الميكانيك الكمي بثلاثة ابعاد

سنحاول في هذا الفصل تعميم معادلة شرودنجر التي درسناها في مقر ف 301 من البعد الواحد الى الابعاد الثلاثه (x, y, z) وسنهتم بالابعاد الكرويه (r, ϑ, φ)

لنبدأ بمعادلة شرودنجر

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathrm{H}\, \psi \qquad (1)$$

هنا H يمثل الهاملتونين (مجموع الطاقة الحركية والطاقة الكامنة) و ψ هي الدالة الموجيه التي تصف الجسيم المتحرك.

$$H = \frac{1}{2} m\, v^2 + U = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + U$$

عرفنا سابقا مركبات الزخم بشكل مؤثرات كالتالي

$$p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \quad , p_y = -\, i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \quad , p_z = -\, i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

واجمالا يمكن التعبير عن مؤثر الزخم الكلي بالعلاقة

$$\vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla}$$

وعليه تصبح معادلة شرودنجر بالابعاد الثلاثة كالتالي:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + U\psi \qquad (2)$$

أذ ان ∇^2 يمثل مؤثر لابلاس في المحاور الديكارتية

أذ ان ψ و U دوال للموقع والزمن ويمكن كتابة الاحداثي الكروي r كمتجه بدلالة الاحداثيات الديكارتية $\vec{r} = (x, y, z)$.

أحتمالية ايجاد الجسيم في وحدة حجم $d^3 r = dxdydz$ هي $|\psi(r,t)|^2 d^3 r$

حالة المعايرة (التقويم كما يحلو للبعض تسميتها) هي $\int |\psi(r,t)|^2 d^3r = 1$

وهذه تعني ان الجسيم موجود ضمن المدى المحدد مئة بالمئة.

اذا كانت U لا تعتمد على الزمن فانه يمكننا تعريف الحالة المستقرة (ground state) تماما كما في حالة البعد الواحد اي حاصل ضرب دالتين احداهما تعتمد على الموقع والاخرى تعتمد على الزمن :

$$\psi_n(r,t) = \psi_n(r)\exp(-iE_n)\mathrm{t}/\hbar \qquad \text{................ (3)}$$

أذ ان الدوال $\psi_n(r)$ تحقق معادلة شرودنجر في ثلاثة ابعاد وغير المعتمدة على الزمن:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + U\psi = E\psi \qquad \text{.......... (4)}$$

بالمقارنه مع حل معادلة شرودنجر ذات البعد الواحد يكون حل المعادلة (4) ذات الابعاد الثلاثة كالتالي:

$$\psi(r,t) = \sum_n C_n\psi_n(r)\exp(-iE_nt/\ \hbar \qquad \text{....... (5)}$$

الثوابت C_n يمكن الحصول عليها كالسابق من الدالة الموجية عند الزمن $t = 0$ ، اما اذا كان الطيف مستمرا فان عملية الجمع تتحول الى تكامل.

فصل المتغيرات في المحاور الكروية

في كثير من المسائل المهمة يكون الجهد (الطاقة)، U متماثل كرويا اي انه يعتمد فقط على المسافة r من نقطة الاصل وعليه يكون من المناسب استخدام المحاور الكروية في هذه الحالة

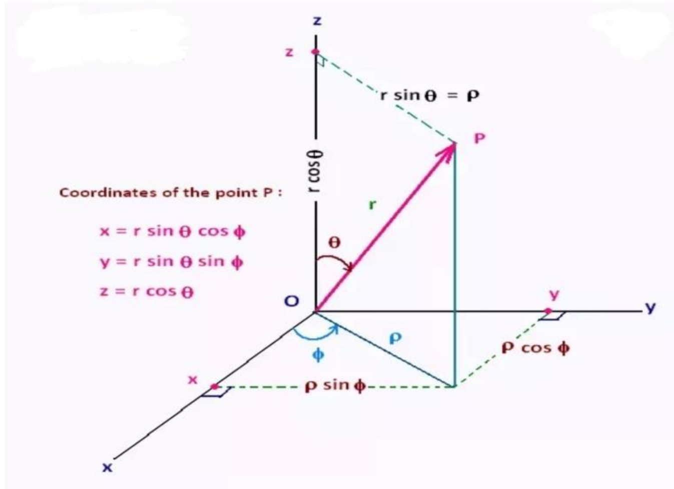
من الشكل (1-1) يمكننا ملاحظة العلاقات التالية

