كم 1

Introduction & Principles

اعداد الدكتور غالب ادريس عطية

- استناداً لما تقدم من دراسة الخواص الكتلية للمادة في الكيمياء الحركية وتغيرات الطور...الخ
- فألان يمكن أن ندرس خواص الذرات والجزيئات كُلٍ على حده من خلال نظرة ميكانيك الكم. فأنه بإمكاننا دراسة حرًكة الأجسام المتحركة في مسارات معينة ضمن قوى مؤثرة فيها وكذلك يمكن التأثير عليها ويمكن جعل الحركة تصل الى حالة السكون وكذلك يمكن وصف حالة الطاقة لها في اي لحظة.
- إن القوانين المستخدمة في هذه الحالة هي قوانين نيوتن أو ما تدعي بالميكانيك التقليدي. وكانت تلك القوانين تستخدم خلال بداية القرن الماضي. إلا إن تراكم النتائج المختبرية أظهرت فشل تلك القوانين عند تطبيقها على الجسيمات الصغيرة جداً كالذرات. إلا إن هذه المفاهيم بقيت مستخدمة حتى **1926** إلى أن تم اكتشاف ما يدعى بميكانيك الكم.

I. الميكانيك التقليدي : بعض الأفكار الأساسية:

Classical mechanics: some central ideas

- إن طريقة وصف الميكانيك التقليدي لأي نظام يمكن إيجادها بمعادلتين:
- * إحدى المعادلات تعبّر عن الطاقة الكلية للجسيمة بشروط طاقتها الحركيّة

1. Kinetic Energy α 1/2 mv^2

υ تمثل سرعتها في تلك اللحظة الزمنية و m كتلتها

* والأخرى طاقة الجهد

2. potential Energy (V)

عند ذلك الموقع للجسيمة:

$E_{total} = \frac{1}{2} m \upsilon^2 + V$; x and υ are functions of t.

حيث ان x و υ هما دالتان للزمن.

- فأنه يمكن تمثيل التعبير أعلاه (وبشروط الزخم الخطي؛ إذ أن $p = m\upsilon$) كما يلي:
- $E_{total} = p^2/2m + V$ .... (1)
- إن هذه المعادلة يمكن أن تستخدم بعدة طرق؛ فمثلاً بما إن :

$$p = m\,(\,dx/dt\,)$$

- ونشير هنا: إن المسارات التي ستسلكها الجسيمة بالإمكان استنتاجها بالضبط إذا عرفنا موقعها و زخمها .
- وهي معادلة تفاضلية لـ (x) كدالة للزمن (t) وحلها يعطي الموقع (والزخم) للجسيمة ؛ كدالتان للزمن.
- وكتعبير رياضي فأننا ندعوهما $x(t)$ و $p(t)$ بمسار الجسيمة.
- هنا فأن المسارات التي ستسلكها الجسيمة , يصبح بالإمكان استنتاجها بالضبط إذا عرفنا موقعها و زخمها.

- *وان ابسط مثال لهذه الطريقة هي حالة الهيئة الموحدة والجهد الثابت لحل المعادلة, وعليه فأن الجهد (V) يكون مستقل عن الإزاحة (x) والزمن (t).
- ثم من جعل الجهد V مساويا إلى الصفر لغرض التبسيط ,
- **فالمعادلة تصبح:**

$$E= p^2/2m \qquad \text{or} \quad (2E/m)^2 = dx/dt$$

فسيكون الحل هو :

$$x(t) = x(0) + (2E/m)^{½} t$$

فالطاقة المستمرة E يمكن التعبير عنها بشروط الزخم الابتدائي $p(0)$ وعليه فأن المسار سيكون:

$$x(t)=x(0) + p(0)t/m \;\; ; \;\; p(t) = p(0) \qquad ....(2)$$

وهنا ، وبمعرفة الموقع الابتدائي والزخم فأنه يمكن تحديد المواقع والزخوم الأخرى المتوقعة للجسيمة.

- *والمعادلة الأساسية الثانية في الميكانيك التقليدي هي قانون نيوتن الثاني في الحركة:

$$\dot{p} = F \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

- حيث إن $\dot{p} = (\frac{dp}{dt})$ وتمثل معدل التغيّر في الزخم والذي يتناسب طردياً مع التعجيل ($p=m(d^2x/dt^2$
- و *F* تمثل القوة المؤثرة على الجسيمة.

ونفس الشئ إذا عرفنا القوة المؤثرة في موقع وبأي زمن فانه يمكن حل تلك المعادلة ومن ثم ايجاد المسار .

- فلنتصور لدينا جسيمة متعرضة لقوة ثابتة F ولزمن τ وقد سمح لها بالحركة بحرية تامة فأن معادلة نيوتن ستصبح: $$\frac{dp}{dt} = F$$
- وتكون القوة F ثابتة للأزمنة بين (t=0 و t=τ).
- اذن التغير في الزخم يساوي صفراً، إي إن: $\frac{dp}{dt} = 0$ فالمعادلة الاولى سيكون حلها هو:

$$p(t) = p(0) + Ft$$

- هذا عندما تكون t محددة بين الفترتين ($0 \le t \le \tau$) فسيكون الزخم للجسيمة في نهاية البرهة الزمنية (τ):

$$p(\tau) = p(0) + F\tau$$

- فالمعادلة الثانية يكون الحل لها هو (p = constant) ومن ثم فان خلال جميع البُرَهْ الزمنية ما بعد (t=τ) يكون الزخم لها هو $p(\tau)$ كما في أعلاه

- *ولتبسيط الآمر أعلاه، لنفترض أن تكون الجسيمة مبدئياً ساكنة، وعليه فنجعل الزخم الابتدائي يساوي صفر، أي إن ($p(0)=0$) فأن الطاقة الحركية ستكون ($p^2/2m$) وعليه فستكون قيمتها هي ($F^2\tau^2/2m$) في جميع الأزمنة اللاحقة بعد حالات تأثير القوة.

وعليه فأن الطاقة الكلية للجسيمة المعجلة قد ازدادت الى القيمة ($F^2\tau^2/2m$) بواسطة تلك القوة المؤثرة.

أي انّ: $E_{Kinetic} = (p^2/2m) = (F^2\tau^2/2m)$

وطالما F و τ ممكن أن يأخذا أي قيمة، فان طاقة الجسيمة ممكن أن تأخذ أي قيمة أيضا.

- وبنفس الأسلوب يمكن اخذ أنظمة أكثر تعقيداً، فمثلاً يمكن حسب كمية الطاقة المعطاة لجسم يدور.

- **فمثلاً يمكن حسب كمية الطاقة المعطاة لجسم يدور**

- **فالزخم الزاوي (angular momentum) يرمز له بـ *J* وهو يرتبط بـ السرعة الزاوية ω بالقانون التالي :**

$$J = I\omega$$

. حيث إن I يمثل عزم القصور الذاتي moment of inertia (*I*)

- **وعلينا أن نتذكر دائماً استخدام *مبدأ التشابه* لـكل من *J* مع *p* ؛ و *v* مع ω ؛ و *m* مع *I***

- **في الحالات الانتقالية و الدورانيّة لغرض افتراض المعادلات لها بطريقة سهلة وسريعة.**

- ولغرض تعجيل الدوران، فسيكون من الضروري تسليط عزم تدويري (torque) قوة برم أو دوران (Twisting force) ويرمز لها بـ T)، فمعادلة نيوتن ستكون اذن:

- قوة البرم ← $J = T$ → الزخم الزاوي

فإذا كان العزم المسلط هو T خلال زمن قدره (τ) فان طاقة الدوران للجسم تزداد بمقدار $T^2\tau^2/2I$)وهذا يعني إن أي عزم عشوائي (مسلط او محدد) خلال برهة زمنية (τ) بأمكانه ان يثير الدوران إلى قيمة جديدة عشوائية أو محددة من الطاقة.

- فالمثال الأخير متمثل في المهتز التوافقي. والحركة التوافقية ممكن أن تحدث عندما تعاني الجسيمة قوة إرجاع وبقوة تتناسب خطياً مع الإزاحة وعليه فأن

$$F = -k\,x$$

- حيث ان k هو ثابت القوة، فالنابض الحلزوني القوي يملك ثابت قوة كبير مثلا، والعلامة السالبة لـ F هي إشارة إلى إن القوة تتجه عكس الإزاحة :
- عندما (x) موجبة (الإزاحة نحو اليمين)، والقوة عندما تكون سالبة فهذا يعني إنها تدفع نحو اليسار وبالعكس فمعادلة نيوتن يمكن أن تكتب بالصورة التالية:

$$m\,(d^2x/dt^2) = -k\,x$$

وحلها:

$$x(t)=A \sin\omega t \qquad \text{............(4)}$$

- حيث إن ω هنا تعطى بالعلاقة التالية:

$$\omega=(k/m)^{1/2}$$

- فالزخم يكون ($m\dot{x}$) وعليه فأن :

$$p(t) = m\,\omega\,A \cos \omega t \text{ .... (5)}$$

وخصائص هذه الحركة مألوفة : فأن موقع الجسيمة يتغيّر توافقياً كـ ($\sin \omega t$) مع التردد $\nu= \omega/2\pi$ ويكون الزخم نهائي عندما تكون الإزاحة هي أقصى قيمة أي عند $x = A$ وهنا A تمثل السعة (amplitude) للحركة. ويكون (الزخم) بأعظم قيمة عندما تكون الإزاحة بقيمتها الصغرى أي عندما ($x=0$) فالطاقة الكلية ستكون ($\frac{1}{2}kA^2$)

- * الطاقة الكلية هي مجموع الطاقة الحركية وطاقة الجهد؛ وطاقة الجهد هنا ترتبط بالقوة بالعلاقة التالية:

$$F= - dV/dx$$

وبما ان في هذه الحالة ان $F = -k x$ فأن الجهد(V) سيعطى بالعلاقة:

$$V=½kx^2$$

فاذا كانت $V= 0$ عند $x = 0$ فان الطاقة الكلية ستصبح:

$$E_{Total} = p^2/2m + V= p^2/2m +½kx^2 = ½ kA^2$$

وبالتعويض في المعادلة 4 و 5 واستخدام العلاقة المثلثية التالية :

$$\text{Sin}\,\theta + \cos\theta = 1$$

- سنحصل على ان الطاقة الكلية (E_{Total}) :

$$E_{Total} = ½ kA^2$$

وهنا نستنتج ان الطاقة للجسيمة المتذبذبة يمكن رفعها إلى أي قيمة نريد و ذلك باستخدام نبضات مسيطر عليها تضربها او تزيحها إلى أي سعة ممكنة ، ولتكن A.

ومن الضروري أن ننتبه إن التردد للحركة يعتمد فقط على تركيب وهيئة المتذبذب، (والذي يُمَثَّل بـ k وm) ويكون مستقل عن الطاقة. فالسعة تسيطر أو تحدد الطاقة عبر المعادلة $E_{Total} = ½ kA^2$ وهذه تكون مستقلة عن التردد.

- فالدروس التي استنتجناها من هذه الأمثلة بأن الفيزياء التقليدية

1. تستطيع تحديد المسارات والمواقع.
2. تسمح بأنماط الحركة الانتقالية والدورانية والاهتزازية بأن تُرفع لأي قيمة من الطاقة وذلك بتسليط و السيطرة على القوى أو العزوم او النبضات المؤثرة على الأجسام.

والخلاصات أعلاه هي مستقاة من الممارسات اليومية.

إلا إن تلك القوانين لا يمكن تطبيقها على الذرّات المفردة وان التجارب العالية الدقة، أظهرت إن قوانين الميكانيك التقليدي قد فشلت عندما نتعامل بمقادير أو كميات صغيرة جداً في نقل الطاقة.

وكلا الخلاصتان تم الاستعاضة عنهما بالميكانيك الكمي.

فالمعادلة (2) (المعادلة التي تخص الزخم) تصبح غير ممكنة، إذ انه لا يمكن تحديد (x) و (p) بنفس الوقت وهذه هي فرضية استحالة تحديد الموقع أو المسار.

والمعادلة (3) فشلت، بأنها تصبح غير قابلة للتطبيق أيضا، إذ لا يمكن نقل الطاقة بقيم أو مقادير عشوائية. وعليه فأن قيم الميكانيك التقليدي في الحقيقة تكون تقريبية لسلوك الجسيمات الكبيرة.

والتخمينات تفشل في حالة الكتل الصغيرة و كذلك لقيم صغيرة من عزوم الزخم الزاوية، أو انتقالات الطاقة ذات القيم الصغيرة.

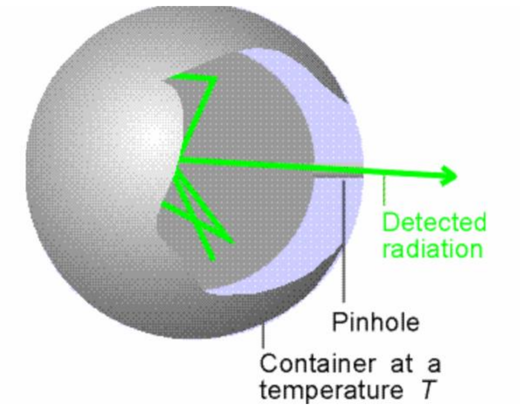
كم a2
فشل الفيزياء الكلاسيكية

اشعاع الجسم الاسود

2

- **فشل الفيزياء الكلاسيكية :**
- اظهرت التجارب العملية في نهاية القرن التاسع عشر على اختلاف كبير في النتائج المستنتجة بطريقة الميكانيك التقليدي و لا يمكن توضيحها حسب ذلك الميكانيك إذ انه من الخطأ انتقال الطاقة بشكل مستمر في الأنظمة وبمقادير عشوائية وذلك أدى إلى اكتشاف ميكانيك الكم.

- **<u>إشعاع الجسم الأسود Black Body Radiation</u> :**
- **ا ن أي جسم ساخن يبعث أشعة كهرومغناطيسية وعند درجات حرارة عالية يكون هناك جزء لا بأس به من الأشعة تقع في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي، وتكون الأشعة ذات الأمواج القصيرة بنسب أعلى في منطقة الطيف الأزرق. فيتولد الضوء عند رفع درجة الحرارة**



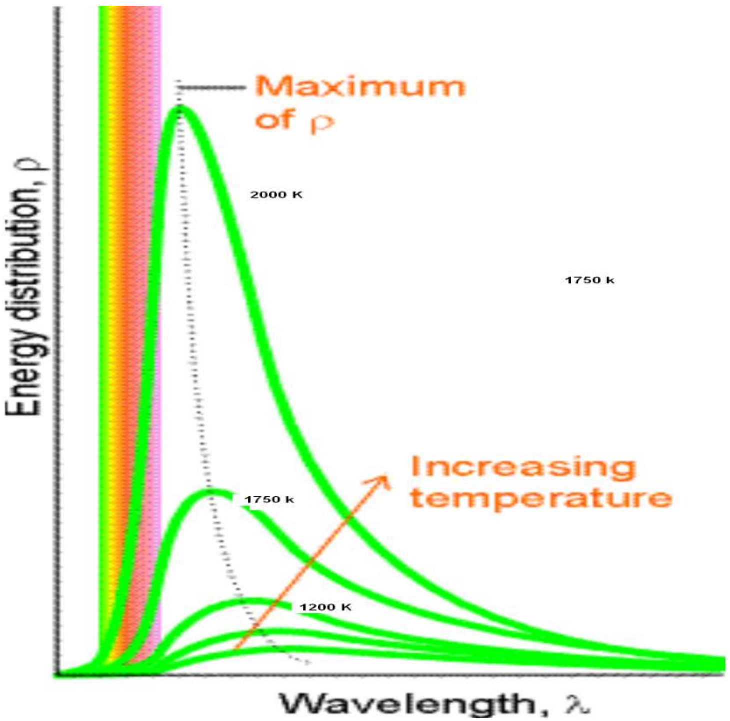
شكل(1): يوضح الجسم الأسود والانعكاسات المتعددة للأشعة المنبعثة, داخله مع توضيح الحزمة المنطلقة من فتحة ثقب الدبوس و المتجهة نحو الكاشف

- **وهذه الظاهرة تتجلى عندما يبدأ الجسم بالتوهج بلون احمر ساخن كما في الشكل (1) السابق والذي يبيّن كيف إن خروج الطاقة يعتمد على الباعث (الجسم الأسود) إذ يكون بإمكانه ابعاث (إشعاع) أو امتصاص جميع الترددات للإشعاع بشكل متجانس. وان أفضل تقريب للجسم الأسود هو ان يكون ثقب دقيق في حاوية ساخنة، وبسبب كون الإشعاع الذي يخرج من الثقب هو ممتص ومنبعث في الداخل عدة مرات فأنه قد وصل إلى حالة التوازن الحراري مع الجدران. وكذلك الشكل السابق اظهر خاصيتين رئيسيتين.**

- **شكل 2 :**

الطاقة بوحدة الحجم لوحدة مدى الطول ألموجي لحجيرة الجسم السود ولدرجات حرارة مختلفة.

