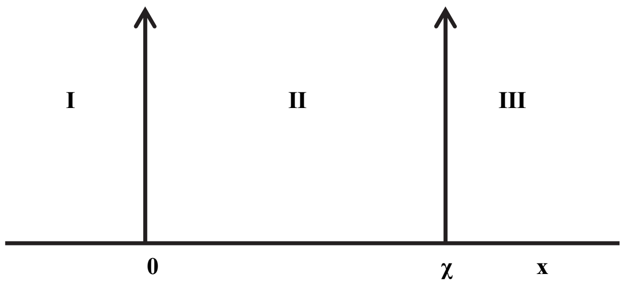
جسيـــم فـــي صنـــدوق :

إن أبسط الأنظمة ذات الأهمية الفيزيائية هو ذلك لجسيم مجبر علـــى الحركة في منطقة محددة من الفراغ وقد أخذنا هذه المنطقة المحـــددة علـــى أساس أنها صندوق متوازي المستطيلات أبعاده الـــثلاث هـــي **c, b, a** . إن تحديد منطقة حركة الجسيم في الفراغ يتم بجعل الطاقة الكامنة خـــارج تلـــك المنطقة تساوي ∞ (ما لانهاية) .

أما الطاقة الجهد ضمن المنطقة المذكورة أعلاه فهـــي ثابتـــة (وقـــد أخذت على أساس أنها تساوي صفرًا عند كل نقطة من مسار الجسيم ما عـــدا النقاط الحدودية أي عند نقاط تلاقي أضلاع الصندوق .

والآن إذا استخدمنا النظام الإحداثي الديكارتي وجعلنا مركزه عند أحد رؤوس الصندوق . عندئذ ستكون المحاور **Z, Y, X** ممتدة على طول أضلاع الصندوق **c, b, a** على التوالي .

ولننظر أولاً في حركة جسيم ذي كتلـــة **m** مجبـــر علـــى الحركـــة في اتجاه واحد . وليكن الاتجاه **x** ومثالاً على هـــذا النظـــام هـــو إلكتـــرون مجبر على حركة في رابطة بين ذرتـــين والـــشكل التـــالي يوضـــح طاقـــة الجهد لمثل هذا النظام .



طاقة الجهد لجسيم في صندوق (وعلي محور واحد)

والآن ندون سلوك طاقة الجهد كالآتي :

تكون $V_{(x)} = 0$ عندما تكون $0 < x < a$.

وتكون $V(x) = \infty$ عندما تكون $x \leq$ أو $x \geq$.

والآن سوف ننظر في الحالات ذات طاقة (هـذه الحـالات تـسمي الحالات المستقرة **stationary state**) ولهذه الحالات يتم إيجـاد الـدالات الموجية ψ وذلك بحل معادلة شرودنجر **(50)** والتي نكتبهـا لهـذا النظـام بالصيغة التالية :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - V)\, \psi = 0 \qquad \dots (52)$$

ولنأخذ أولاً احتمال وجود الجسيم خارج الـصندوق حيـث $V = \infty$ وتصبح المعادلة أعلاه كالآتي :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2} + (E - \infty)\, \psi = 0 \qquad \dots (53)$$

وبما أن **E** هي بوضوح صغيرة جدًا بالمقارنة بـ ∞ لـذا سـتهمل وتأخذ المعادلة أعلاه الشكل التالي :

$$\frac{\hbar^2}{2m} = \frac{d^2\psi}{dx^2}\, \infty\, \psi \qquad \dots (54)$$

وهكذا يتضح بأنه لا توجد دالة (محددة وأحادية القيمـة وبالإمكـان تكامل مربعها) يمكنها أن تناسب معادلة **(54)** وهذا يعني أن $\psi = 0$ خارج الصندوق وبالتالي فإن احتمالية إيجاد الجسيم في تلك المنطقة تساوي صـفرًا $(\psi^2 dx = 0)$. وهذا هو ما نتوقعه .

أما الآن فنأخذ افتراض وجود الجسيم داخل الصندوق حيـث $V = 0$ وهنا تصبح معادلة شرودنجر **(52)** كما يلي :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\,\psi \qquad \ldots (55)$$

ولأجل حل هذه المعادلة . نحتاج إلى دالة معينة عند إجراء التفاصيل لها مرتين ستعطينا مرة الدالة نفسها ولكنها ستكون مـضروبة بكميـة ثابتـة ولنجرب الدالة الثانية :

$$\psi_{(x)} = A \sin \alpha x \qquad \ldots (56)$$

حيث A α هما ثابتان .