$$x = r sin(\vartheta)\cos(\varphi)$$

$$y = r sin(\vartheta)\sin(\varphi)$$

$$z = r cos(\vartheta)$$

$$\rho = r sin(\vartheta)$$



الشكل (1-1): يمثل العلاقة بين المحاور الديكارتية والمحاور الكروية

نبحث عن حلول يمكن فصلها الى حاصل ضرب دالتين يعتمد احدها على المتغير r والاخر يعتمد على الزاويتين ϑ و φ .

$$\psi(r,\vartheta,\varphi) = R(r)Y(\vartheta,\varphi) \qquad (6)$$

من المعروف ان ∇^2 في المحاور الكروية له الصيغة التالية:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{r^2 sin^2(\vartheta)}\left(\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right) \quad ..... (7)$$

نعوض العلاقتين (6) و(7) في معادلة شرودنجر (العلاقة (4)) ثم نضرب طرفي المعادلة في $\left(-\frac{2mr^2}{\hbar^2 RY}\right)$ نحصل على:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}(U-E) + \frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{sin^2(\vartheta)}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\} = 0$$

هذه المعادلة تحتوي على جزئين الاول يتغير مع المسافة r والثاني مع الزوايا φ,ϑ ولكي تصح العلاقة يجب ان يساوي كل جزء منها مقدار ثابت لذلك نستطيع فصل هذه المعادلة الى معادلتين بواسطة الثابت المقترح وليكن C الذي سنسميه ثابت التفريق ومن خلال ما نعرفه عن هذا الثابت وعلاقته بالزخم الزاوي للجسيم المتحرك سنفترض ان قيمته تساوي $C = l(l+1)$ وايضا لانه مقدار ثابت يمكن وضع اي صيغه له حسب رغبتنا وعليه نحصل على:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{2mr^2}{\hbar^2}(U-E)=C=l(l+1) \qquad (8)$$

$$\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{sin^2(\vartheta)}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\}=-C=-l(l+1) \qquad (9)$$

المعادلة (8) تمثل الجزء القطري من معادلة شرودنجر والمعادلة (9) تمثل الجزء الزاوي منها

نلاحظ من المعادلة (9) انها لا تعتمد على الجهد (الطاقة U) لذلك فالحل لها، $Y(\vartheta,\varphi)$ ، يكون حلا عاما لكل المسائل المتماثله كرويا لذلك سنبدأ بها اولا اما المعادله (8) فحلها يتطلب معرفة دالة الجهد (الطاقة $U(r)$) وهذه تكون خاصة لكل نظام كمي لوحده كان يكون ذرة او جزيئة او اي شيء اخر.

<u>المعادلة الزاوية Angular equation</u>

$$\frac{1}{Y}\left\{\frac{1}{\sin(\vartheta)}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin(\vartheta)^2}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right\}=-l(l+1)$$

نعيد كتابتها بالشكل التالي

$$\sin(\vartheta)\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}=-l(l+1)\ \sin(\vartheta)^2\,Y \qquad (10)$$