لاحظ: كيفية ازدياد كثافة الطاقة في المنطقة المرئية, كُلما ارتفعت درجت الحرارة, وكيفية انزياح القمم باتجاه الطول ألموجي الأقصر, ولاحظ كذلك كيفية ازدياد كثافة الطاقة الكُليِة وهي ممثلة بـ (المساحة المحصورة تحت المنحنى)



ـالخاصية الأولى: هي إن قمم المنحنيات تنزاح نحو الأطوال الموحية الأقصر بزيادة درجة الحرارة، وان ذيل الطول ألموجي القصير ينتشر أو يقع ضمن معظم المنطقة المرئية. إن ذلك يدل على انزياح اللون نحو اللون الأزرق كما استنتج سابقاً. إن تحليل المعلومات أعطت Wilhelm Wien خلاصة، بأن الطول ألموجي للقمة القصوى للانبعاث يرتبط بدرجة الحرارة بالعلاقة التالية(قانون واين للازاحة):

-
- Wien's Displacement law : $T\lambda_{max}$ = Constant . . . . . . (1)
- والقيمة التجريبية للثابت هي 2.9 x 10 mK اي انها ستساوي عند درجة 1000K:

λ_{max} = 2900nm

- والخاصية الثانية: التي لوحظت من قبل جوزيف ستيفان Josef Stefan: وقد اتخذ <u>كثافة الطاقة الكلية</u> ويرمز له بـ (u) الطاقة هنا بوحدة الحجم (حاصل جمع جميع الاطوال الموجية للمجال الكهرومغناطيسي في ذلك الحجم لتلك الدرجة الحرارية) و يعطى بالعلاقة التالية:
- Stefan's Law: $u = aT^4$. ………………… . . . . (2)

- وهناك قانون بديل عن تلك العلاقة بشروط القدرة المنبعثة بوحدة المساحة (*M*). إذ تتناسب القدرة المنبعثة مع كثافة الطاقة للباعث وعليه فأن *M* تتناسب طردياً أيضا مع T^4 وعليه فأنه يمكن كتابة العلاقة(2) بالشكل التالي:

$$M = \sigma T^4$$

- فالثابت (σ) يدعى بثابت (ستيفان – بولتزمان). وقيمته التجريبية هي ($5.67 \times 10^{-8}\ W\ m^{-2} K^{-4}$)

- وعليه فأن مساحة $1\ cm^2$ من جسم اسود بدرجة 1000K سيشع طاقة بمقدار 5.7 Watts عند الأخذ في حساباتنا جميع الأطوال الموجيّة. (وهذا ما جعل أغنام المارينو ذات الصوف الأسود المميز لها بأن تتكيف على طبيعة الجو الحار لقارة استراليا). وعليه فأن الجسم المعتم الأسود هو أفضل الأجسام التي تبعث الأشعة.

- أما اللورد رالي (Rayleigh) وبمساعدة (James Jeans) اتخذا النظرة التقليدية للمجال الكهرومغناطيس كحاصل جمع المذبذبات التوافقية لجميع الترددات للضوء المنبعث. وعليه فأن الطول ألموجي للضوء سيعطى بالعلاقة:

$$\boxed{\lambda = \frac{c}{\upsilon}}$$

- وقد اعتبرت بأنها مقدار إثارة المذبذب بذلك التردد، وعليه فأن معدل الطاقة لأي متذبذب عند درجة حرارة T سيكون kT .
- إذن كثافة الطاقة، ضمن منطقة أو مدى من الأطوال الموجية من (λ) الى ($\lambda + d\lambda$) ستمثل عدد المذبذبات بوحدة الحجم في ذلك المدى و يرمز لها بـ ($dN(\lambda)$) مضروبة بـ معدل الطاقة لها kT ومن ثم فأنها ستساوي:

$$d\,u(\lambda) = kT\, dN(\lambda)$$

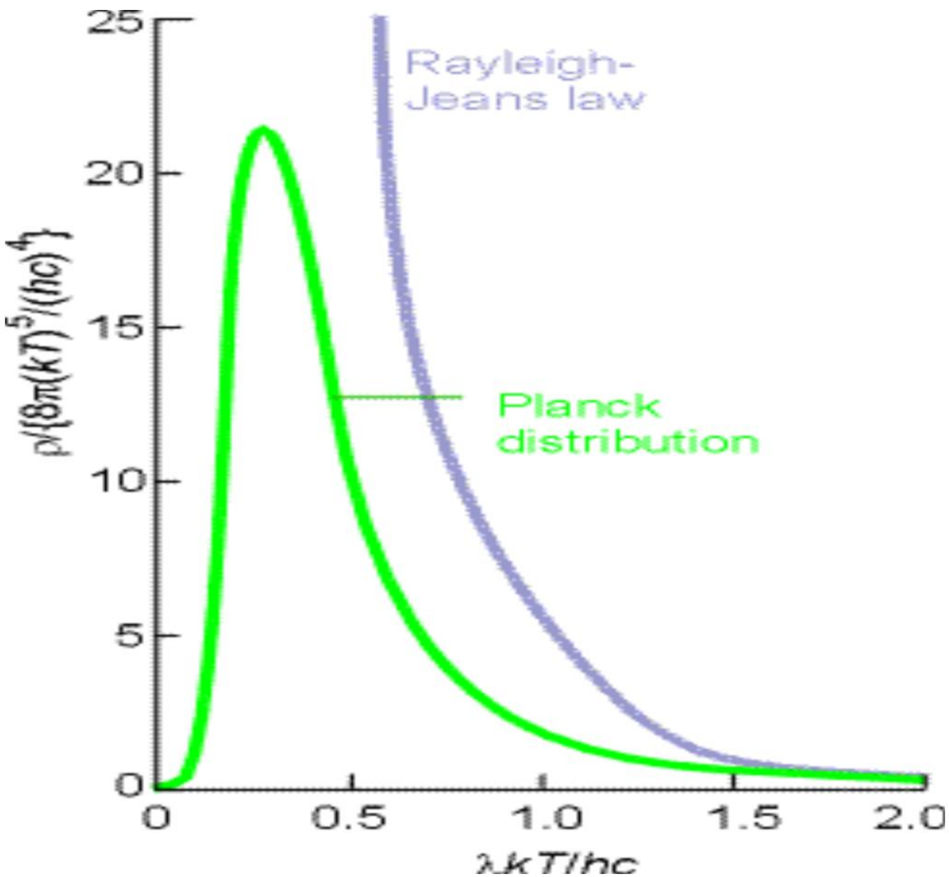
- والحسابات البيّنة لـ N تعطي قانون رالي – جينس :

Rayleigh – Jeans Law : $d\,u\ (\lambda) = \rho(\lambda)\, d\lambda\ ; \quad \rho\ (\lambda) = 8\pi kT/\lambda^4$ ....(3)

حيث إن (ρ) تمثل الطاقة بوحدة الحجم لوحدة الطول ألموجي ويدعى بـ كثافة الحالات (density of states). وهذا يعني عندما تضرب ρ بمدى الطول ألموجي سنحصل على كثافة الطاقة (Energy density).

- أي كثافة الطاقة $(d\,u\ (\lambda))$ مضروبة في المدى للأطوال الموجية من λ إلى $(\lambda + d\,\lambda)$.

- وعند ضرب كثافة الطاقة (d u (λ)) في الحجم لذلك المدى سنحصل على الطاقة الكلية في المنطقة التي تعود للإشعاع لذلك المدى من الأطوال الموجية.
وللأسف وجد بالنسبة لقانون (رالي – جينس) انه كلما صغرت قيمة (λ) فأن ρ (λ) تزداد دون المرور بقيمة قصوى كما في الشكل(3) .



- شكل 3:
يوضح محاولة نظرية لحساب إشعاع الجسم
السود حسب معادلة (3)
قانون رالي-جينز,
حصلنا على كثافة طاقة كلية
لانهائية عند الأطوال الموجية القصيرة
(وهذه هى ما يدعى بالفاجعة الفوق بنفسجية)

في حين معادلة بلانك أعطت
أفضل تطابق مع النتائج العملية
بتطبيق المعادلة (4)لاحقا.

- وهذا يدل ضمناً إن المذبذبات ذات الأطوال الموجية القصيرة جداً (المتطرفة) أي ذات الترددات العالية ستعود للضوء الفوق البنفسجي والـ (X-ray) وحتى (γ-ray) وهذه تكون مثارة بشكل متطرف حتى و إن كانت بدرجة حرارة الغرفة.

وطبقاً للفيزياء التقليدية فأن الأجسام يجب أن تتوهج في الظلام، (وفي الحقيقة لا يوجد ظلام). إن هذه النتيجة المهمة تدعى الفاجعة الفوق البنفسجية، ولكن حسابها لا يمكن تجنبه إذا ما استخدمنا الميكانيك التقليدي.

- * درس ماكس بلانك هذه المشكلة من وجهة نظر ثرموديناميكية وهو كان ضليع في هذا المجال وقد وجد انه بالإمكان حساب مشاهداته التجريبية عند فرض تلك الطاقة على إنها طاقة مكممة (quantized). وهذا ما احتاجه ليفرض إن طاقة الإشعاع للمذبذب للتردد المعطى تكون محددة بقيم معينة ولا يمكن أن تتغير بشكل عشوائي. وعلى وجه الحدود افترض في حالة المهتز بتردد (ν) تكون قيم طاقاته المسموحة جميعها مضاعفات متكاملة لـ ($h\nu$) حيث ان (h) هو ثابت ويدعى ألان بثابت بلانك والقيمة الحديثة لثابت بلانك هي (6.626×10^{-34} Js)

- وبما ان تردد المتذبذب (ν) بأمكانها اخذ القيم ($0, h\nu, 2h\nu, \ldots$)

- فأنه يمكن ان تتصور شعاع من الضوء وبذلك التردد بأنه مؤلف من سيل من الجسيمات كل واحدة منها تملك مقدار من الطاقة بقيمة $h\nu$ وان هذه الجسيمات تدعى بالفوتونات. وهذا يعني إذا كان الشعاع يحمل طاقة معينة ولتكن E في منطقة معينة من الطيف فأن عدد الفوتونات الواصلة سيساوي المقدار ($h\nu$/E) .

- فمثلاً في (1)ثانية لمصباح اصفر بقدرة 100W يساوي $100\ JS^{-1}$ = 100W والطول ألموجي للضوء الأصفر هو $\lambda = 560\ nm$ او تردد $\nu = 5.4 \times 10^{14}\ Hz$ فهذا يعطي:

$$1(S) \times (100JS^{-1}) \ (6.626 \times 10^{-34}\ JS) \times (5.4 \times 10^{14}\ Hz) = 2.8 \times 10^{20}\ \text{photons}$$

- وعند تضمين فرضيات بلانك على إشعاع الجسم الأسود كما يلي:

فان الجسيمات على جدران الجسم الأسود تكون في حالة حركة حرارية وهذه الحركة تثير المذبذبات (هي المصدر) للمجال الكهرومغناطيسي وعند الاتزان سوف لا يكون هناك جريان صافي للطاقة بين الجدران والمجال. وطبقاً للنظرية الكلاسيكية تكون جميع المذبذبات للمجال متشاركة بالتساوي بالطاقة المجهزة من قبل الجدران، وعليه حتى الترددات العالية يفترض ستكون تكون مثارة.

- بينما في النظرية الكمية إن المذبذبات تثار فقط في حالة اكتسابها مقدار من الطاقة يساوي على الأقل لـ $h\nu$.
- وهذه تكون كبيرة جداً بالنسبة لجدران الجسم الأسود من ان تجهز الطاقة بترددات عالية وعليه فإن المذبذبات ذات الترددات العالية ستبقى غير مثارة.

- اذن، تاثير التكمم بالنسبة للمذبذبات ذات الترددات العالية يمكن حذفه، إذ انه لايمكن اثارتها بواسطة الطاقة المتوفرة لدينا او عن طريق التسخين...
- ويمكن الحصول على حسابات دقيقة في الفصل (Chapter (21 من كتاب P.W. Atkins
- ومن ثم سنحصل على كثافة الطاقة ضمن المدى من (λ + d λ ..... λ) كما يلي:

Planck distribution: $d\,u = \rho(\lambda)\, d\lambda$ . ... (4a)

حيث إن u تمثل كثافة الطاقة

$$\rho(\lambda) = 8\pi hc/\lambda^5 \left(\frac{e^{-hc/\lambda kT}}{1 - e^{-hc/\lambda kT}}\right) \qquad ....(4b)$$

(حيث ان ρ تمثل كثافة الطاقة بوحدة الحجم للطول الموحى λ او للمدى من λ الى (λ + dλ) و تساوي $\rho(\lambda) = 8\pi kT/\lambda^4$ كما مر سابقا في معادلة (3)

- **وقانون بلانك لكثافة الحالات يكون مشابه لتعبير رالي- جينز بغض النظر عن جميع العوامل والحدود الجبرية التي تحتوي على الأسس (exp.)** ، فعندما يكون الطول الموجي قصير فأن الحد $(hc/\lambda kT)$ يكون كبير
- وان المقدار $(\exp(-hc/\lambda kT)) \approx 0$ يساوي صفر تقريباً. وعليه فأن كثافة الطاقة ستصبح صفر وهذا الأمر متفق تماماً مع المشاهدات التجريبية، وبالمقابل عندما يكون الطول الموجي المراد دراسته طويل يكون الحد
- $(hc/\lambda kT)$ صغير وان المقدار الأسّي (Exp.) يمكن تقريبه كما يلي :
- $1-(hc/\lambda kT)$ وفي هذه الحالة فان التعبير الرياضي لبلانك يمكن أن يختصر إلى تعبير رالي – جينز.

(λ) ρ(λ) dλ; ρ Rayleigh – Jeans Law : d u (λ) = =8π kT/λ^{4}

- **لاحظ إن التعبير الكلاسيكي يمكن الحصول عليه أيضا إذا كان (h) قد افترض خطأً يساوي صفر (فسيأخذ غاية توزيع بلانك كـ $h \rightarrow 0$ للبسط والمقام (denominator , numerator). فأن التعبير الكامل ينطبق على المنحني التجريبي تماماً و لجميع الأطوال الموجيّة كما في الشكل السابق.**

- **مثـــــــــــــــال :**
- **تجويف كروي حجمه $100\ m^{-3}$ (مثل الحجم الداخلي لبصلة مصباح صغير) قد سخن الى درجة 100 k، احسب الطاقة في داخل التجويف العائدة للأشعة التي تقع بين المدى من الأطوال الموجية التالية:**
- **550 – 575 nm.**
- **طريقة الحل :**
- **باستخدام العلاقة 4 لحساب كثافة الحالات (density of states) في منتصف مدى الاطوال الموجية . ثم نضرب بـ (25 nm – 82) للحصول على كثافة الطاقة (energy density)، وأخيرا نضرب بحجم التجويف الكروي.**

16

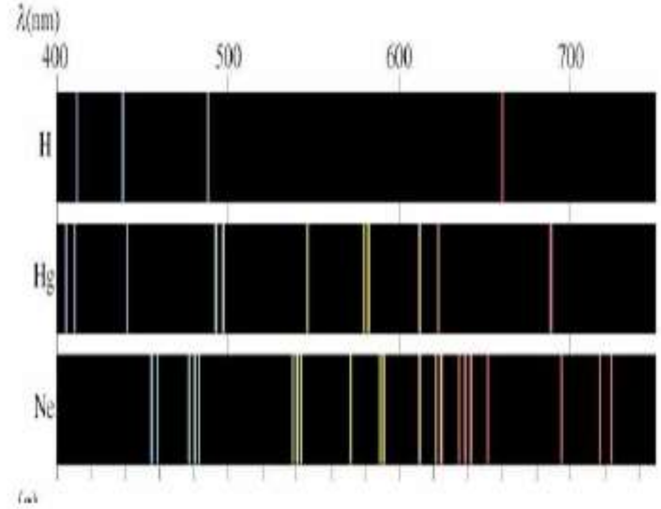
- **<u>السعات الحرارية Heat capacities :</u>**