وإذا أجرينا تفاضلاً لمعادلة **(56)** مرتين نسبة إلى x فإننا سنحصل على :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\alpha^2 A \sin \alpha x$$

$$= \alpha^2 \psi \quad (\psi = A \sin \alpha x \ \text{حيث إن}) \qquad \ldots (57)$$

وعند مقارنة معادلتي **(55)** و **(57)** فإننا سنرى بأن معادلة **(56)** هي الحل لمعادلة **(55)** عندما يكون :

$$\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \qquad \ldots (58)$$

ولحد الآن لم نضع أية قيود على القيم المسموحة بـ E في المعادلـة الأخيرة ، وعلى أية حال فهناك قيود على الحلول عند حافـات الـصندوق ،

حيث $\psi = 0$ وحسب الفرضية الأولى من أن الدالة يجب أن تكـــون أحاديـــة القيمة وهذا يعني أنه عند $x = a , x = 0$ (أي عند الحافات) يكون :

$$\psi_{(X)} = \psi_{(O)} = 0 \quad \dots (59)$$

$$\psi_{(X)} = \psi_{(a)} = 0 \quad \dots (60)$$

القيد المعطى في معادلة (59) لا يضيف لنا شيئًا جديدًا . ولكن لنـــر ماذا يحدث عندما نستخدم القيد الحدودي في معادلة (60) .

$$\psi_{(a)} = A \sin \alpha a = 0 \quad \dots (61)$$

وهذه المعادلة الأخيرة تكون صحيحة فقط عندما يكون :

$$\alpha a = n\pi \qquad (n = 1,2,3,.... \quad \text{حيث إن}) \quad \dots (62)$$

والآن عند التعويض عن α من معادلة (62) في معادلة (58) ينتج لنا :

$$\frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad \dots (63)$$

وبما أن $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ لذا تصبح المعادلة (63) بالشكل التالي :

$$\frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 mE}{\hbar^2}$$

ومنها نحصل على :

$$E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (n = 1,2,3,...) \quad \dots (64)$$

(يسمى n بعدد الكم **qnantum number**) والمعادلة (64) أعلاه توضح بأن الطاقة ستمتلك فقط قيمًا منفصلة **discrete values** وهكذا ففـــي مسائل ميكانيكا الكم ، يؤدي تطبيق الشروط أو القيود الحدودية على حلـــول معادلة شرودنجر إلى ظهور أعداد الكم .

والتي بدورها تحدد الطاقة لقيم منفصلة . والآن نرجع إلـــى معادلـــة (56) ونعوض فيها عن α من معادلة (62) لنحصل على :

$$\psi = A \sin \frac{n\pi x}{a} \qquad \dots (65)$$

ولنحاول إيجاد الثابت **A** . ومن أجل عمل هذا نستخدم شرط التناسق المعطي في الفرضية الأولى :

وينص هذا الشرط على " أن احتمالية إيجاد الجسيم في مكان ما من الفراغ يساوي واحدًا " . وفي مثالنا هنا يكون هذا الفراغ ممثلاً بإبعاد الصندوق على اعتبار أن الجسيم غير مسموح له أن يكون خارجه . وهكذا نكتب :

$$1 = \int_{o}^{a} |\psi|^2 \, dx = |A|^2 \int_{o}^{a} \sin^2 \frac{n\pi x}{a} \qquad \dots (66)$$

وعند الاستعانة بالعلاقة الجبرية التالية :

$$\sin^2 x = \frac{1}{2} \, (1 - \cos 2x)$$

يمكننا عندئذ تبسيط معادلة **(66)** كالآتي :

$$1 = \frac{|A|^2}{2} \int_{o}^{a} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a} \right)_{o}^{a}$$

$$= \frac{|A|^2}{2} \, (a)$$

وعندئذ سيكون :

$$|A| = \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2} \qquad \dots (67)$$

إن ثابت التناسق **A** يمكن أن يأخذ $\left(\frac{2}{a} \right)^{1/2}$ – أو $+ \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2}$