هنا ايضا يمكننا فصل المتغيرين φ,ϑ وكتابة الدالة $Y(\vartheta,\varphi)$ كالتالي

$$Y(\vartheta,\varphi)=\theta(\vartheta)\emptyset(\varphi) \qquad (11)$$

نعوض العلاقة (11) في المعادلة (10) ونقسم على $\theta(\vartheta)\emptyset(\varphi)$ نحصل على العلاقة التاليه والتي تحتوي على جزئين منفصلين يعتمد كل منهما على متغير لوحده ومجموع الجزئين يساوي صفر

$$\frac{1}{\theta(\vartheta)}\left\{\sin(\vartheta)\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{d\theta(\vartheta)}{d\vartheta}\right)\right\}+l(l+1)sin^2(\vartheta)+\frac{1}{\emptyset(\varphi)}\frac{d^2\emptyset(\varphi)}{d\varphi^2}=0$$

سنفصل المتغيرات في هذه المعادلة بوضع ثابت m^2 (ليس بالضروره ان يكون m^2 ويمكن اخذ اي ثابت اخر) ويسمى هذا الثابت بثابت التفريق ايضا.

$$\frac{1}{\theta(\vartheta)}\left\{\sin(\vartheta)\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{d\theta(\vartheta)}{d\vartheta}\right)\right\}+l(l+1)sin^2(\vartheta)=m^2 \qquad (12)$$

$$\frac{1}{\emptyset(\varphi)}\frac{d^2\emptyset(\varphi)}{d\varphi^2}=-m^2 \qquad (13)$$

حل المعادلة (13) معروف وسهل ولذلك سنبدأ بها

$$\frac{d^2\emptyset(\varphi)}{d\varphi^2} = -m^2\emptyset(\varphi)$$

$$\emptyset(\varphi) = e^{im\varphi} \quad \text{or} \quad \emptyset(\varphi) = e^{-im\varphi}$$

سنجعل m اما موجبه او سالبه لذلك سيكون الحل كالتالي

$$\emptyset(\varphi) = e^{im\varphi} \qquad (14)$$

الحل هنا يجب ان يكون $\emptyset(\varphi + 2\pi) = \emptyset(\varphi)$ لان φ و $(\varphi + 2\pi)$ هي لنفس النقطة في الفضاء

$$e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi}$$

$$e^{im\varphi}e^{2im\pi} = e^{im\varphi}$$

وهنا يتوجب القول ان $e^{2im\pi} = 1$ او $\cos(2m\pi) + isin(2m\pi) = 1$ وهذا يتحقق عندما تكون m عدد صحيح لذلك

$$\emptyset(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad m = 0, \pm1, \pm2, \dots\dots\dots$$

اما الجزء الخاص بمعادلة θ وهي

$$\frac{1}{\theta(\vartheta)}\left\{\sin(\vartheta)\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{d\theta(\vartheta)}{d\vartheta}\right)\right\} + l(l+1)sin^2(\vartheta) = m^2$$

او بصيغة اخرى

$$\sin(\vartheta)\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin(\vartheta)\frac{d\theta(\vartheta)}{d\vartheta}\right) + [l(l+1)sin^2(\vartheta) - m^2]\theta(\vartheta) = 0$$

هذه معادلة معروفة في الرياضيات والحل لها عبارة عن متعدد حدود يسمى متعدد حدود ليجندر لذلك سنكتب حلها مباشرة دون الخوض في التفاصيل والحل هو

$$\theta(\vartheta) = AP_l^m(\cos(\vartheta) \qquad (15)$$

أذ ان $P_l^m(\cos(\vartheta))$ متعدد مرتبط بدالة ليجندروان l عدد صحيح موجب لنفرض ان $\cos(\vartheta) = x$ عليه يكون متعدد الحدود هو

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}(\frac{d}{dx})^{|m|}P_l(x)$$