كُليّة التربية/ الرازي
قسم الكيمياء

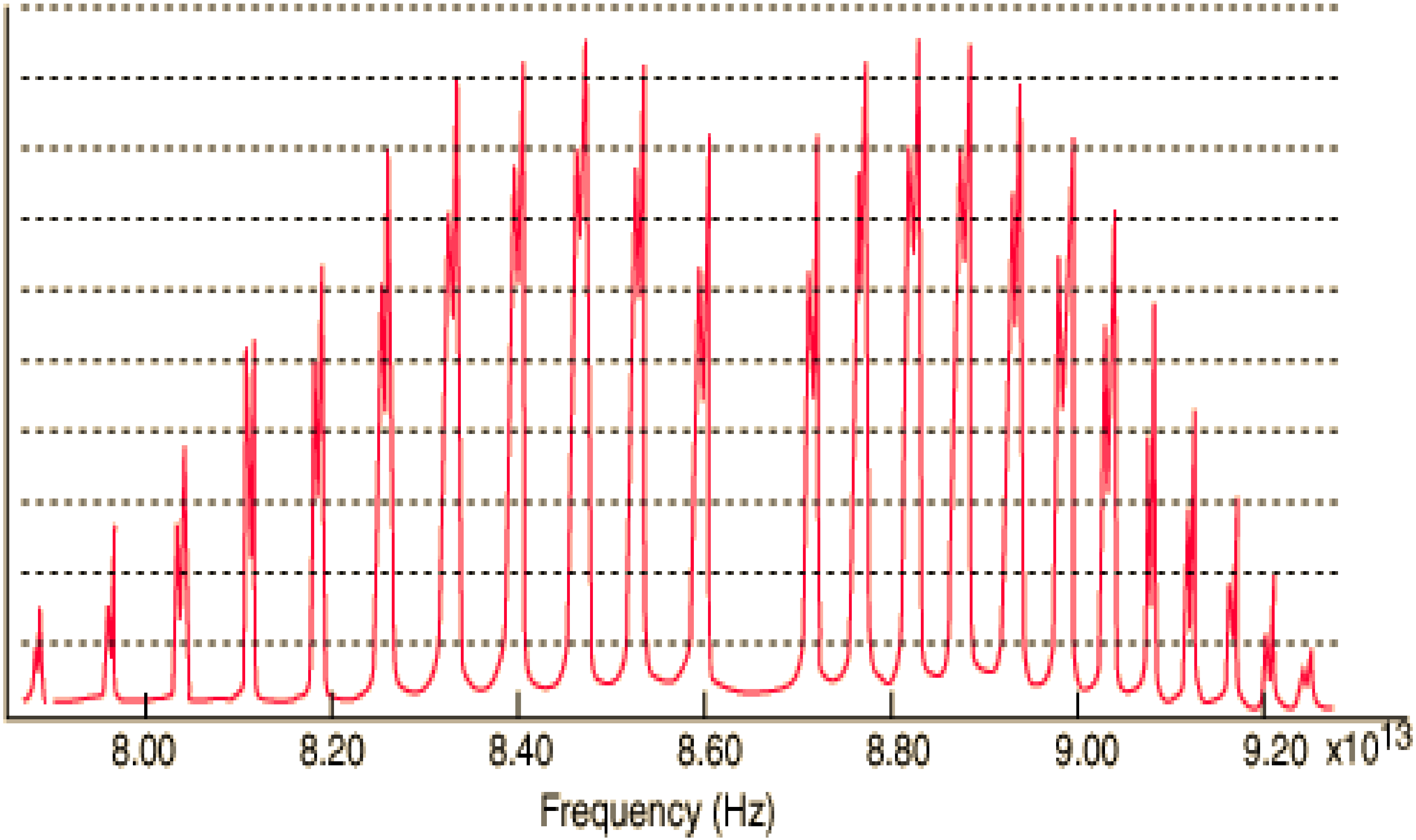
محاضرة الكم 2

13.2 (F) الاطياف الذرية والجزيئية
Atomic & molecular spectra

- إن الدليل المباشر على تكمم الطاقة. يأتي من مشاهدة الترددات للضوء، الممتصة والمنبعثة من قبل الذرّاة والجزيئات إذ أظهرت إن الامتصاصات محددة وتردداتها واضحة وليست مستمرة وكذلك بالنسبة للجزيئات في حالة امتصاص الطاقة أو انبعاثها.
وعليه فأنه يجب أن يقترح ميكانيك جديد لتفسير الأطياف الذرية والجزيئية والذي دُعي فيما بعد بـ ميكانيك الكم.

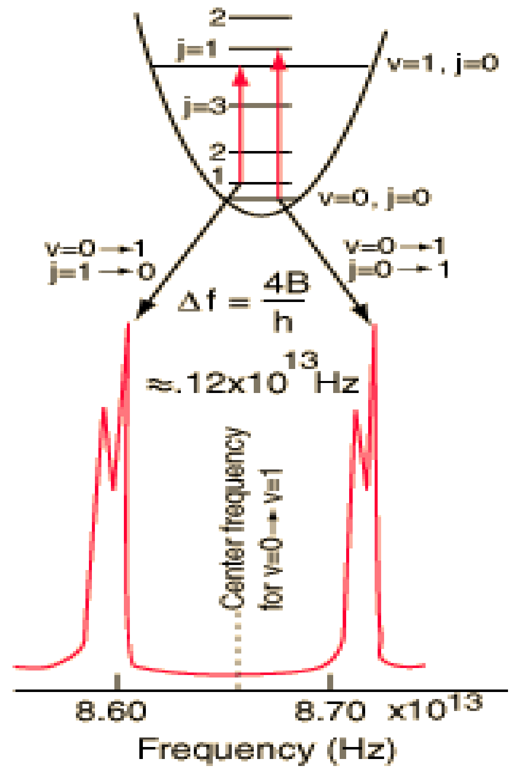


طيف الاهتزاز الدوران لـ HCl



طيف الاهتزاز الدوران لـ HCl

•



شكل :

طيف الاهتزاز-ألدوراني لجزيء HCl إذ تمثل الامتصاصات الطيفية لحالات انتقالات الطاقة من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة الأولى للحركة الاهتزازية للجزيء

ميكانيك الانظمة الدقيقة (ذرة او جزيئة)

The dynamic of microscopic systems

عند اخذ علاقة دي برولي $p = h/\lambda$ كنقطة بداية وتُترك الخصائص الكلاسيكية لكتلة متموقعة.

فالجسيمة من ألان ولاحقاً تملك موقع منتشر مثل سعة الموجة.

فمفهوم دالة الموجة (يرمز له بـ ψ يمكن إدخاله لاستبدال المفهوم الكلاسيكي للمسار، والميكانيك الجديد يتطلب وضع مخطط توضيحي لغرض حساب وفهم وادراك ψ

13.3a- معادلة شرودنكَر The Schrödinger equation

- في سنة 1926 اقترح Erwin Schrödinger معادلة، اذ عند حلها تعطي دالة الموجة لاي نظام. ويكون موقعها مركزياً بالنسبة لميكانيك الكم كمعادلات نيوتن للميكانيك التقليدي. اذ نجد عند حل معادلات نيوتن فانها تعطي مسارات الجسيمات. ونفس الشيء بالنسبة لمعادلة شرودنكَر المفترضة الجديدة اذ انه عند حلها تعطي دالة الموجة. فبالنسبة لجسيمة كتلتها (m) تتحرك في اتجاه واحد وبطاقة E تكون لها المعادلة كما يلي:

$$(-\hbar^2/2\mathrm{m})(\mathrm{d}^2\ \psi/dx^2) + V\psi = E\psi$$

The Schrödinger equation

$$(-\hbar^2/2\mathbf{m})(\mathbf{d}^2\ \psi/dx^2) + V\psi = E\psi \quad \ldots 1$$

- حيث ان (V) يمثل طاقة الجهد للجسيمة ويعتمد على الموقع،

- و $\hbar$ ويقراء (h-Cross) هو تحوير ملائم لثابت بلانك
- و يساوي:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

The Schrödinger equation

- هناك عدة إشكال وتعابير لتلك المعادلة إذ قد تتضمن اعتمادية دالة الموجة على الزمن أو يمكن إعادة كتابتها لاكثر من اتجاه او بُعد، كما يلي:
- و لبعد واحد **For one dimensional systems:** يمكن كتابة المعادلة كما يلي:

$$(-\hbar^2/2\mathrm{m})(\mathrm{d}^2\ \psi/dx^2) + V\psi = E\psi$$

$$V = V(x), \psi = \psi(x)$$

- حيث ان الجهد V هو دالة لـ x وتكتب V(x) و دالة الموجة ψ تكون ايظا دالة للازاحة x وتكتب ψ(x) .
-

The Schrödinger equation

- (اوتكتب بالصيغة التالية:

$$or \quad \mathrm{d}^2 \frac{\psi}{dx^2} + (2m/\hbar^2)(E - V)\psi = 0$$

- V هي طاقة الجهد للجسيمة فمثلاً للجسيمة الحرة إن V = 0 او مقدار ثابت .
- وبالنسبة للمتذبذب التوافقي البسيط فإن الجهد يعطى بالعلاقة التالية:

$$V = \frac{1}{2}kx^2$$

The Schrödinger equation

- **** for three dimensional systems :**

$$(-\hbar^2/2m)\nabla^2\ \psi + V\psi = E\psi$$

$$V = V(x, y, z);\ \psi = \psi(x, y.z)$$

حيث ∇^2 وتقرأ، $del - squared$ ∇^2 و تساوي

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

The Schrödinger equation

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

وفي الانظمة ذات التماثل الكروي فأنه يفضل اخذ (ψ) كدالة للمحاور الكروية القطبيّة.

The Schrödinger equation

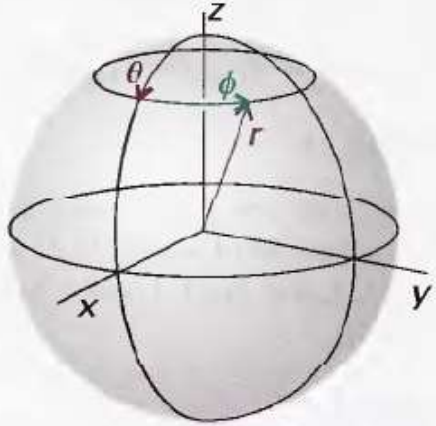


Fig. 9.35 Spherical polar coordinates. For a particle confined to the surface of a sphere, only the colatitude, θ, and the azimuth, ϕ, can change.

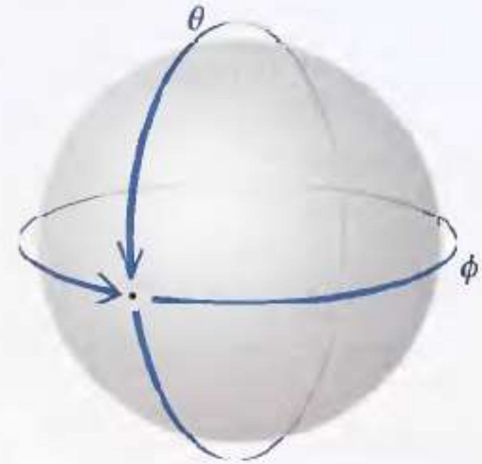


Fig. 9.34 The wavefunction of a particle on the surface of a sphere must satisfy two cyclic boundary conditions; this requirement leads to two quantum numbers for its state of angular momentum.

<u>شكل 13.11</u>

الاحداثيات القطبية الكروية، فيها (r) يأخذ القيم من صفر الى مالانهاية، والارتفاع (θ) تأخذ القيم من صفر (القطب الشمالي) الى (π) (القطب الجنوبي) والسمتي ϕ (azimuth) تأخذ القيم من صفر الى (2π)

ملاحظة: الاحداثيات القطبية الكروية و نصف القطر r يأخذا مدى من القيم من (0) الى (∞).

The Schrödinger equation

- كمايلي

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}\right) + \left(\frac{2}{r}\right)\left(\frac{\partial}{\partial r}\right) + \left(\frac{1}{r^2}\right)\Lambda^2$$

- حيث ان:

$$\Lambda^2 = \left(\frac{1}{\sin^2\theta}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right) + \left(\frac{1}{\sin\theta}\right)\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\sin\theta\left(\frac{\partial}{\partial\theta}\right)$$

- **وفي الحالة العامة فأن معادلة شرودنكَر تكتب كمايلي:**

$$H\psi = E\psi$$

- **حيث ان H هو هاملتون اوبريتور (Operator) للنظام ويساوي:**

$$H = (-\hbar^2/2\mathrm{m})\nabla^2 + V$$

معادلة شرودنكَر والتي تكون دالة للزمن

وعندما يكون النظام دالة للزمن فأننا نستخدم معادلة شرودنكَر والتي تكون دالة للزمن:

$$H\psi = i\hbar\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)$$

فالحلول هي نفسها في المعادلة (3) لاحقاً

ان هيئة معادلة شرودنكَر يمكن ترتيبها حسب النظام المطلوب. فلنفترض أولا في حالة الحركة في منطقة تكون فيها طاقة الجهد تساوي صفراً فسنحصل على :

$$(-\hbar^2/2m)\left(d^2\frac{\psi}{dx^2}\right) = E\psi \quad ....2$$

معادلة شرودنكَر والتي تكون دالة للزمن

- ويكون حل المعادلة هو:

$$\psi = e^{ikx} = \cos kx + i \sin kx \dots\dots\dots\dots\dots (3)$$

$$k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$$

- حيث ان ($\cos kx$) او ($\sin kx$) تكون موجة لطول موجي مقداره:

$$\lambda = 2\pi/k$$

ويمكن مشاهدة ذلك بمقارنة ($\cos kx$) مع الهيئة العامة للموجة التوافقية $\cos(2\pi x/\lambda)$ وهنا، فأن طاقة الجسيمة ستكون جميعها حركية (بسبب ان $V = 0$ في اي مكان)، وكذلك ($E = p^2/2m$) ولكن بما ان الطاقة ترتبط بـ k بالعلاقة:

$$E = k^2\hbar^2/2m$$

- وان ($p = k\hbar$). اذن الزخم الخطي يرتبط مع الطول الموجي لدالة الموجة بالعلاقة التالية:

$$p = k\hbar = (2\pi/\lambda)(h/2\pi) = h/\lambda$$

- وهذه هي معادلة دي برولي مرة اخرى.
- في حالة جسيمات تتحرك بحرية، فان معادلة شرودنكَر ستؤدي الى الخلاصة التجريبية التالية :
- اذا كانت الجسيمة في منطقة وتكون طاقة الجهد لها متجانسة ولكنها لاتساوي صفر فأن معادلة شرودنكَر تكتب بالشكل التالي :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) d^2 \frac{\psi}{dx^2} = (E - V)\psi$$

معادلة شرودنكَر والتي تكون دالة للزمن

- فالحلول تكون كما في المعادلة (3) ولكن أصبح لدينا

$$(E - V) = k^2\hbar^2/2m$$

- والان العلاقة $\lambda=2\pi/k$ تؤدي الى

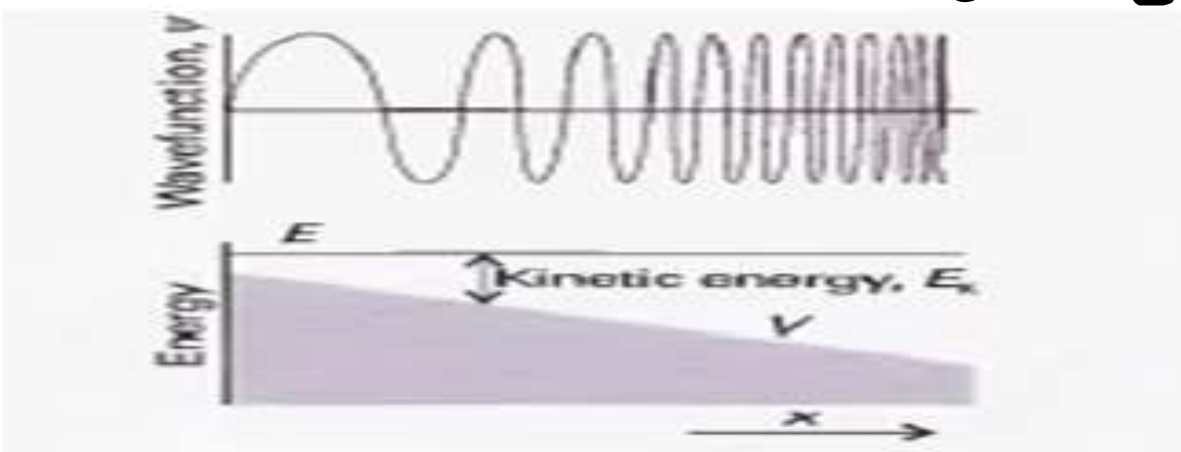
$$\lambda = h/\{2m(E - V)\}^{1/2}$$ ....(4)

- وهذه المعادلة تبيّن اذا كان الفرق كبير بين الطاقة الكلية وطاقة الجهد، فأن الطول الموجي يكون الأقصر لدالة الموجة وبعبارة أخرى أقصى طاقة حركية لأقصر طول موجي.

معادلة شرودنكَر والتي تكون دالة للزمن

- وبالنسبة لجسيمة متوقفة فأن طاقة الحركة لها تساوي صفر، فسيكون يكون لها طول موجي لانهائي، وهذا يعني إن دالة الموجة لها نفس القيمة في اي مكان بالنسبة للجسيمة الساكنة اي ان $\psi = \text{Constant}$.
- فالخاصية العامة لدالة الموجة هو شكل انحنائها عند اخذ المشتقة الثانية لها ($d^2 \frac{\psi}{dx^2}$).
- فعندما يكون الانحناء حاد (أي عندها ستملك طول موجي قصير) والطاقة الحركية تكون كبيرة ايضاً. وعندما تكون دالة الموجة لا تتغيّر بشكل حاد (فأن طولها الموجي يكون طويل) وطاقتها الحركية تكون واطئة.