ولكن الشائع هو تبني الجذر التربيعي الموجب . وهكذا فإن النتائج النهائية لجسيم مجبر على الحركة في اتجاه واحد داخل الصندوق وتحت جهد $V = 0$ هي :

$$E_X = \frac{n_X^2 h^2}{8ma^2} \ (a)$$

$$\psi_{(X)} = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin\frac{n\pi x}{a} \qquad \dots (68)$$

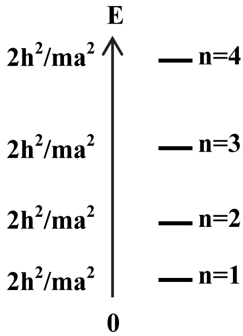
وعند النظر في معادلة الطاقة E_x السابقة يمكننا أن نستنتج أنه كلما زادت قيمة **a** فإن الطاقة الحركية **E** ستقل (لأن طاقة الجهد صفر).

وإذا كانت جميع العوامل الأخرى ثابتة ، فإنه كلما كبرت المنطقة التي يتحرك فيها الإلكترون فإنه سيمتلك طاقة حركية أقل . فإذا كلما زاد التحدد في منطقة حركة الإلكترون (**mor localized**) . فإنه سيمتلك طاقة حركية أكبر .

وكما هو معروف أن انخفاض طاقة نظام زيادة ثباتية أو استقرارية **stability** ذلك النظام . وهكذا فإن الإلكترونات العائدة لمنطقة محددة ستعمل على جعل النظام أقل استقرارية من تلك الإلكترونات في نظام لها حرية الحركة فوق منطقة أكبر (**delocalized**) ومن الأمثلة على النوع الأخير هو حركة الإلكترونات في الجزيئات العضوية الأورمانية .

المقارنة بين صورتي ميكانيكا الكم والميكانيكا الكلاسيكية :

أولاً – فالجسيم وفقًا للصورة الكلاسيكية يمكنه التحرك هنا وهناك في الصندوق وبأي طاقة غير سالبة القيمة ، أي أن **E** كلاسيكيًا تأخذ أي عدد من صفر وصاعدًا أما الطاقة **E** وفقًا لميكانيكا الكم فإنها تقبل فقط القيم المعطاة بالمعادلة **(64)** لاحظ الشكل التالي :



فالطاقة إذن هي مكممة تأخذ قيما محددة منفصلة في ميكانيكا الكم في حين تكون مستمرة في الميكانيكا الكلاسيكية .

ثانيًا – إن أقل طاقة **minimum energy** وفقًا للصورة الكلاسيكية تساوي صفرًا ولكن في ميكانيكا الكم يمتلك الجسيم في الصندوق أقل طاقة تساوي $\frac{h^2}{8ma^2}$ وهي أكبر من صفر وهذه الطاقة تسمى طاقة النقطة صفر (**zero-point energy**) .

كما أن ظهور هذه القيمة هو نتيجة متوقعة من مبدأ اللادقة لهايزنبرج :

فلو افترضنا أن الجسيم يمكنه أن يمتلك طاقة تساوي صفرًا ، وبما أن طاقة الجسيم داخل الصندوق جميعها طاقة حركية فهذا يعني أن سرعته v_x وبالتالي ضغطه $P_x = mv_x$ سوف يساوي صفرًا أيضًا .

ومن هذا يتضح أننا عندنا ضغط محدد بدقة ويساوي صفرًا وبالتالي فإن اللادقة في الضغط ΔP_x سوف تساوي صفرًا . ووفقًا لمبدأ اللادقة المعطى في معادلة **(18)** ستكون اللادقة في الموقع Δx مساوية ∞ .

ولكننا نعرف أن الجسيم هو في مكان ما بين $x = 0$, $x = a$ لذا فإن Δx لا يمكنها أن تتجاوز **a** وعلى هذا الأساس لا يمكن للطاقة أن تساوي صفرًا لجسيم في صندوق .

ولنتأكد من مبدأ اللادقة للحالة المستقرة **ground state** التي لها $n = 1$ وهي أقل حالة طاقية . ولنأخذ $\Delta x = a$. أما طاقة الحالة المستقرة هنا تكون جميعها طاقة حركية (على اعتبار أن طاقة الجهد تساوي صفرا) أي أن :

$$\frac{h^2}{8ma^2} = \frac{1}{2}mv_X^2 = \frac{m^2v_X^2}{2m} = \frac{P_X^2}{2m}$$

ومنها نحصل على :

$$P_X = \pm\frac{h}{2a}$$

وهي تعود إلى حركة الجسيم إلى اليمين أو إلى اليسار .