وان $P_l(x)$ هو متعدد حدود ليجندر من الرتبة l وان $P_l(x)$ يعرف بصيغة رودريكس Rodrigues formula كالتالي :

$$P_l(x) \equiv \frac{1}{2^l l!}\left(\frac{d}{dx}\right)^l (x^2-1)^l$$

لنأخذ بعض الدوال الاولى لنرى كيف تعمل هذه الصيغة

$l=0$	$P_0(x)$=1
$l=1$	$P_1(x) = \frac{1}{2*1}\frac{d}{dx}(x^2-1) = \frac{1}{2}(2x) = x$
$l=2$	$P_l(x) = \frac{1}{2^2*2}(\frac{d}{dx})^2(x^2-1)^2 = \frac{1}{8}\frac{d}{dx}\{2(x^2-1)*2x\}$ $= \frac{1}{2}\frac{d}{dx}(x^3-x) = \frac{1}{2}(3x^2-1)$

والان سنرى دالة ليجندر المرتبطه (المرافقه)

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}}(\frac{d}{dx})^{|m|}P_l(x) \quad , x = \cos(\vartheta)$$

$l=0\ , m=0 \qquad P_0^0(x) = 1$

$l=0, \quad m=\pm1 \qquad P_0^{\pm1} = P_0^1 = (1-x^2)^{\frac{1}{2}}\frac{d}{dx}P_0(x) = 0$

وهذه ميزه عامه وهي اذا كانت $|m| > l$ فان كل قيم $P_l^m(x)$ مساوية للصفر

l	m	$P_l(x)$	$P_l^m(x)$
0	0	1	1
1	0 $+1$ -1 ± 2	x x x x	$x = \cos(\vartheta)$ $\sqrt{1-\cos(\vartheta)^2} = \sin(\vartheta)$ $\sin(\vartheta)$ 0

الخلاصة:

$$\theta(\vartheta) = AP_l^m(\cos(\vartheta))$$
$$l = 0, 1, 2, \ldots.$$
$$|m| < l$$

لكل قيمة من l هناك $2l+1$ قيمة ممكنة لقيم m

$$m = -l, -l+1, \ldots\ldots, -1, 0, 1, 2, \ldots.., l$$

مازلنا نحتاج ان نجد قيمة A من حالة المعايرة (التقويم) ، في نظام المحاور الكرويه فان وحدة الحجم هي

$$d^3r = r^2 \sin(\vartheta)\, d\vartheta d\varphi dr$$

والمعايرة تاخذ الشكل التالي

$$\int |\psi(r,t)|^2 d^3r = \int |\psi(r,t)|^2\, r^2 \sin(\vartheta)\, d\vartheta d\varphi dr$$

$$= \int |R(r)|^2 r^2 dr \int |Y(\vartheta,\varphi)|^2 \sin(\vartheta)\, d\vartheta d\varphi$$

والعلاقة الاخيرة مناسبة لاجراء التكامل على المتغيرات بصورة منفصله كالتالي

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 dr = 1 \qquad (16)$$

وهي حالة المعايرة للجزء القطري من حل معادلة شرودنجر

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}|Y(\vartheta,\varphi)|^2\sin(\vartheta)\,d\vartheta d\varphi = 1 \qquad (17)$$

وهي حالة المعايرة للجزء الزاوي من حل معادلة شرودنجر ويمكن ملاحظة ان

$$0 \le \varphi \le 2\pi$$

$$0 \le \vartheta \le \pi$$

يسمى الجزء الزاوي المعاير من الدالة الموجيه بالتوافقيات الكرويه

$$Y_l^m(\vartheta,\varphi) = \epsilon\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\ \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}}\ e^{im\varphi}P_l^m(\cos(\vartheta)) \qquad (18)$$

أذ ان

$$\epsilon = \begin{cases}(-1)^m & m \ge 0\\ 1 & m \le 0\end{cases}$$

اما علاقة التعامد والمعايرة (orthonormal) فهي:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}[Y_l^m(\vartheta,\varphi]^*\left[Y_{l'}^{m'}(\vartheta,\varphi)\right]\sin(\vartheta)\,d\vartheta d\varphi = \delta_{ll'}\delta_{mm'} \qquad (19)$$