- **ان اقتران الانحناء الحاد مع الطاقة الحركية العالية يمثل توضيح حي لفهم الدوال الموجية. ويعطي تصور عن شكلها التخميني. مثلاً لنفترض بأننا نحتاج لمعرفة دالة الموجة لجسيمة بطاقة جهد تتناقص بزيادة قيمة (x) كما فى الشكل ادناه:**



شكل يوضح دالة الموجة لجسيمة في تدرج ثابت اي انها تتعرض لقوة ثابتة نحو اليمين. فقط الجزء الحقيقي لدالة الموجة تم اضهاره و الجزء الخيالي لم نرسمه فهو مشابه له

معادلة شرودنكر

- **فإذا كانت طاقته الكلية (ثابتة) ولتكن قيمتها (E)، وبما ان الفرق (E-V) يزداد من جهة اليسار نحو اليمين فأن دالة الموجة يجب ان تأخذ شكل منحنى أكثر حديّة كلما زادت قيمة (x) : فنجد طوله الموجي يقصر كلما زادت طاقته الحركية. ومن ثم نستطيع تصور ان دالة الموجة تأخذ الشكل الممتط كما في الشكل السابق الجزء العلوي منه.**
- **معادلة شرودنكَر هي معادلة مشتقة من الرتبة الثانية، ومن ثم فلها عدد غير محدود من الحلول. فمثلاً في حالة الجسم الحر (e^{ikx}) يكون الحل $A\, e^{ikx}$ وفيه (A) يأخذ اي قيمة و k هنا يمثل قيمة (E) وله قيمة عشوائية او افتراضية.**

معادلة شرودنكر

- فالخطوة اللاحقة في مناقشتنا تتطلب وضع توضيح لـ (ψ) او تعريف معيّن لها . وسنجد إن ذلك التوضيح يحقق أو يعطي حلولاً رياضية غير مقبولة فيزيائياً. وبإهمال تلك الحلول يعني رفض بعض قيم E والتي ستعود بنا ثانيتاً إلى حقيقة تكمم الطاقة.

(b)2 كم

<u>Heat capacities السعات الحرارية</u>

- **السعات الحرارية Heat capacities :**
- **عند مراجعة إشعاع الجسم الأسود يتطلب اختبار كيف للطاقة أن تمتص بواسطة المجال الكهرومغناطيسي، وكذلك إن السعات الحرارية للمواد الصلبة هي مقياس عن كيفية اكتساب الطاقة واختزانها في الاهتزازات للجسيمات وتكون مكممة أيضا.**
- **لذا سنجد إن دراسة السعة الحرارية ستكون أيضا مكممة، فإذا افترضنا إن الفيزياء التقليدية يمكن تطبيقها على الأنظمة الدقيقة (لمستوى جزيئه أو ذرة) فان طاقة الاهتزاز الرئيسة لذرة تتذبذب في اتجاه واحد لجسم صلب فأنها يجب أن تساوي المقدار (kT). فإذا كان لدينا N من الذرات لمقطع معين ولها حرية الاهتزاز في ثلاث اتجاهات، فان الطاقة الاهتزازية الكلية لذلك المقطع تكون مساوية لـ ($3NkT$) .**

- ومن ثم الطاقة الاهتزازية الموليّة تساوي $3N_A\, kT = 3\, RT$

حيث ان N_A تمثل ثابت افوكَادرو و $R = N\, k$ وهو ثابت الغازات

وعليه فأن السعة الحرارية الموليّة عند حجم ثابت تعطى بالعلاقة التالية:

$$C_{v,m} = (3U_m / \partial\, T)_v$$

حيث انّ U_m هي الطاقة الاهتزازية المولية

وان الفيزياء التقليدية استنتجت بأن السعة الحرارية الموليّة عند حجم ثابت :

$$C_{v,m} = 3R$$

وبشكل مستقل عن الحرارة .

- وهذه النتائج معروفة بقانون : Dulong & petit اللذان استنتجا ذلك القانون.

- لقد أعاد اينشتاين تجارب (دولونك & بتيت) لدرجات حرارة واطئة، لقد شاهد انحراف كبير عن القانون أعلاه إذ إن معظم الفلزات تكون السعة الحرارية المولية لها اقل من (3R) عند الدرجات الحرارية الواطئة وان قيمها تقترب من الصفر كلمــا $T \rightarrow 0$.

- ولقد عزا اينشتاين ذلك بأنه ممكن كل ذرة تهتز حول موقع اتزانها بتردد مفرد قدره (v) ومن ثم استخدم فرضيات بلانك فارضاً إن الطاقة لأي تذبذب تكون ($nh\nu$).

حيث ان n تمثل اي عدد صحيح.

- فقد حسب أولا <u>الطاقة الاهتزازية المولية للفلز</u> وقد حصل على العلاقة التالية:

$$U_m = 3 N_A h\nu \left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1-e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right)$$

- لاحظ هنا التشابه في النتائج مع علاقة توزيع بلانك، ثم اوجد اينشتاين السعة الحرارية بمفاضلتها مع *T* ليحصل على:

- معادلة (5) معادلة اينشتاين (5)-------

$$U_m = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \left(\frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^2}\right)$$

- اذ نجد بدرجات حرارة عالية ان (kT>> hv)، فأن الحدود الجبرية الأُسِّية يمكن فكها كما يلي:

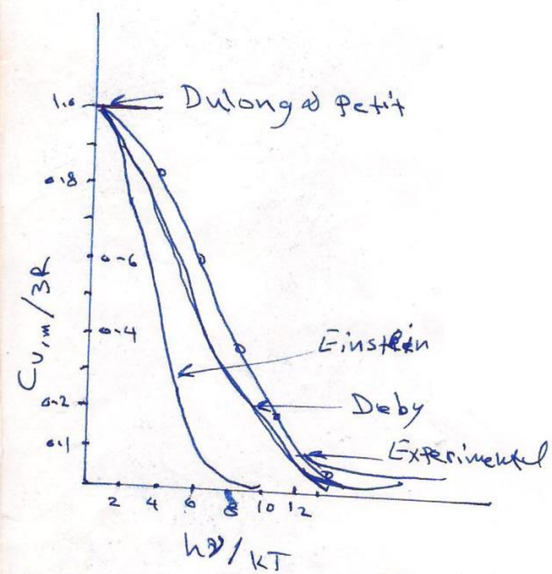
1 - (hv/kT) + ……

ومن ثم نهمل الحدود العالية الأُسس فتكون النتيجة كما يلي:

$$U_m = 3R\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \left(\frac{1 - \frac{h\nu}{kT} + \dots}{\left(1 - 1 + \frac{h\nu}{kT} - \dots\right)^2}\right) = 3R$$

وهذه النتيجة متفقة مع النتائج التقليدية.

- وعند درجات حرارة واطئة أي إن المقدار ($e^{-h\nu/kT} \rightarrow 0$) ذلك يعني عند استخدام معادلة اينشتاين ستعطي قيم اقل للسعة الحرارية وهذه متفقة مع النتائج العملية (الشكل 4). وان التحليل الفيزيائي لهذا النجاح



الشكل يبين السعات الحرارية لدرجات حرارة واطئة وتدرس الاستنتاج الاتي
اذا ان بين قانون دولونك - بيتيت عدم وجود هبوط في قيم السعة الحرارية في انخفاض درجات الحرارة . في حين معادلة انشتاين اظهرت هبوطا واضحا ومتفقة مع النتائج العملية .
اما تحوير ديباي لمعادلة انشتاين وحساباته فقد اعطت نتائج ممتازة ومطابقة للنتائج العملية .

- يُعزى عند انخفاض درجات الحرارة ستبقى فقط عدد قليل من
- المذبذبات (الذرات ، الجزيئات) تمتلك الطاقة الكافية للتذبذب.

- وعند الدرجات العالية تصبح الطاقة متوفرة لجميع المذبذبات (الذرات و الجز يأت) لكي تصبح فعالة:

أي إن جميع الـ *3N* من المذبذبات ستساهم و إن اعتمادية السعة الحرارية المولية مع درجات الحرارة قد رسمت في الشكل (3) واعطى منحنى متفق بالشكل العام مع المنحنى النظري.

- في حين النتائج الاحصائية لم تعطي تطابق بيّن. اذ انه بدرجات الحرارة العالية إن
- جميع الذرات تتذبذب بنفس التردد تقريباً (في الحقيقة تتذبذب بمدى واسع من الترددات).
- إن التعقيدات أعلاه يمكن تلافيها بأخذ معدل تلك الترددات. والنتيجة النهائية هي معادلة
- ديباي. وعند تطبيقها على نتائج اينشتاين أعطت اتفاق مع النتائج العملية. وعليه فأننا
- نحتاج هنا لإدخال الكم في حساباتنا من اجل توضيح الخصائص الحرارية للمواد الصلبة.

- **(c)الظاهرة الكهروضوئية The photoelectric effect**
- ان هذه الظاهرة هي دليل على تكمم الطاقة، وذلك من حساب طاقات الالكترونات الناتجة من الظاهرة الكهروضوئية ، فالالكترونات المنطلقة من اسطح الفلزات، عند تعرضها للأشعة الفوق البنفسجية وجد انها تتصف بالخصائص التالية :

- أ. لا تنطلق الالكترونات من سطح الفلز مهما زدنا من شدة الاشعة ما لم يزيد تردد الاشعاع عن مقدار معين في القيمة وهذا المقدار يمثل قيمة مميزة لذلك الفلز.

- ب. الطاقة الحركية للالكترونات المنطلقة تتناسب خطياً مع تردد الاشعة الساقطة.
- ج. ستنطلق الكترونات من سطح الفلز حتى وان كانت شدة الضوء صغيرة جداً اذا كان تردد الضوء اعلى من دالة العتبة او قيمة العتبة لذلك الفلز.

- ان المشاهدات أعلاه تفترض ان الالكترونات المنطلقة جراء تصادمها مع أي جسيمة تملك مقدار كافي من الطاقة لنزع الإلكترون من الفلز. فإذا افترضنا إن ذلك الجسم المتحرك هو فوتون وبطاقة قدرها (hv)، وان (v) هو التردد للضوء فأنه حسب قانون حفظ الطاقة، إن الطاقة الحركية للإلكترون يجب أن تتطابق مع القانون التالي:

$$\frac{1}{2}mv^2 = hv - \Phi \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (6)$$

- حيث ان (ϕ) هي دالة الشغل Work – function للفلز وهي الطاقة اللازمة لإزالة إلكترون واحد من سطح الفلز، فإذا كانت (hv) اقل من (ϕ) فأن الالكترون لاينطلق.

ان نتائج المشاهدات اعلاه تعطي دليلاً:

1. على إن الطاقة الحركية لأي إلكترون منطلق يجب أن تتناسب مع التردد، وهذا متفق مع (أ) أعلاه.
2. عند اصطدام الفوتون مع أي إلكترون فأنه يعطي كل طاقته وعليه فأننا نتوقع مشاهدة الكترونات منطلقة حالما تصطدم تلك الفوتونات مع السطح وهذا يتفق أيضا مع الحالة (جـ) أعلاه.

وهنا يمكن اعتبار ان الضوء عبارة عن سيل من الفوتونات او الجسيمات..

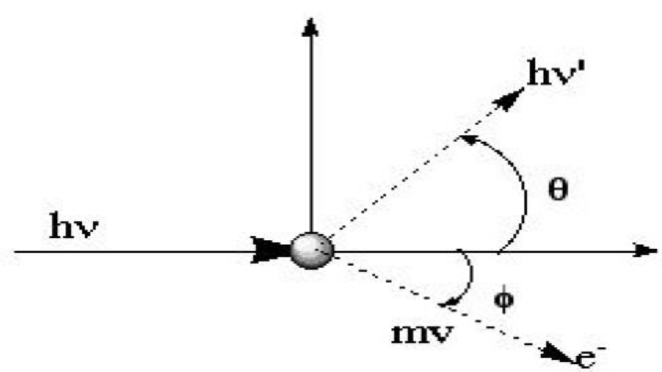
- (d) ظاهرة كومبتُن **The Compton effect**

لقد لوحظ عندما تستطير أشعة X-ray جراء تصادمها بالالكترونات، إن أطوالها الموجيّة تتغيّر قليلاً. وهذه تدعى بظاهرة كومبتون.

وطبقاً للفيزياء التقليدية، إذ تتوقع تعجيل الإلكترون بواسطة المجال الكهربائي للضوء الساقط وعليه فأنه سيكون من المتوقع أن نجد أطوال موجية مختلفة في الأشعة المُستطارة.

إلا انه وجد في الحقيقة إن الطول ألموجي ازداد بمقدار مفرد ومحدد ويعتمد فقط على زاوية الاستطارة من الضوء الساقط، بالإضافة إلى إن الانزياح يكون غير معتمد على الطول الموجي للضوء الساقط.

- إن النظرية الفوتونية للضوء، توضح تلك المشاهدات بشكل جليّ إذا
- اعتمدناها على إنها كطاقة، ف فوتون من الضوء وبتردد (v)
- يكون له زخم طردي مع التردد كما في العلاقة:



$$p = \frac{h\nu}{c} \quad or \quad p = \frac{h}{\lambda}$$

- شكل يوضح حيود الاشعة الساقطة على حزمة من الالكترونات متجهة نحو الاعلى وقد حصلنا على اشعة حائدة بتردد مختلف (ύ) والكتروناً مستطير بزاوية قدرها (Φ) عن خط امتداد الاشعة الساقطة.

- وعليه فأن الاستطارة يمكن اعتبارها على إنها تصادم بين جسيمة ذات زخم (h/λ) و أخرى ذات كتلة m_e

- ومن خلال دمج صفة الطاقة والزخم الخطي بأن يكونا محفوظان في ذلك التصادم، فأنه يمكن أن نحصل على التعبير الرياضي التالي:

$$\text{Compton scattering}: \ \delta\lambda = \left({h}/{m_e c} \right)(1 - \cos\theta) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

- والمعادلة أعلاه تم التأكد منها عملياً. والمقدار ($h/m_e C$) يدعى بطول موجي كومبتُن للإلكترون
- (wave length for electron) وتكون قيمه (2.43pm)

(1pm=10^{-12}m)

- ويكون أقصى انزياح للطول ألموجي ممكن أن يحدث عندما تكون ($\theta = 180°$) وهنا ترتد الى الوراء نحو مصدر الضوء و تكون قيمته (4.86 pm) وبغض النظر عن الطول ألموجي الساقط.

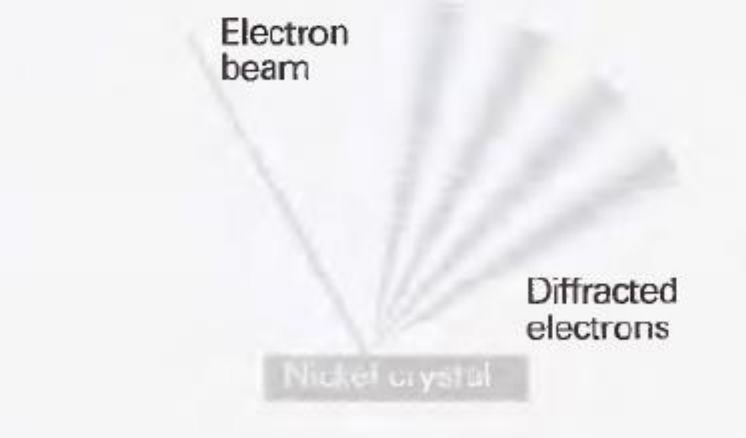


Fig. 8.15 The Davisson–Germer experiment. The scattering of an electron beam from a nickel crystal shows a variation of intensity characteristic of a diffraction experiment in which waves interfere constructively and destructively in different directions.

- (e) حيود الالكترونات The Diffraction of electrons
- إن كل من الظاهرة الكهروضوئية وتأثير كومبتون اظهرا بأن للض
بالإضافة لما تم إثباته بأن للضوء صفة موجيّة الا انه في سنة 25
و Lester Germer شاهدا حيود الالكترونات بواسطة بلورة كم
للموجة صفة الجسيمة وخصائص كل من الجسيمة والموجة يمتز

- وفي سنة 1924 خلُص Louis de broghlie إلى إن أي جسيم
- ليست فقط الفوتونات و تنتقل بزخم p يجب أن يكون لها شيء
- الطول ألموجي ومعطى بعلاقة دي برولي التالية :

$$\boxed{\lambda = \frac{h}{p} \;\ldots\ldots\ldots\ldots\;\ldots\ldots\ldots .\;(8)}$$

- وقد تحقق من التعبير أعلاه كلٍ من Davisson – Germer تجريبيّاً وبالنسبة للفوتونات بظاهرة كومبتُن.