وعندئذ تعطى اللادقة في الضغط Δp_x كالآتي :

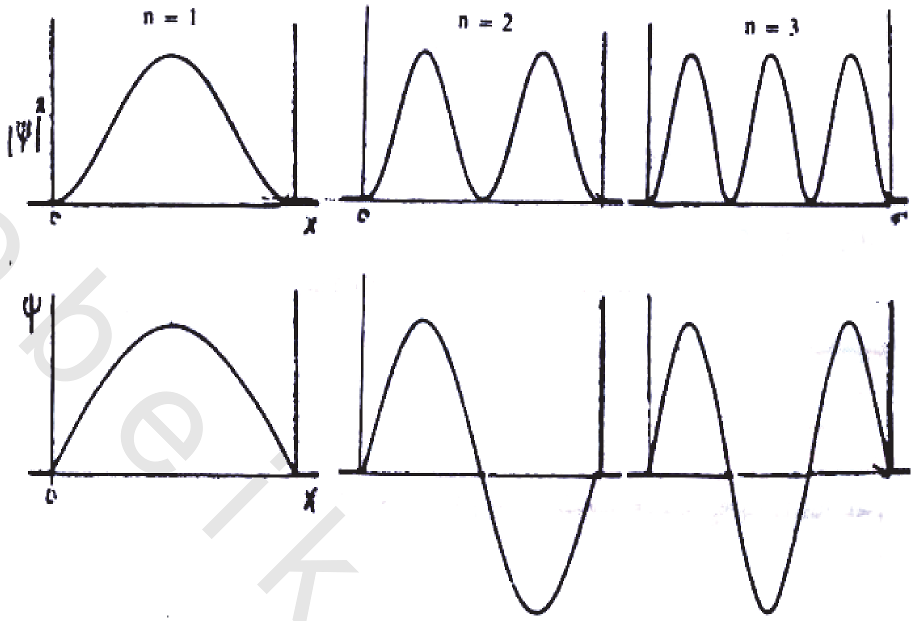
$$\Delta P_X = \frac{h}{2a} - \left(-\frac{h}{2a}\right) = \frac{h}{a}$$

وإن حاصل ضرب اللادقة في الموقع الضغط هو :

$$\Delta_X \Delta_{PX} = a.\frac{h}{a} = h \qquad \dots (69)$$

وهذه المعادلة في توافق مع معادلة مبدأ اللادقة **(18)** .

ثالثًا – إن الشكل التالي يعطي تمثيلاً تخطيطيًا للدالات الموجية ψ وتراكيز الاحتمالية $|\psi^2|$ للحالات المستقرة الثلاث الأولى وهي الحالات التي لها : $(n = 1, 2, 3)$ لجسيم في صندوق ومازلنا نعمل باتجاه واحد :



الدالات الموجبة وتراكيز الاحتمالية لأقل ثلاث حالات مستقرة لجسيم في صندوق

وفقًا للتصور الكلاسيكي تكون جميع المواقع لجسيم في صندوق محتملة بالتساوي أي أن تراكيز الاحتمالية يكون منتظما ومتجانسا على عكس ما يظهره ميكانيكا الكم ، حيث إن تركيز الاحتمالية هو غير منتظم ولكنه يظهر تذبذبات **Oscillations** .

وعند الحد الذي فيه تكون أعداد الكم **n** الواصفة للنظام كبيرة جدًا تقترب التذبذبات في $|\psi^2|$ من بعضها البعض أكثر فأكثر وبالتالي تصبح بدرجة من التقارب يصعب تمييزها أي أننا سنصل إلى نتيجة مماثلة لتلك الكلاسيكية ذات تركيز الاحتمالية المنتظم .

رابعًا – إن النقطة التي عندها تصبح الدالة المجية صفرًا تسمى العقدة **node** وإن عدد العقد يزداد بمقدار **1** لكل زيادة في **n** .