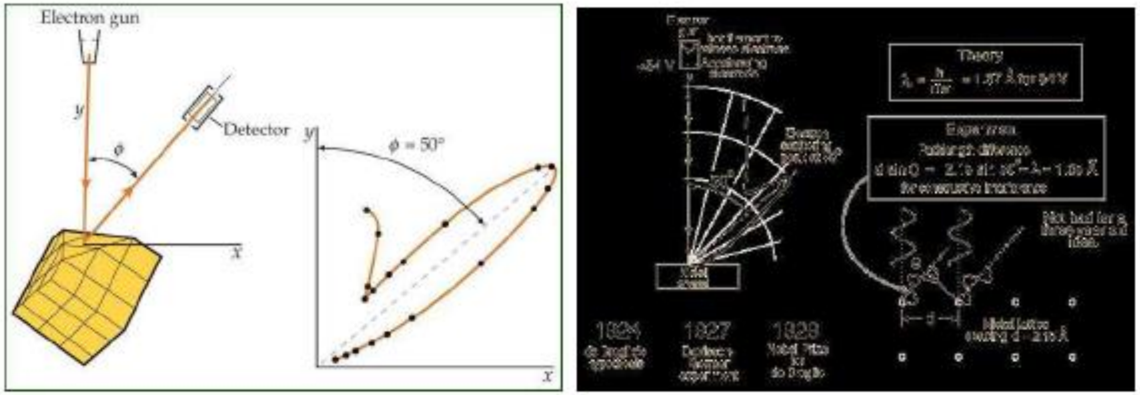
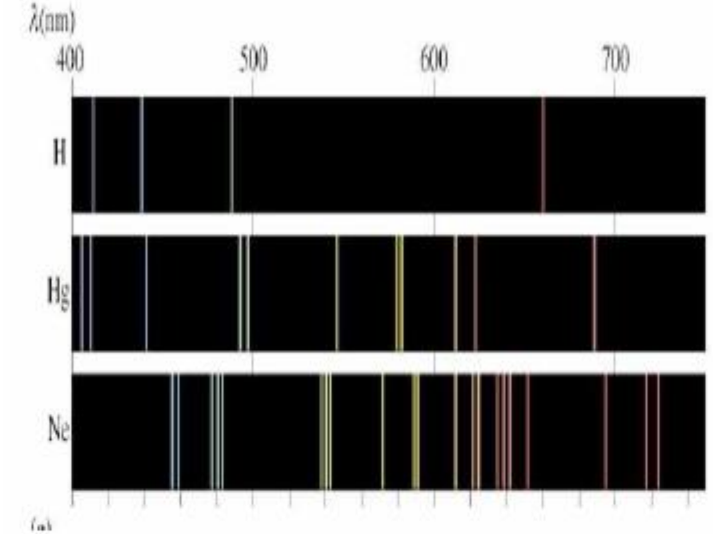


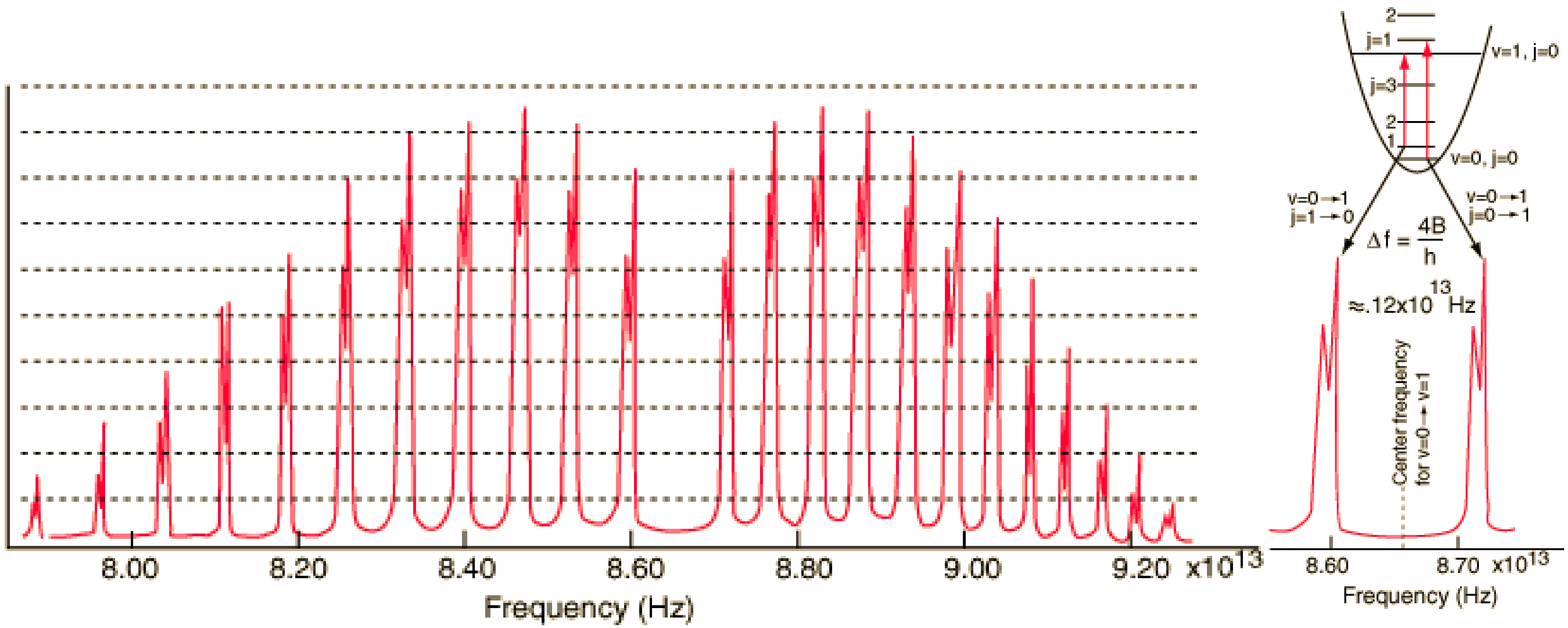
Figure 2.3: Electron diffraction off nickel.



13

- **13.2 (F) الاطياف الذرية والجزيئية & molecular spectra**
- **إن الدليل المباشر على تكمم الطاقة. يأتي من مشاهدة الترددات للـ والجزيئات إذ أظهرت إن الامتصاصات محددة وتردداتها واضحة و في حالة امتصاص الطاقة أو انبعاثها.**
- **وعليه فأنه يجب أن يقترح ميكانيك جديد لتفسير الأطياف الذرية و الكم.**

- **شكل يوضح خطوط اطياف الانبعاث للذرات المثارة لكل من الهيدروجين والزئبق و النيون**



شكل :

طيف الاهتزاز-ألدوراني لجزيء HCl إذ تمثل الامتصاصات الطيفية لحالات انتقالات الطاقة من الحالة الأرضية إلى الحالة المثارة الأولى للحركة الاهتزازية للجزيء

كم 3

شرح دالة الموجة

Interpretation of Wavefunction

ان توضيح (ψ) يكون مستنداً على فرضية اقترحت من قبل العالم ماكس بورن وتستند على المشابهة للنظرية الموجيّة للضوء والتي فيها مربع السعة للموجة الكهرومغناطيسية يكون ممثلاً كالشدة ومن ثم بشروط الكم كوجود عدد من الفوتونات (تواجدت). فسيكون توضيح مقترح Born هو المربع لدالة الموجة لـ او ψ *ψ ا ذا ψ تكون مقداراً معقداً) سيتناسب أيضا مع احتمالية إيجاد الجسيمة لكل نقطة في الفضاء خصوصاً بالنسبة لنظام

باتجاه – واحد :

اذا كانت (السعة) دالة الموجة لجسيمة هي (ψ) عند نقطة معينة (x).

- فان الاحتمالية لتواجد تلك الجسيمة بين (x) و $(x+dx)$ تكون متناسبة مع الحد ($\psi^* \psi\, dx$).
- وذلك يعني ان $\psi^* \psi$ سيمثل كثافة الاحتمالية (طالما إنها يجب أن تكون مضروبة بالطول المتناهي في الصغر للمنطقة (dx) لأجل الوصول إلى احتمالية (ψ) نفسها والتي تدعى سعة الاحتمالية.
- فبالنسبة لجسيمة لها القدرة لان تتحرك في ثلاث اتجاهات (مثلاً الكترون قرب نواة في الذرّة) فان دالة الموجة تعتمد على النقطة r نسبةً للاحداثيات x,y,z

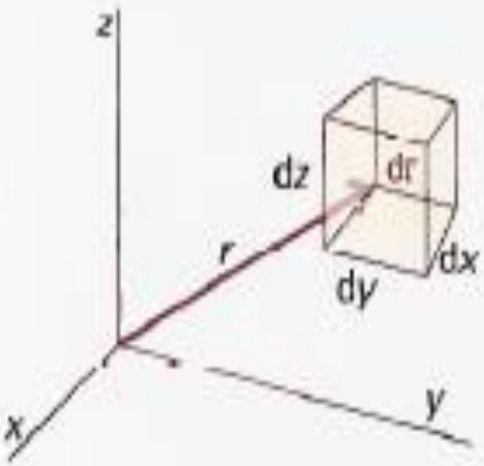


Fig. 8.20 The Born interpretation of the wavefunction in three-dimensional space implies that the probability of finding the particle in the volume element $d\tau = dxdydz$ at some location r is proportional to the product of $d\tau$ and the value of $|\psi|^2$ at that location.

- للاحداثيات (x, y, z) وسيكون التوضيح
- لـ ($\psi_{(r)}$) كما في الشكل المجاور والذي يوضح استيضاح Born لدالّة الموجة في اتجاهات ثلاثة لايجاد الجسم في العنصر الحجمي $d\tau$ =dxdydz

عند موقع r يتناسب طرديا لمقدار حاصل الضرب لـ $d\tau$ و القيمة لـ ψ *ψ عند ذلك الموقع.

- **من ثم يمكن القول:**
- **اذا كانت السعة** *(الضخامة)* **لدالة الموجة لجسيمة هي ψ عند نقطة (r) فأن احتمالية ايجاد تلك الجسيمة في الحجم المتناهي في الصغر ($d\tau$ =dxdydz) عند النقطة r تتناسب مع ($\psi^*\psi\, d\tau$) .**

- **مثال 13.2**
- اذا كانت دالة الموجة لالكترون في اوطأ حالات الطاقة لذرة الهيدروجين هي : $\psi_{(r)} \propto e^{-r/a_0}$ وفيها $a_{(0)} = 52.9\ pm$ و r هي المسافة عن النواة.

* لاحظ ان دالة الموجة تعتمد فقط على المسافة وليست على الموقع الزاوي.

- احسب الاحتماليتان النسبيّتان لإيجاد الالكترون في داخل حجم صغير وبقدر ($1.0\ pm^3$) موجود:

(أ) عند النواة، (ب) عند مسافة ($a_{(0)}$) عن النواة.

- الحل :
- تتناسب الاحتمالية مع المقدار ($\psi^2 \ d\tau$) الذي يُحسب عند الموقع المفترض وان الحجم يكون صغير جداً (حتى ولو بمقياس حجم الذرة) اذ يتيح ذلك لنا من إهمال الاختلافات في (ψ) المتوقعة، وعليه فأنه يمكن كتابة
- $(d\tau = \delta\,\tau = \ 1.0\,Pm^{\,3} \ )$
- (أ)- عند النواة ستكون قيمة (r = 0) ومن ثم فأن:

$$\psi^2 \ \propto \ \ell \ \ \text{and} \qquad \psi^2 \ \ \delta\,\tau \propto 1.0$$

- **ب-** عند مسافة $r = a_{(0)}$ (لقيمة عشوائية) ولكن باتجاه محدد،
- فان: $\psi^2 \delta\tau \propto e^{-2} \times 1.o = 0.14$

∴ نسبة الاحتماليات ستكون :

$$\frac{1.0}{0.14} = 7.1$$

- <u>تعليق :</u>
- لاحظ انه يكون اكثر احتمالاً (وبنسبة 7) بأن نجد الالكترون عند النواة من ان يكون في ذلك العنصر الحجمي عند مسافة ($a_{(0)}$) من النواة. فان احتمالية وجود الالكترون في نفس الحجم عند المسافة (1ملم) ستكون ببساطة ليست صفراً ولكن تكون من الصغر يمكن اهمالها.
- <u>تمرين :</u>
- اذا كانت دالة الموجة لأوطأ طاقة اوربيتال في ايون He^- هي ($\psi \propto e^{-2r/a_0}$)، فاعد الحسابات لذلك الايون.
- (اي تعليق)

- **فاذا كانت (ψ) هي الحل لمعادلة شرودنكَر وكذلك لـ (N) حيث ان (N) هو اي ثابت. ذلك يعني، دائماً يمكن إيجاد عامل كالاحتمالية مثلاً في مفهوم بورن Born فتصبح العلاقة هي علاقة تساوي وهذا هو أول تبسيط مهم يمكن افتراضه، ومن ثم العامل (N) والذي دُعي فيما بعد بثابت التطبيع (Normalization Constant). فاذا ضمنّا N مع دالة الموجة فان ايضاح بورن ينص على ان احتمالية وجود الجسيمة في المدى (dx) تكون مساوية الى**

$$(N\psi^*)(N\psi)dx$$

- وكذلك حاصل الجمع للفضاءات الحجمية لكل الاحتماليات كلٍ على حده. يجب ان يكون وحدة واحدة (احتمالية الجسيمة في اي مكان في النظام تكون وحدة واحدة **Unity**) ويعبر عنها بالتكامل التالي :

$$N^2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1 \quad \text{or} \quad \mathrm{N}^2 = 1 / \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

- ومن ثم بأخذ التكامل لجميع الاحتمالات يصبح بالامكان ايجاد ثابت التطبيع. وهذه الطريقة تدعى بتطبيع دالة الموجة.

- * ومن الان ولاحقاً سنستخدم دالة الموجة المطبعة أي انه من ألان ولاحقاً سنفترض إن (ψ) ستكون متضمنة عامل التطبيع فنكتبها :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = 1 \quad \ldots\ldots\ldots \qquad \text{-- -- ---------(6)}$$

وفي حالة الاتجاهات الثلاثة فان دالة الموجة ستُتطبع كما يلي:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dxdydz = 1 \quad \text{or as} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi d\tau = 1 \qquad \text{---- (7)}$$

- **<u>مثال 13.3</u>**
- **دالة الموجة المستخدمة لذرة الهيدروجين في المثال 13.2 هي غير مطبعة، طبعها.**
- **<u>طريقة الحل :</u>**
- **قيم N من المعادلة (7) اعلاه. العنصر الحجمي في ثلاثة اتجاهات في الفضاء يكون ($d\tau = dx\, dy\, dx$). ولكن في مسائل ذات تماثل كروي كما في هذه الحالة فانه سيكون من السهل أن نحل بتعبير الإحداثيات الكروية كما في الشكل السابق أي إن:**

$$x = r\sin\theta \ \cos\phi \quad ; y = r\sin\theta\sin\phi \ ; \ \ z = r\,cos\theta$$

- ومن ثم فان العنصر الحجمي يكون:

$$d\tau = r^2\, dr Sin\theta d\theta d\phi$$

- ولنصف قطر r يقع ضمن مدى من صفر إلى ∞ فان لـ θ (تمثل الارتفاع colatitudes) وتاخذ القيم من 0 الى π و العلو اوالسمتي (Azimuth) ياخذ القيم من 0 الى 2π

- **<u>الجواب :</u>**
- **من المعادلة (7) وبها** $\psi \propto \mathbf{N\,e}^{-\mathbf{r}/\mathbf{a_0}}$ **نجد ان**

$$\int \psi^* \psi d\tau = N^2 \int_0^{\infty} r^3\, e^{-\frac{2r}{a\,(0)}}\, dr \int_0^{\pi} sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\theta$$

$$= N^2 \left\{ \left(\frac{a_0^3}{4} \times 2 \times (2\pi)\right) \right\} = \pi a_0^3\, N^2$$

- **ومن ثم، لأجل جعلها تساوي وحدة واحدة اي ان**
- **N=** $\left(1/\pi a_0^3\right)^{½}$

- **فان دالة الموجة المطبعة ستصبح:**
-

$$\psi = \left(1/\pi a_0^3\right)^{½} \; e^{-r/a_0}$$

- **<u>تعليق :</u>**
- **اذا اعيد المثال 13.2 فاننا يمكن الحصول على الاحتماليات الحقيقية لايجاد الالكترون في العنصر الحجمي لكل موقع وليست فقط قيمها النسبية فيكون لـ (أ) $2.2x10^{-6}$ و**
- **لـ (ب) $3.1x10^{-7}$.**

- **<u>مثال :</u>**
- **طبع دالة الموجة لـ +He المعطاة في المثال (13.2)**
- **الجواب** **N=**$\left(8/\pi a_0^3\right)^{½}$

- **التكمم:**
- **_ان قبول ايضاح بورن يتطلب منا بأن نضع تحفظ على الدوال الموجية واهمها بأن : يجب ان لاتكون دالة الموجة لانهائية بمكان ما. * (بأن تكون حادة ومستدقة ولها عرض صفري تقريباً) وثابت التطبيع يكون صفر**

كم4

التكمم

- **13.3 (c) التكمم :**

ان قبول ايضاح بورن يتطلب منا بأن نضع تحفظ منه على الدوال الموجية واهمها بأن :

1. يجب ان لاتكون دالة الموجة لانهائية بمكان ما.

* (بأن تكون حادة ومستدقة ولها عرض صفري تقريباً) وثابت التطبيع يكون صفر. ان ذلك يعني ان الدالة المطبعة تكون صفر في جميع الامكنة ماعدا عندما تكون قيمها بقيمة لانهائية والذي يكون غير حقيقي.

ان هذه الافتراضات مطلوبة لبعض الحلول لمعادلة شرودنكَر وانها تعطي حلولاً مقبولة والتي سنراها لاحقاً.

3

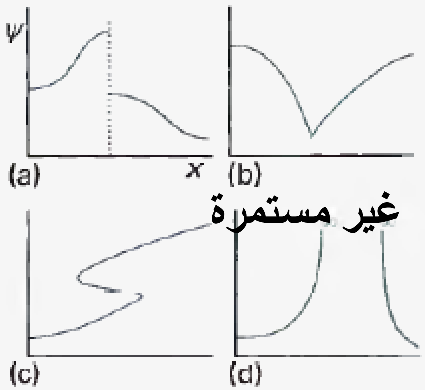


Fig. 8.24 The wavefunction must satisfy stringent conditions for it to be acceptable. (a) Unacceptable because it is not continuous; (b) unacceptable because its slope is discontinuous; (c) unacceptable because it is not single-valued; (d) unacceptable because it is infinite over a finite region.

غير محددة القيمة

ميلها غير مستمر

لانهائية ضمن مدى محدد

- فالمطلب بأن نجعل (ψ) لانهائية في كل الامكنة هو ليست ما اراده استيضاح بورن فقط، فبامكاننا ان نتصور دالة غريبة تعطي قيم عليا لاكثر من قيمة لـ $\psi^*\psi$ و لنقطة مفردة.
- وان استيضاح بورن يتضمن بأن مثل تلك الدوال غير مقبولة لانها ستكون غير منطقية بأن تملك اكثر من احتمالية واحدة، اي ان الجسيمة يجب ان تكون عند نقطة معينة. ان هذا التحفظ عُبر عنه بتعبير بالقول ان دالة الموجة يجب ان تكون ذات قيمة محددة Egined valued
- وبما ان معادلة شرودنكَر هي معادلة تفاضلية من الرتبة الثانية فأن المشتقة الثانية لـ (ψ) يجب ان تكون محددة جداً اذا كانت المعادلة ممكن تطبيقها في كل الامكنة. وهنا يمكن اخذ المشتقة الثانية للدالة فقط اذا كانت مستمرة (وعليه فسوف لاتكون هناك خطوات حادة فيها

فمثلاً عند اخذ المشتقة الاولى للدالة فان ميلها يجب ان يكون مستمر (اي لايوجد تغير فجائي فيه). اي اننا سنتعامل مع دوال موجة حقيقية

* تكون دالة الموجة حقيقية ومقبولة فقط اذا كانت:

أ- مستمرة ، ب- لها ميل مستمر ، ج- ذات قيمة مفردة ، د- ان تكون محددة

ان التحفظات القاسية اعلاه لحل معادلة شرودنكَر تجعل حلها غير حقيقي الا في حالات محددة من الطاقة E (اي غير ممكنة لاي قيم عشوائية).

- وبعبارة اخرى، الجسيمة ممكن ان تمتلك فقط طاقات محددة وإلا دالة الموجة لها ستكون غير مقبولة.

- **<u>13.4 مبادئ ميكانيك الكم :</u>**

ان دالة الموجة تحتوي كل ماتريد تعلمه من النتائج المختبرية والتي يمكن اجرائها على النظام.

- **يمكن توضيح نظرية الكم بالاعتماد على التطبيقات المختبريّة او بأستخدام نموذج الجسيمة الحرة في اتجاه واحد. ونحن اصلاً قد كتبنا حلاً لمعادلة شرودنگر للحركة الانتقالية الحرة كما في المعادلة (3) انفاً وكانت حالة خاصة للحل العام للمعادلة (2) :**

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \qquad \text{..................} (1)$$

وقد رأينا ان دالة الموجة قد اعطيت قيمة لـ k تشير الى ان الجسيمة لها زخم خطي **$p=k\hbar$**
وأحد المعادلات التي سنشرحها الان هي تلك التي تحتوي على المعاملات A و B

• المراقبات و المشغلات للنظام Observables & Operators

- لنفترض ان المعادلة (1) قد كُتبت بالشكل التالي :

$$H\psi = E\psi \;\; with\ (in\ one\ dimention)\ H = -\frac{\hbar^2 d^2}{2mdx^2} + \mathbf{V}(x) \;\; \ldots\ldots\ldots (2)$$

- وهنا H هو حارس او عامل او متغيّر يعمل على الدالة (ψ) وفي هذه الحالة يأخذ مشتقته الثانية. فالحارس (H) يلعب الدور الخاص في ميكانيك الكم ويدعى بـ حارس- هاميلتون Hamiltonian نسبة للعالم William Hamilton الذي طوّر الميكانيك التقليدي بتحويله مباشرةً الى ميكانيك الكم.
- فعند كتابة (H ψ = E ψ) فان معادلة شرودنگر ستكون لها معادلة قيم حديّة
- Eigen value equation كما يلي :
- (Operator) (function) = (numerical factor) (same function) ....(3)
- ففي حالة $(H\psi = E\psi)$ فان العامل العددي الى اليمين والذي يدعى بالقيمة الحديّة للحارس هو الطاقة E والدالة (والتي يجب ان تكون نفسها في كلا الجانبين في معادلة القيمة الحدية) ستكون الدالة الحديّة التي تشير الى القيمة الحدية. وفي حالتنا هذه ، الدالة الحدية ستكون دالة الموجة التي تشيرالى الطاقة E .

- ان اهم معادلات القيم الحدية هي تلك التي تأخذ الشكل التالي

(Operator) (Wave function) = (observable) (wave function) =(energy) (wave function)

والتي تمثل معادلة شرودنكَر. والتي يمكن اعادتها بالنسبة للخصائص الاخرى (والتي تدعى (الخصائص) بمراقبات النظام) وبشكل عام تكتب المعادلة اعلاه بالترتيب التالي

- (Operator) (wave function) = (observable) (wave function). . . . . . (4a)

وتمثل كما يلي:

$$\hat{O}\psi = O\psi \quad ....(4b)$$

وهنا ($\hat{O}$) حارس (مثل الحارس الهاملتوني Hamiltonian H) والذي يشير الى الـ observable (O) و الذي يمثل الطاقة E.

ومن ثم فاذا علمنا دالة الموجة (ψ) وكذلك الحارس operator الذي يشير الى الـ Observable (مراقب النظام) للنظام المطلوب دراسته، فاننا يمكن استنتاج ناتج اي مشاهدة للخاصيّة او اي تأثير لتلك الخاصيّة.

(مثل طاقة الذرة) وذلك بأنتخاب العامل O لمعادلة القيم الحديّة المقابلة، فأول خطوة هي ايجاد الحارس Operator الذي يقابل (مراقب النظام) Observable المعطى.

وان هيئة الحارس Operator للزخم الخطي تكون احدى مسلمات فرضيات postulates ميكانيك الكم :

$$\hat{P} = \left(\frac{\hbar}{i}\right) d/dx \quad .... (5)$$

ولاجل ايجاد قيمة الزخم الخطي الذي تملكه الجسيمة او تؤثر به ، علينا مفاضلة دالة الموجة بالنسبة لـ (x) ومن ثم نأخذ الزخم P من معادلة القيم الحديّة:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = P\,\psi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

* كما ان هيئة الحارس Operator بالنسبة للموقع هو ايضاً احدى المسلمات الاساسيّة لميكانيك الكم. وهو ببساطة الضرب بالاحداثي (x)

فمثلاً لنفترض انتخبنا B = 0 لاحد دوال الموجة للجسيمة الحرة المعطاة في المعادلة (1) انفاً، فأن $\psi = Ae^{ikx}$

$$\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = A\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{de^{ikx}}{dx}\right) = A\left(\frac{\hbar}{i}\right)(ik)e^{ikx} = k\hbar Ae^{ikx}$$
$$= k\hbar\psi$$

حيث ان الزخم $P = k\hbar$ كما نعلم. ولكن لنفترض اننا اخترنا دالة الموجة وفيها A = 0 . فبنفس الخطوات نجد ان:

- ولكن لنفترض اننا اخترنا دالة الموجة وفيها A = 0 . فبنفس الخطوات نجد ان:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{d\psi}{dx}\right) = B\left(\frac{\hbar}{i}\right)\left(\frac{de^{-ikx}}{dx}\right) = B\left(\frac{\hbar}{i}\right)(ik)e^{-ikx}$$
$$= k\hbar B e^{-ikx} = -k\hbar\psi$$

وقد اظهرت ان الجسيمة الموصوفة بدالة الموجة (e^{-ikx}) لها نفس قيمة الزخم (ونفس الطاقة الحركية) ولكن الان لها زخم بأتجاه x - (الزخم كمية متجهة وان الاشارة تعطي الاتجاه)

كم 5

التطابق وتوقع القيم

Superposition and expectation of values

- لنفترض انه لدينا دالة موجة لجسيمة حرة فيها A = B ، فما هي قيمة الزخم الخطي لتلك الجسيمة ؟
- اذا استخدمنا تقنية الـ Operator فأننا بسرعة ندخل في حل تلك المشكلة. فأولاً تكون دالة الموجة هي:

$$\psi = A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) = 2ACoskx$$

- وهذه دالة موجة تامة او نموذجية وممتازة، بينما عند حلها بالنسبة لـ ($\hat{p}$) فنجد

$$\frac{\hbar}{i}\frac{d\psi}{dx} = \frac{2\hbar}{i}A\frac{d\cos kx}{dx} = -\frac{2k\hbar}{i}A\sin kx$$

- وهنا ليست معادلة قيم حديّة بسبب ان الدالة في جهة اليمين تختلف عن تلك الاصلية، فعند حدوث ذلك فأن ميكانيك الكم يطلب منا توضيح ذلك اي لماذا زخم تلك الجسيمة غير محدد. في حين ان الزخم لم يكن غير محدد كلياً، بسبب ان جيب تمام دالة الموجة يكون حاصل جمع (الشرط التقني او الفني هو تطابق خطي) لـ e^{ikx} و e^{-ikx} وكما رئينا كلٍ منهما يشير الى حالة زخم محددة كلٍ على حدة.

- فيمكن كتابة التطابق Superposition رمزياً كما يلي:

$$\psi = \;(\circ\rightarrow) + \psi(\leftarrow\circ)$$

وتوضح كما يلي:

- اذا قيس زخم الجسيمة فأن قيمته ستكون ($k\hbar$)، ولكن نصف القياسات ستظهر بأنها تتحرك نحو اليسار.
- ونفس التوضيح يكون بالنسبة لدالة موجة كتبت بهيئة التطابق مثلاً اذا كانت دالة موجة تكون حاصل جمع لعدة دوال موجيّة لزخوم خطيّة مختلفة وقد كتبت بالهيئة التالية :

$$\psi = c_1\psi_{momintum1} + C_2\psi_{momintum2} + \dots\dots$$

- حيث ان (C_1 و C_2 و 000) هما معاملات فان ميكانيك الكم سيخبرنا ما يلي:

1- عندما يقاس الزخم، ان احدى القيم لـ $momintum1$ و $momintum2$ يمكن ايجادهما اذا وقعت فقط الدوال الحديّة في التطابق0

2- سنجد انه لايمكن تحديد القيم المحتملة التي استنتجناها انها غير مطابقة0

3- ان احتمالية قياس mumintum1 في سلسلة متتالية يتناسب مع المربع للمعامل (C_1) على وجه الخصوص يتناسب لـ $C_1^* \, C_1$ اذا كان C_1 معقد) ونفس الشئ للقيم الاخرى.

4- معدل القيمة لعدد كبير من المشاهدات يعطى بالقيمة المتوقعة للـ observable فالقيمة المتوقعة Expectation value (الرمز : $< O >$) تحسب من دالة الموجة كما يلي :

- **اذا وصف النظام بدالة موجة مطبعة (ψ) فان القيمةالمتوقعة للـ observable (O) تُعرف كما يلي:**

$$Expectation\ Value\ of\ O:\ < O > = \int \psi^* \, \hat{o} \, \psi \, d\tau \quad .....(7)$$

- **حيث ان (Ô) هو عامل رياضي (حارس) يشير الى O(أي للقيم المشاهدة أي التي تم الحصول عليها تجريبيا).**

مثال 13.5

- **احسب متوسط المسافة لالكترون عن نواة ذرة الهيدروجين**

الحل :

- **لقد حصلنا على الدالة المطبعة في المثال (13.3) السابق وان الاوبريتر المقابل للمسافة عن النواة يكون عملية الضرب بالمقدار r.**

- **13.4(C)مبدء اللاتحديد : the uncertainty principle**
- لقد شاهدنا ان دالة الموجة للجسيمة تكون Ae^{ikx}، وهي تشير الى حالة محددة للزخم الخطي، ولنجعلها تنتقل نحو اليمين
- وبزخم ($k\hbar$) ولكن يمكن ان نسأل عن موقع تلك الجسيمة عندما تكون في تلك الحالة.
- ان توضيح بورن يجيب على هذا التساؤل بهيئة كثافة الاحتمالية ($\psi^*\psi$)، وفي هذه الحالة نجد

$$\psi^*\psi = \left(Ae^{ikx}\right)^*\left(Ae^{ikx}\right) = \left(A^*e^{-ikx}\right)\left(Ae^{ikx}\right) = A^2$$

- ان كثافة الاحتمالية هذه ثابتة وقيمتها A^2 وتكون غير مرتبطة بـ x . ومن ثم فان الجسيمة لها احتمالية متساوية وهي نفسها في اي موقع وجدت.
- وبتعبير اخر اذا حُدد الزخم بدقة، يكون من غير المحتمل استنتاج موقع الجسيمة. ان ذلك النصف الاول من مبدءهايزنبرغ في اللاتحديد كما ان من احد مبادئ الكم ينص انه من غير الممكن تحديد زخم وموقع الجسيمة في ان واحد.
- وقبل شرح هذا المبدء بتفصيل اكثر علينا ان نناقش النصف الثاني منه بأنه اذا عُلم الموقع للجسيمة بالضبط فأننا لايمكن ان نجد اي قيمة للزخم، فالجدل اعلاه يقودنا الى فكرة تمثيل دالة موجة كمتطابقة الدوال الحديّة، وتجرى كما يلي :
-

6

- اذا علمنا جسيمة في موقع محدد، فان دالتها الموجية يجب ان تكون كبيرة وتكون صفر في المواقع الاخرى كما في الشكل المجاور
- ان مثل دالة الموجة هذه يمكن ايجادها من حاصل جمع عدد قليل من دوال الموجة (جيب او جيب تمام) ستعطي احتمال عريض كما في الشكل (a) من الصفحة التالية

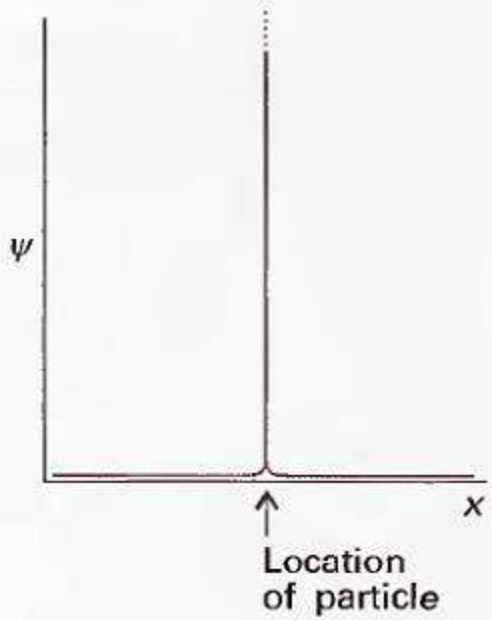


Fig. 8.30 The wavefunction for a particle at a well-defined location is a sharply spiked function that has zero amplitude everywhere except at the particle's position.

- ان مثل دالة الموجة هذه يمكن ايجادها من حاصل جمع عدد قليل من دوال الموجة (جيب او جيب تمام) ستعطي احتمال عريض كما في الشكل المجاور وفيه و الذي يمثل دالة موجة لجسيمة وقد حُدد موقعها بشكل مريض ولكن يمكن ايجاده باخذ عدة متطابقات لدالة الموجة ولطول موجي محدد والذي يتداخل تداخلا بناءً في مكان واحد ولكن تداخلا هداما في المواقع الاخرى0 وكما نشاهد اذ كلما زادة المتطابقات اصبح الموقع اكثر دقة وكما في المنحنى المؤشر بـ 2 و 5 و 21 و عليه سنحتاج الى عدد غير محدد لايجاد دالة موجة لجسيمة محددة بموقع محدد بدقة0
- عندها توصل Werner Heisenberg الى صورة كم تدعى علاقة عدم تأكيد موقع – زخم كما يلي:

$$\delta P \delta q \geq ½\hbar \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (8)$$

- حيث ان (δP) يمثل الشك في الزخم الخطي (وهو انحراف معدل الجذر التربيعي((root-meansquare, RMS deviation) للزخم من متوسط قيمته) و (δq) هو الشك في الموقع (اي الانحراف في RMS من معدل الموقع اساساً نصف العرض للتطابق في الشكل السابق) و p و q يشيران الى نفس الاتجاه في الفضاء وكذلك بالنسبة للموقع على المحور (x) والزخم بموازاته اذ يكونان محددان بعلاقة اللادقة، الموقع على (x) والحركة على امتداد y او z لاتكون مقيدة او محددة او ممنوعة.