ولقد أبدت وجهة النظر الكلاسيكية دهشة كبيرة حـول وجـود العقـد فـي الدالات :

فمثلاً لحالة n = 2 يصعب إدراك كيف يمكن أن يتواجد الجسيم في النـصف الأيسر من الصندوق أو في نصفه الأيمن .

وما ينبغي ذكره هنا هو التأكيد علـى أن سـلوك المايكروسـكوبية كالإلكترونات لا يمكن تفسيره بدلالة نماذج يمكـن للـشخص تـصورها إن تخيلها وسنكتفي بهذا القدر مـن المقارنـة بـين صـورتي ميكانيكـا الكـم الكلاسيكي . ولنأخذ بعضا من الأمثلة :

مثـــال (٨) :

احسب الطاقة بين أقل مستويين طاقيين (n = 1 , n = 2) الكل مما يلي :

أ- كرة كتلتها 50 g تتحرك على طريق طوله 100 m .

ب- دقيقة ألفـا (أي نـواة الهيليـوم) المتحركـة فـي أنبوبـة المعجـل طولها 10 m .

ج- إلكترون في رابطـة طولهـا $1.5\ A^o$ (1.5×10^{-19} m) وثـم قـارن بين النتائج .

الحـل :

أ- نستخدم معادلة (64) .

$$E_1 = \frac{(1)^2\,(6.626 \times 10^{-34}\ Js)^2}{8(50 \times 10^{-3}\ kg)(100\,m)^2} = 1.097 \times 10^{-70}\ J$$

$$E_2 = 2^2\, E_1 = 4.388 \times 10^{-70}$$

ب- كتلة دقيقة ألفا نحصل عليها من :

$$m = \frac{M}{N} = \frac{4 \times 10^{-3}}{6.023 \times 10^{23}} = 0.66 \times 10^{-26}\ kg$$

والآن نجد E_2 , E_1 بنفس الطريقة في (أ) :

$$E_1 = \frac{(1)^2\,(6.626 \times 10^{-34}\ Js\ )^2}{8(\ 0.66 \times 10^{-26}\ kg\ )(\ 10\,m\,)^2} = 8.26 \times 10^{-44}\ J$$

$$E_2 = 4E_1 = 33.0 \times 10^{-44}\ J$$

ج) $$E_1 = \frac{(1)^2\,(6.626 \times 10^{-34}\ Js\ )^2}{8(\ 9.1 \times 10^{-31}\ kg\ )(\ 1.5 \times 10^{-10}\ \ )^2} = 2.68 \times 10^{-18}\ J$$

$$E_2 = 4E_1 = 10.7 \times 10^{-18}\ J$$

ويتضح مما تقدم أعلاه بأن المسافات الطاقية بين المستويات ذات الأهمية هي فقط المبينة في (ج) . في حين تكون أ و ب صغيرة جدًا .

فإذا حولنا الطاقات من وحدات جول بالجزيء (الناتجة أعلاه) إلى وحدات جول بالمول فإن E_2 , E_1 في (ج) تعطي كالآتي :

$$E_1 = 2.68 \times 10^{-18}\ J\ /\ molecule = (\ 2.68 \times 10^{-18}\ )\ (\ 6.023 \times 10^{23}\ ) =$$
$$= 1.61 \times 10^{6}\ J\ mol^{-1}$$

$$E_2 = 10.7 \times 10^{-18}\ J\ /\ molecule = 6.44 \times 10^{6}\ J\ mol^{-1}$$

وبالمقارنة مع الطاقة الحرارية **RT , Thermal energy** عند درجة حرارة الغرفة (أي إنها $RT = 2.48 \times 10^{3}\ J\ mol^{-1}$) يتبين أن الطاقات التي تخص جسيمات صغيرة محددة لمناطق صغيرة هي التي تكتسب أهمية في القياسات والتشخيص .

مثـــال (٩) :

أوجد الطول الموجي للضوء المنبعث عندما يقفز جسيم (في صندوق وعلى اتجاه واحد) كتلته 1×10^{-27} g من $n = 2$ إلى $n = 1$ علمًا بأن $a = 3A^{o}$.