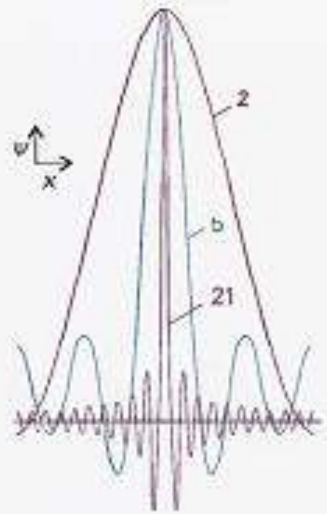


Fig. 8.31 The wavefunction for a particle with an ill-defined location can be regarded as the superposition of several wavefunctions of definite wavelength that interfere constructively in one place but destructively elsewhere. As more waves are used in the superposition (as given by the numbers attached to the curves), the location becomes more precise at the expense of uncertainty in the particle's momentum. An infinite number of waves is needed to construct the wavefunction of a perfectly localized particle.

Exploration Use mathematical software or an electronic spreadsheet to construct superpositions of cosine functions as $\psi(x) = \sum_{k=1}^{N} (1/N)\cos(k\pi x)$, where the constant $1/N$ is introduced to keep the superpositions with the same overall magnitude. Explore how the probability density $\psi^2(x)$ changes with the value of N.

ان علاقة (هايزنبرغ) تطبق على عدد من المشاهدات الفيزيائية (كالطاقة مضروبة في الزمن) غير تلك التي تخص الموقع والزخم اذ يتضمنان الطاقة والعمر الزمني وخصائص تتعلق بالزخم الزاوي (والتي سنواجهها في المحاضرات القادمة).

- **مثال 13.6 ص 309**

- اذا كانت سرعة جسيم مقذوف كتلته 1.0g هي ضمن ($10^{-6}ms^{-1}$) احسب مقدار الشك في الموقع.

طريقة الحل :

- خمّن δP من ($m\delta v$) حيث ان (δv) هو مقدار الشك في السرعة.
- ثم استخدم المعادلة $\delta P \delta q \geq ½\hbar$ لتقدير اقل شك في الموقع (δq)

الجواب :

- اقل شك في الموقع يكون :

$$\delta q = \hbar/_{2m\delta v} = 1.055 \times 10^{-34} Js/2 \times (1.0 \times 10^{-3}kg) \times (1 \times 10^{-6}ms^{-1})$$
$$= 5 \times 10^{-26}\ m$$

تعليق :

- ان ذلك المقدار يعتبر مهمل للجسيمات بهذا الحجم، بينما، عندما تكون الكتلة هي بقدر كتلة الالكترون، فان مقدار الشك في الموقع في السرعة للسرعة المعطاة، سيكون اكبر بكثير من ابعاد الذرة، وكذلك بالنسبة لاي مسار لمقذوف لايمكن ايجاد موقعه وزخمه في ان واحد.

مثال :

- خمن اقل شك في السرعة لالكترون في ذرة الهيدروجين (بعدها $2a_0$)

كم 6

Quantum theory :

Techniques & Application

- **مقدمة :**
- توجد هناك ثلاثة انواع من الحركة : الانتقالية Translational والاهتزازية Vibrational والدورانية Rotational.
- وتلعب الحركات الثلاثة دوراً مهماً في الكيمياء لانها تمثل السبل المهمة التي تخزن الجزيئة الطاقة بها. فمثلاً تعاني الجزيئات في حيّز مغلق حركة انتقالية وان الطاقة الحركية Kinetic energy ستكون عبارة عن اسهام في الطاقة الداخلية للعينة. فالجزيئات يمكن ان تدور وتنتقل بين مستويات طاقة الدوران المسموحة وهذه الانتقالات هي التي تعطي طيف الدوران لتلك الجزيئات.
- والاواصر بأمكانها ايضاً ان تهتز : وهي تشكل مخزن اضافي للطاقة ايضاً، وان الانتقالات بين مستويات طاقة الاهتزاز تعطي اطياف الاهتزاز vibrational spectra.
- وكذلك الالكترونات في الذرات والجزيئات تخزن الطاقة في طاقتها الحركية الانتقالية حول الذرة وفي طاقة الجهد (potential energy) بتأثرها مع النواة وانجذابها نحوها.
- كما اننا سنركز في دراستنا للكم على دراسة خصائص ميكانيك الكم بمساعدة مجموعة من التقنيات الرياضية للتعامل مع هذه الانواع من الحركة.

• 1- الحركة الانتقالية Translational mation

• يمكن وصف ميكانيك الكم للحركة الحرة بمعادلة شرودنكَر التالية :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) d^2 \frac{\psi}{dx^2} = E\,\psi \,\ldots\ldots\ldots (1)$$

• حيث ان $\hbar$ وتقرأ h-cross او h-bar و ψ تمثل دالة الموجة

والحل العام للمعادلة السابقة هو

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \qquad E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

فعند وضع B = 0 سنحصل على دالة موجة تشير الى جسيمة لها زخم خطي قدره ($p = k\hbar$) بالاتجاه الموجب من x (نحو اليمين) وعندما نجعل A = 0 سنحصل على دالة موجة تشير الى جسيمة لها نفس الزخم ولكن متجهة نحو اليسار. وفي كلا الحالتين موقع الجسيمة لايمكن تحديده او استنتاجه تماماً . لاحظ ،. بينما جميع قيم k ومن ثم جميع قيم الطاقة E تكون مسموحة، الطاقة للجسيمة الحرة تكون غير مكممة.

المعادلة 2 هي شكل اخر لحلول دالة الموجة للجسيمة الحره و اللتي سنحتاجها في الاشتقاق في هذه المحاضرة:

$$H\psi = E\psi \;\; with\; (in\; one\; dimention)\; H = -\frac{\hbar^2 d^2}{2mdx^2} + V(x) \;\ldots\ldots\ldots (2)$$

The partical in a box :14.1(a)

يمكن ايجاد الطاقة المكممة حالما يتم تحديد مدى الحرية للجسيمة. ولاجل توضيح هذه الصفة لنتصور المشكلة●
لـ جسيمة في صندوق لها كتلة قدرها m
ومحصورة بين جدران عند x = 0 و x = L
وان طاقة الجهد في اي مربع داخل الصندوق = صفر ولكنها سترتفع الى اللانهاية عند الجدران كما في الشكل المجاور.

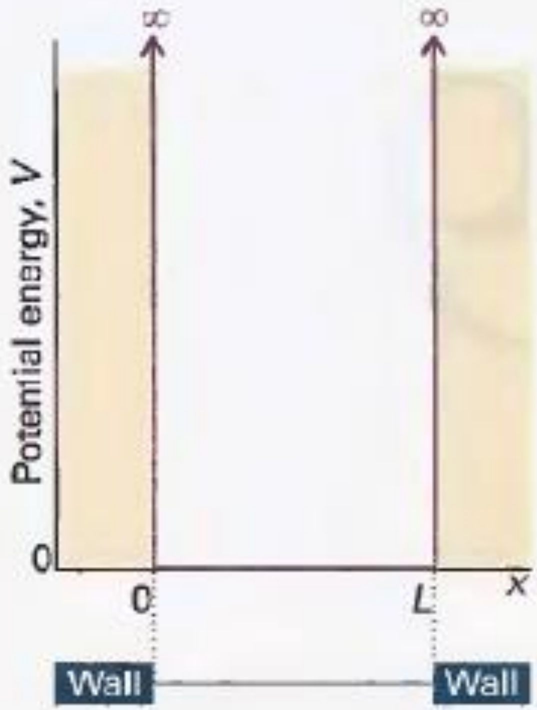


Fig. 8.1 A particle in a one-dimensional region with impenetrable walls. Its potential energy is zero between $x=0$ and $x=L$, and rises abruptly to infinity as soon as it touches the walls.

فأن معادلة شرودنكَر للمنطقة بين الجدران والتي فيها الجهد (V=0) تكون

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) d^2 \frac{\psi}{dx^2} = E\,\psi \ldots\ldots.. (3)$$

وتكون نفسها للجسيمة الحرة، وعليه فأن الحل العام يكون نفسه، فمن الملائم كتابة الحل بالشكل التالي:

- وتكون نفسها للجسيمة الحرة، وعليه فأن الحل العام يكون نفسه، فمن الملائم كتابة الحل بالشكل التالي:

$$\psi_k(x) = C \sin kx + D \cos kx \qquad E_k = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

- ---------------------------------------(4)

ملاحظة: المعادلة (4 و 2) هما متشابهتان ، اذا استخدمنا العلاقة التالية:

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

- وقد اختصرنا او دمجنا جميع العوامل العددية في المعاملان A و B

والان لنتصور معادلة شرودنكَر لـ (x < 0) و لـ (x > L) وفيها تكون الطاقة للجهد مالانهاية (اي عند الجدران)، فان ابسط طريقة للتعامل مع هذه المنطقة بأن نفترض ان طاقة الجهد لاتكون لانهائية ولكن نعتبرها كبيرة جداً ومن ثم سنسمح بأن نفترض (V) تصبح لانهائية لاحقاً. فان معادلة شرودنكَر تكون:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) d^2\frac{\psi}{dx^2} + V\psi = E\,\psi$$

- وبأعادة الترتيب

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \left(-\frac{2m}{\hbar^2}\right)(V-E)\psi \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots(5)$$

ان الصيغة المقنعة لهذه المعادلة يمكن توضيحها كما يلي:

اذا كانت المشتقة الثانية لـ (ψ) موجبة فهذا يعني ان الانحناء (التقوس) لدالة الموجة هو تقعر (⌣) واذا كان سالباً فأن التقوس يكون محدبا (⌢) . ولنفترض ان قيمة (ψ) حدث وان كانت موجبة في داخل مادة الجدران وعند الحافة الداخلية للجدار، فانه بما ان الجهة اليمنى من المعادلة (5) موجبة (بسبب كون V كبير جداً فانها بالتأكيد ستزيد على قيمة E وستكون (ψ) موجبة)، فالتقوس لـ (ψ) يكون موجب وكذلك فإن الـ (ψ) ستنحني اسفلاً بسرعة نحو قيم لانهائية كلما زادت (x)

ان ذلك يجعلها دالة غير مقبولة طبقاً للفرضية التي افترضت (في موضوع ديناميكية الانظمة الدقيقة). ثم اذا كانت قيمة (ψ) سالبة ايضاً على حافة احد الجدران فالمشتقة الثانية ستكون سالبة، ومن ثم فان دالة الموجة (أي السعة) او بتعبير اخر (طاقة الموجة) ... ستنخفض بسرعة الى قيم سالبة لانهائية والتي تجعلها ايضاً غير مقبولة. وبما ان دالة الموجة لايمكن ان تكون موجبة او سالبة عند الحافة الداخلية للجدران فأنها يجب ان تكون صفراً هناك. ان هذه المتطلبات ستضيق بشدة كلما اقترب V من اللانهاية.

- والصورة الكميّة للمناقشة اعلاه ستكون كالاتي:
- ان الحل العام للمعادلة 5 يكون

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \; ; k = \left(2m(V-E)/\hbar^2\right)^{1/2} \quad \ldots\ldots(6)$$

- لاحظ هنا الـ exponentials هي حقيقية وطالما ان الحد الاول يزداد بدون حدود كلما ازداد
- (x)، وان الطريقة الوحيدة التي نضمن بها دالة الموجة بان لاتصبح نهائية هي جعل A = 0 ، ومن ثم فإن دالة الموجة للحالة التي فيها x > L ستكون:

$$\psi = Be^{-ikx} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(7)$$

- والتي تتلاشى أُسيّاً بأتجاه الصفر كلما زادت قيمة (x).

- لاحظ ان معدل وصولها الى الصفر يعتمد على شيئين، (1) كتلة الجسيمة و (2) الفرق بين الـ (V-E). وسنعود الى تأثير الكتلة لاحقاً.

- فكلما اقتربت طاقة الجهد نحو المالانهاية فان التلاشي في دالة الموجة نحو الصفر يصبح سريع ولا نهائي. وعندما V يكون لا نهائي فان التلاشي يكون سريع ولا نهائي ايظا.
- اذن ($\psi = 0$) عندما $x = L$

- وبنفس الجدل يمكن تطبيقها على الجدار في جهة اليسار بالنسبة لطاقة الجهد اللانهائية فان دالة الموجة تتلاشى بسرعة في داخل الجدار اي ($\psi = 0$) عندما $x = 0$. فذلك يعني قد حددنا حدود مشروطة (شروط لدالة يجب ان تتحقق عند المواقع المحددة تلك) لجسيمة في صندوق الجهد الشروط التالية يجب ان تكون متوفرة فيها:

$$\psi = 0 \; at \; x = 0 \; and \; at \; x = L$$

- فعند هذه المرحلة نحن نعرف ان دالة الموجة بشكل عام قد اعطية في العلاقة 4 ولكن بشروط يجب ان تتحقق والتي ذُكرت اعلاه.

- فتصور الجدار عند $x = 0$ ، فطبقاً للمعادلة 4 ، ان $\psi_0 = B$

(بسبب $Sin\ 0 = 0$ و $Cos\ 0 = 1$) ولكن شرط الحد يكون $\psi_0 = 0$ اذن $B = 0$ التي تعني ضمناً بأن دالة الموجة يجب ان تكون بالهيئة التالية: $\psi = A \sin kx$

فالسعة عند الجدار الاخر تكون $\psi_L = A \sin kx$ وهذه ايضاً يجب ان تساوي صفر اخذين $A = 0$ والتي ستعطي $\psi = 0$ لكل قيم x على امتداد المحور x والتي سوف ستتناقض مع توضيح بورن (بان الجسيمة يجب ان تكون موجودة ولو في مكانٍ ما) اذن KL يجب ان تُنتخب ليكون فيها $SinkL=0$. وذلك يتطلب بأن يكون KL احد مضاعفات π.

- (بسبب $Sin\ \theta = 0$) لـ $\theta = 0 , \pi , 2\pi ...$) وعليه فان فقط القيم المسموحة لـ K و التي تكون فيها $KL=n\pi$ حيث ان $n =1,2....$ ($n = 0$ لايمكن لانها ستجعل $K = 0$ وكذلك تجعل $\psi=0$ في كل الامكنة او المواقع وهذا غير مقبول والقيم السالبة لـ n تغيّر الاشارة لـ $Sin\ n\pi x/L$.
وان K و E يرتبطان ببعضهما كما في المعادلة 4، فانه سيتبع ذلك بان الطاقة للجسيمة ستكون محددة بالقيم:

$$E = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad ; n = 1, 2, \ldots , \qquad \ldots \ldots (8)$$

- فالطاقة لهذه الجسيمة تكون مكممة ناشئة من الحدود و القيود (المشروطة) بأن دالة الموجة يجب ان تتحقق لكي تكون مقبولة طبقاً لاستيضاح بورن.