الحـــل :

إن ربط معادلة (5 – 4) : $E_2 - E_i = h\nu$ بالمعادلة (64) يعطي :

$$h\nu = E_2 - E_1 = \frac{2^2 h^2}{8ma^2} - \frac{1^1 h^2}{8ma^2}$$

ومنها نحصل على :

$$\nu = \frac{3h}{8ma^2}$$

وبما أن $\lambda = \frac{c}{\nu}$ إذن سيكون :

$$\lambda = \frac{8ma^2c}{3\lambda} = \frac{8(1 \times 10^{-27}\ g)(3 \times 10^{-8}\ cm)^2\ (3 \times 1010\ cm^{-1}\ s)}{3(\ 6.626 \times 10^{-27}\ erg.s\ )}$$

$$= 1 \times 10^{-5}\ cm = 1000\ \overset{o}{A}$$

لقد تطرقنا حتى الآن لحركة الجسيم في الصندوق على اتجاه واحد . ولنحاول الآن أخذ هذا النظام على الاتجاهات الثلاث وكما يلي :

إن معادلة شرودنجر لهذا النظام (حيث V داخل الصندوق تساوي صفرا) نكتب بالشكل التالي :

$$-\frac{h^2}{2m}\left(\frac{d^2\psi}{\ell x^2} + \frac{\ell^2\psi}{\ell y^2} + \frac{\ell^2\psi}{\ell Z^2}\right) = E\psi \qquad \dots (70)$$

وهذه معادلة تفاضلية جزيئية بثلاثة متغيرات ولأجل حلها نستخدم طريقة فصل المتغيرات **separation of variables** ولنحاول استخدام البديل التالي :

$$\psi = X(x)Y(y)Z(z) \qquad \dots (71)$$

حيث إن التفاضل الجزئي لهذه المعادلة يعطي :

$$\left.\begin{aligned} \frac{\ell^2\psi}{\ell x^2} &= X^{a}(x)Y(y)Z(z) \\ \frac{\ell^2\psi}{\ell y^2} &= X(x)Y^{a}(y)Z(z) \\ \frac{\ell^2\psi}{\ell z^2} &= X(x)Y(y)Z^{a}(z) \end{aligned}\right\} \qquad \dots (72)$$

(حيث تعني **Xa (x)** المشتقة الثانية أي $\frac{\ell^2\psi}{\ell x^2}$ وهكذا)

وعند تعويض معادلة **(72)** في معادلة **(70)** ومـــن قـــسمة طرفـــي المعادلة الناتجة على **X (x) Y (y) Z (z)** فسنحصل على :

$$\frac{1}{X}\ \frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y}\ \frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{Z}\ \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{2mE}{h^2} = 0 \qquad \dots (73)$$

وهذه هي متطابقة تكـــون صـــحيحة لجميـــع قـــيم **z, y, x** ويمكـــن فصلها إلى ثلاث :

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{X}\ \frac{d^2X}{dx^2} + \frac{2mE_X}{\hbar^2} &= 0 \\ \frac{1}{Y}\ \frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{2mE_y}{\hbar^2} &= 0 \\ \frac{1}{Z}\ \frac{d^2Z}{dz^2} + \frac{2mE_Z}{\hbar^2} &= 0 \end{aligned}\right\} \qquad \dots (74)$$

وكما هو واضح من أعلاه . إننا من أجل تحقيق المتطابقة فقد حللنـــا الحد الثابت $\frac{2mE}{\hbar^2}$ وذلك بكتابة **E** بالشكل التالي :

$$E = E_x + E_y + E_z \qquad \dots (75)$$

وإن كــل معادلـــة فـــي **(74)** هـــي نفـــس معادلـــة شـــرودنكر انظر معادلة **(55)** لجسيم في صندوق وعلى اتجــاه واحــد . وعلــى هــذا الأساس يمكننا أن نكتب :

$$X(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{1/2} \sin \frac{n_X \pi x}{a}, \ E_X = \frac{n_X^2 h^2}{8ma^2} \qquad \dots (76)$$

$$Y(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{1/2} \sin \frac{n_y \pi y}{b}, \ E_y = \frac{n_y^2 h^2}{8mb^2} \qquad \dots (77)$$

$$Z(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{1/2} \sin \frac{n_Z \pi z}{c}, \ E_Z = \frac{n_Z^2 h^2}{8mc^2} \qquad \dots (78)$$

وبالتالي فإن :

$$\psi = X(x)\,Y(y)\,Z(z)$$

$$= \left(\frac{8}{abc}\right)^{1/2} \sin \frac{n_X \pi x}{a}, \sin = \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_Z \pi z}{c} \qquad \dots (79)$$

$$E = E_x + E_y + E_z$$

$$= \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_X^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_Z^2}{c^2}\right) \qquad \dots (80)$$

وعندما تكون حافات الصندوق متساوية الأطوال أي أن : $a = b = c$ فمعادلتي **(79) , (80)** تكتب كالتالي :

$$\psi = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin \frac{n_X \pi x}{a}, \sin = \frac{n_y \pi y}{b} \sin \frac{n_Z \pi z}{c} \qquad \dots (81)$$

$$E = \frac{h^2}{8ma^2}, (n_X^2 + n_y^2 + n_Z^2) \qquad \dots (82)$$

إن أعداد الكم n_z , n_y , n_x تتغير بــصورة مــستقلة عــن بعــضها البعض وإن الحالة للجــسيم فــي الــصندوق يــتم تحديــدها بإعطـــاء قـــيم لـــ n_z , n_y , n_x .

فمـــثلاً لأقـــل حالـــة طاقيـــة (طاقـــة النقطـــة صـــفر حيـــث يكـــون $n_x = n_y = n_z = 1$) لجـــسيم فـــي صـــندوق حافاتـــه متـــساوية الأطوال ، تصبح المعادلة **(82)** كالآتي :

$$E_{(1.1.1)} = \frac{3h^2}{8ma^2} \qquad \dots (83)$$

وهكذا فإن أقل حالة طاقية $\psi(1,1,1)$ تمتلك طاقة تـساوي $\frac{3h^2}{3ma^2}$

أما الحالات $\psi(2,1,1)$ و $\psi(1,2,1)$ و $\psi(1,1,2)$ فكل منهـا تمتلـك طاقة تساوي $\frac{3}{4}\frac{h^2}{ma^2}$ وبالرغم من كون هذه الحـالات **states** لهـا نفـس الطاقة إلا أنها حالات مختلفة .

حيث مع $n_x = 2, n_y = 1 , n_z = 1$ نحـصل علـى دالـة موجيـة تختلف عن تلك التي تمتلك . $n_x = 1 , n_y = 2 , n_z = 1$

وعند النظر فـي الـشكل الـسابق نـرى أن الحالـة $\psi(2,1,1)$ تمتلك كثافة احتمالية لإيجاد جسيم مساوية إلى صـفر عنـد $x = \frac{a}{2}$ ولكننـا نرى عند هذه المنطقة أقصى احتمالية بالنسبة للحالة $\psi(1,2,1)$.

إن التعبيـرين حالـة **state** ومـستوى طـاقي **energy level** لهـا معنيين مختلفين في ميكانيكا الكم . فالحالة المستقرة تحـدد بواسـطة الدالـة الموجية ψ . وإن كل دالة موجية ψ مختلفة تمثل حالة مختلفة أما المستوى الطاقي فيحدد بواسطة قيمة الطاقة . وإن كل قيمـة طاقـة مختلفـة تمثـل مستوى طاقي مختلف .

فالحـالات الـثلاث $\psi(2,1,1)$ و $\psi(1,2,1)$ و $\psi(1,1,2)$. لجسيم في صندوق جميعها تعود إلى نفس المستوى الطاقي $\frac{3h^2}{4ma^2}$.

ويقال عن المستوى الطاقي الذي يعود لأكثر من حالة بأنه منحـــل أو قابل للانحلال **degenerate** وإن عدد الحـــالات المختلفـــة العائـــدة لـــنفس المستوى يمثل درجة الانحلال لذلك المستوى الطاقي . وفي حالتنا هذه فـــإن المستوى $\frac{3h^2}{4ma^2}$ هو ثلاثي الانحلال .

إن الانحلال في مسألة جسيم في صـــندوق يظهـــر عنـــدما نأخـــذ أبعاد الصندوق على أساس أنها متـــساوية . وعـــادة ينـــشأ الانحـــلال مـــن التماثل **symmetry** للنظام .

ولابد أن نشيرإلى أن معالجتنا لموضوع جسيم فـــي صـــندوق كـــان الهدف منها هو إعطاء صورة توضيحية لبعض الفكر الأساسية لميكانيكا الكم.