وقبل ان نناقش هذه النتائج بالتفصيل علينا ان نستمر في اتمام اشتقاق دالة الموجة. اذ يجب ايجاد ثابت التطبيع (وهنا كُتب A)

وتم ذلك بضمان مكاملة (ψ^2) ضمن جميع قيم (x) لتكون وحدة واحدة :

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx = A^2 \int_0^L \sin^2 kx dx = \frac{A^2 L}{2}, \quad \text{or } A = (2/L)^{1/2}$$

ومن ثم فان الحل الكامل للمشكلة يكون :

$$Energies; \quad E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \; ; \; n_{\pm 1,2,\dots} \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9a)$$

$$Wavefunctions: \psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin(n\pi x/L) \; , \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots (9b)$$

- فالطاقات ودوال الموجة قد تم تسميتها بعدد الكم (n). وعدد الكم هو عدد صحيح (وفي بعض الحالات الخاصة جداً يكون نصف عدد صحيح) وان تلك المسميات تمثل حالة النظام : وتدعى بعدد الكم والذي يمكن حساب الطاقة التي تشير له او تقابله (عبر التعبير التالي E_n والتي تحدد دالة الموجة)

- مثال محلول 14.1
- وجد الكتروناً مرتبطا بجزيء ويتحرك على مسار طوله 1.0 nm (حوالي على طول خمسة ذرات) (أ) كم ستكون طاقة زخمه و (ب) طاقة اثارة الزخم من تلك الحالة؟ وكم ستكون احتمالية ايجاد الالكترون بين x = 0 و x = 0.2nm .
- **طريقة الحل :**
- بأستخدام المعادلة (9a) وفيها $m = m_e$ و (أ) عندما n = 1. ان طاقة اثارة الزخم ستكون $E_2 - E_1$. ان توزيع الالكترون معطى بالمعادلة (9b) عندما n = 1 فستكون الاحتمالية الكليّة لايجاد الالكترون في الموقع المحدد ستشمل تكامل $\psi_1^2 dx$ على ذلك المدى او المسار.
- **الحل :**
- بالنسبة الى L = 1.0nm
- اذن $E_1 = 6.0 \times 10^{-20}$ J و التي تقابل $(36\ KJ\ mol^{-1})$ اذن فستكون طاقة اثارة الزخم هي :

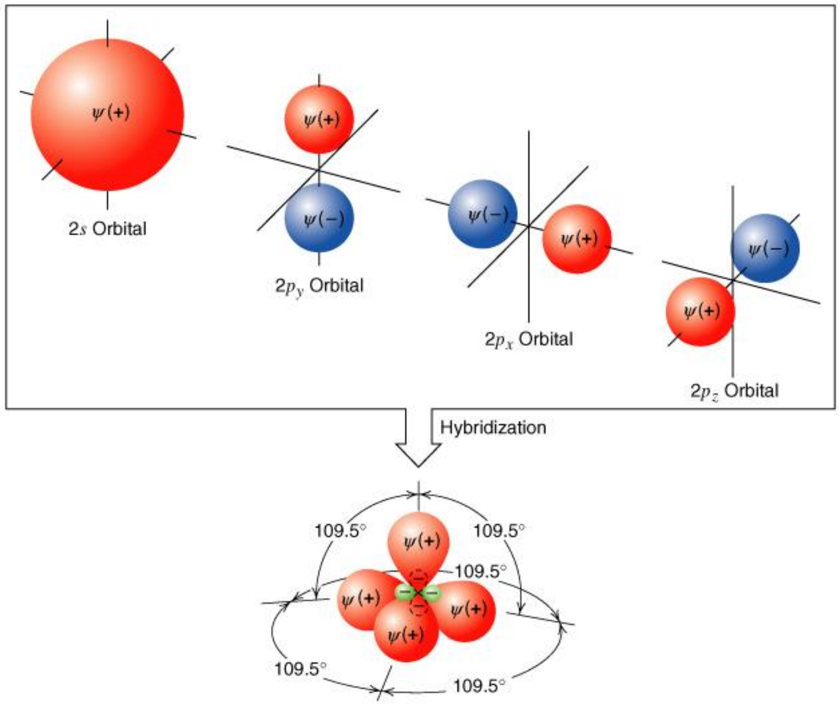
$$\frac{h^2}{8m_eL^2} = 6.0_2 \times 10^{-20}\ J$$

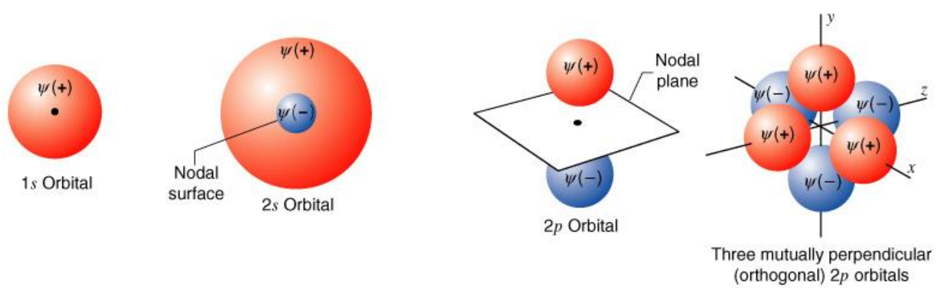
$$E_2 - E_1 = (2^2 - 1)\frac{h^2}{8m_eL^2} = 18 \times 10^{-20} J$$

- وهذه القيمة تقابل : $108\ kJ\ mol^{-1}$ (1,1 eV)
- وبالنسبة للاحتمالية فاننا يمكن ايجادها من المعادلة :

$$P = (2/L)\int_0^l \sin^2(n\pi x/L)\,dx = (l/L) - (\frac{1}{2n\pi})\sin(2n\pi l/L)$$

- حيث ان n=1 و l=0.2nm وهذه القيم تعطي P= 0.05 او بتعبير اخر احتمالية 1 من 20 من ان نجد الالكترون في تلك المنطقة المحددة.
- **تعليق :**
- ان نموذج الكترون –في- صندوق يعتبر نموذج عام عن التركيب الجزيئي، ويمكن استخدامه لايجاد قيم تقريبية لطاقات الانتقال الالكترونية.
- **تمرين :**
- احسب طاقة الاثارة الاولى لبروتون محصور في منطقة مساوية تقريباً لقطر النواة
- (10^{-15} m). احسب الاحتمالية التي يكون فيها البروتون بحالته الارضية الغير مثارة يكون موجوداً بين x=0.25L و x=0.75L . (الجواب 600MeV 0.18)
-


ψ(+)
2s Orbital
ψ(+)
ψ(−)
2p_y Orbital
ψ(−)
ψ(+)
2p_x Orbital
ψ(−)
ψ(+)
2p_z Orbital
Hybridization
109.5°
109.5°
109.5°
109.5°
109.5°
ψ(+)
ψ(+)
ψ(+)
ψ(+)


ψ(+)
1s Orbital
ψ(+)
ψ(−)
Nodal surface
2s Orbital
ψ(+)
Nodal plane
ψ(−)
2p Orbital
y
z
x
ψ(+)
ψ(−)
ψ(−)
ψ(+)
ψ(+)
ψ(−)
Three mutually perpendicular (orthogonal) 2p orbitals

كم 7

b-14 خصائص الحلول

The properties of the solutions

• b-14 خصائص الحلول The properties of the solutions

- ان اشكال دوال الموجة المعطات بالمعادلة (9a) و (9b) لجسيمة في صندوق يمكن تمثيلها كما في الشكل التالي:

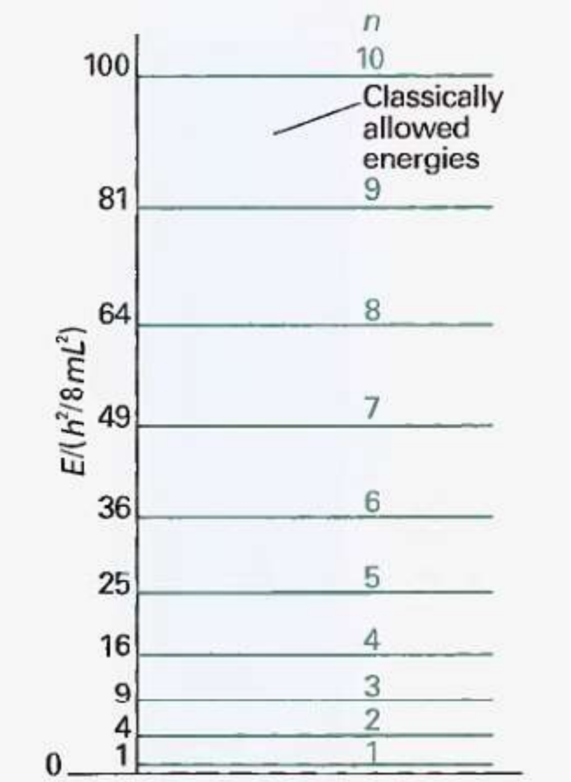
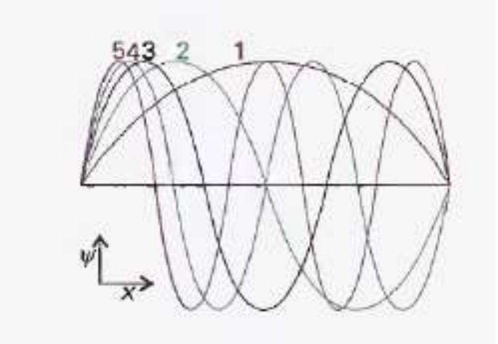


Fig. 9.2 The allowed energy levels for a particle in a box. Note that the energy levels increase as n^2, and that their separation increases as the quantum number increases.

$$Energies; \quad E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \; ; \; n_{\pm 1,2,\ldots} \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (9a)$$

$$Wavefunctions: \psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin(n\pi x/L) \; , \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots (9b)$$



- وانه من السهل تمثيل اصل التكمم بشروط تصوريّة:
- ان كل دالة موجة على انها موجة واقفة
- ولاجل ابقائها في الحيّز فان الدوال اللاحقة يجب
- ان تمتلك او تزيد **بنصف طول موجي.**

3

- وانه من السهل تمثيل اصل التكمم بشروط تصوريّة: ان كل دالة موجة على انها موجة واقفة ولاجل ابقائها في الحيّز ان الدوال اللاحقة يجب ان تمتلك او تزيد بنصف طول موجي. ان تقليص او تقصير الطول الموجي يؤدي الى حدة في تحدب المنحنى للدالة الموجية ومن ثم يزيد في الطاقة الحركية للجسيمة الموصوفة. فالزخم الخطي للجسيمة في الصندوق هنا لايكون معرفاً او محدداً جيداً، وذلك بسبب دالة الموجة (sinkx) هي موجة واقفة وليست دالة حديّة لحارس الزخم الخطي كما وضح سابقاً Liner momentum operator في حين كل دالة موجة تكون صورة متطابقة Superposition لزخم الدوال الحديّة

(بسبب $\left(sinkx = \left(\dfrac{e^{ikx} - e^{-ikx}}{2i}\right)\right.$) وكذلك قياسات الزخم الخطي سوف تعطي القيمة

($k\hbar = -nh/2L$) نصف مرة والـ ($k\hbar = -nh/2L$ -) النصف الاخر، هذا هو كم او تكمم الهيئة الحديثة للميكانيك التقليدي بأن الجسيمة في الصندوق تجلجل بين الجدران وتنتقل مرة الى اليمين ومرة الى اليسار.

-

وبسبب ان n لايمكن ان تساوي صفراً فان اوطأ قيمة للطاقة للجسيمة قد تكون صغيرة الا انها لاتساوي صفر (كما هو مسموح لان تكون صفر في الميكانيك التقليدي). ولكنها ستكون $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$

- ان هذه اوطأ طاقة وغير ممكن ازالتها وتدعى طاقة نقطة الصفر (zeropoint- energy) ان مصدرها الفيزيائي يمكن توضيحه بطريقتين او بأسلوبين:

اولاً : مبدء اللاتحديد يتطلب امتلاك الجسيمة طاقة حركية اذا كانت (confined) محددة في موقع ضيق جداً شبه محدد. سيكون بسبب موقع الجسيمة لم يكن محدد تماماً، فأن زخمها سوف لايكون صفراً تماماً.

ونفس الشيء اذا كانت دالة الموجة صفر عند الجدران، ولكن لم تكن سلسة (smooth) ولا مستمرة ولا صفر في اي مكان فانها اذن يجب ان تنحني وان الانحناء في الدالة يتضمن ماتمتلكه الجسيمة من طاقة حركية.

- وان الفواصل بين مستويات الطاقة المتجاورة تعطى بـ

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} \quad \dots\dots\dots\dots\dots (10)$$

- وان الفواصل بين مستويات الطاقة المتجاورة تعطى بـ

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \frac{(2n+1)h^2}{8mL^2} \quad \dots\dots\dots\dots\dots (10)$$

والتي تقل كلما ازداد طول الصندوق وتكون الفواصل صغيرة جداً جداً عندما تكون الحاوية كبيرة وتصبح صفر عندما تكون الجدران متباعدة جداً فبالنسبة للذرات والجزيئات بالنسبة للادوات المختبرية لها حرية الحركة الانتقالية في اي اتجاه لذا يمكن اعتبار طاقتها الانتقالية غير مكممة.

ان توزيع الجسيمة في الصندوق لايكون متجانس : وكثافة الاحتمالية عند (x) ستكون $(\frac{2}{L})sin^2\,(n\pi/L)$ فالتأثير يكون واضح وقاطع عندما تكون n صغيرة كما في الشكل السابق اذ اظهر انعكاس من على وجه الجدار، وعند اعداد كم عالية فان التوزيع يكون اكثر تجانساً وذلك يعكس النتيجة الكلاسيكيّة، بأن الجسيمة تتأرجح او تتردد بين الجدران، وبمعدل متساوي عند جميع النقاط. ان نتيجة الكم هذه تساوي تقريباً تلك المستنتجة في الميكانيك التقليدي عندما يكون عدد الكم عالي القيمة أي (رقم كبير = n) وهي خاصية تدعى Correspondence principle وتعني يتلاقى الميكانيك التقليدي مع ميكانيك الكم عند اعداد كم عالية.

14.1(c) الحركة بأتجاهين Motion in two dimensions

- عندما تكون الجسيمة محصورة في او متواجدة على سطح رباعي وطول الضلع له هو (L_1) وبالاتجاه ـــ x و L_2 في الاتجاه ـــ y ، فان طاقة الجهد ستكون صفر في جميع الامكنة عدا الجدران حيث تكون لانهائية، فستكون معادلة شرودكَر لهذا النظام هي:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left\{\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)+\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right)\right\}=E\psi \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(11)$$

- وان (ψ) هي دالة لكلا (x و y) اي انها ستكتب كمايلي $\psi=\psi(x,y)$.
- في بعض الحالات معادلات التفاضل الجزئي (وهي معادلات التفاضل التي تحتوي على اكثر من متغيّر) يمكن حلها ببساطة باسلوب يدعى فصل المتغيّرات، والتي تسمح بتجزيء المعادلة الى معادلتين تفاضليتين وكل واحدة تحوي متغيّر. ان هذه الطريقة يمكن ان تستخدم في هذه الحالة، كما سنرى عند كتابة دالة الموجة كحاصل دالة (ضرب متجهي)، احدهما يعتمد فقط على x والاخر على y فقط و كما يلي :

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

- وبما ان :

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \mathrm{Y}\mathrm{d}^2X/dx^2$$

- (لان X يعتمد فقط على x) . ونفس الشيء لـ $\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}$ فالمعادلة تصبح:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left\{Y\left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}\right)+X\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}\right)\right\}=EXY$$

- وبالقسمة بـ X Y سنحصل على:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left\{\left(\frac{X''}{X}\right)+\left(\frac{Y''}{Y}\right)\right\}=E$$

- حيث ان: $X''=\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}$ و ان $Y''=\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}$ والان بالنسبة للخطوة الاساسية $\left(\frac{X''}{X}\right)$ تكون مستقلة عن y ، حتى وان تغيّر y فانه فقط من المحتمل ان يتغيّر الحد ($\frac{Y''}{Y}$).

- ولكن حاصل الجمع لكلا الحدين يكون ثابت، واذا لم يتغيّر الحد ($\frac{Y''}{Y}$). وبعبارة اخرى ($\frac{Y''}{Y}$) يكون ثابت ونفس الشيء ($\frac{X''}{X}$) يكون ثابت ايضاً ومن ثم فانه يمكن كتابة :
-

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{X''}{X} = E^X \,;\, or \;\; -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2X}{dx^2} = E^X X$$

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{Y''}{Y} = E^Y \,;\, or \;\; -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2Y}{dy^2} = E^Y Y$$

- وفيها $E^X + E^Y = E$ ان كل معادلة من تلك المعادلات هي نفسها كتلك بالنسبة لمعادلة شرودنكَر في صندوق الجهد، والان يمكن ترتيب الناتج في المعادلة (9) وبدون توسع في الحسابات كما يلي:

$$X_{n_1} = \left(2/L_1\right)^{1/2} \sin\left(n_1\pi x/L_1\right)$$

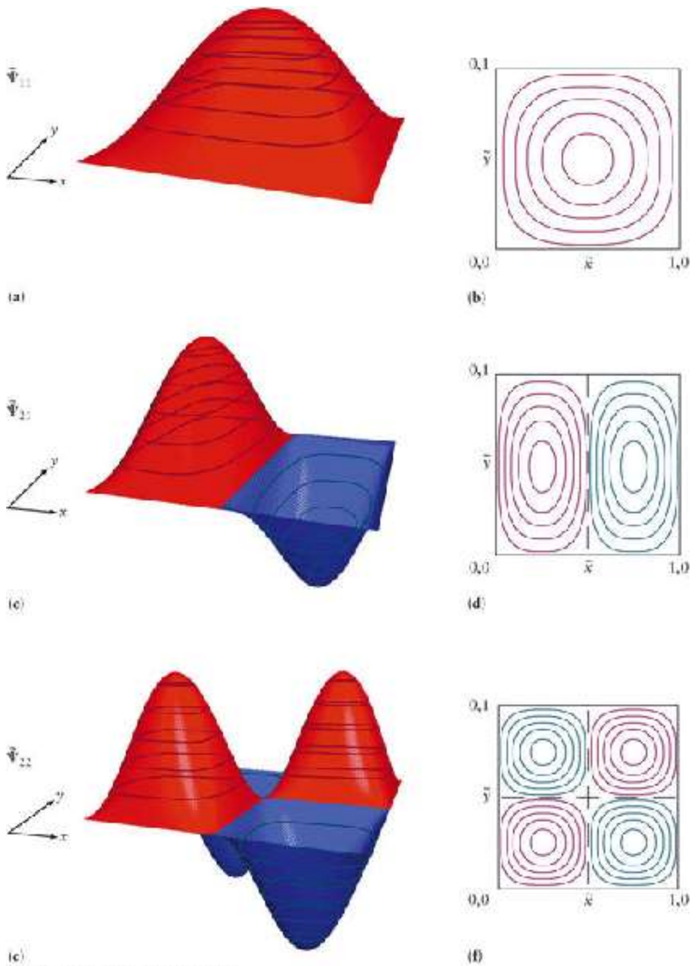
$$Y_{n_2} = \left(2/L_2\right)^{1/2} \sin\left(n_2\pi y/L_2\right)$$

- وبما ان $\psi = XY$ سنحصل على:

$$\psi_{n_1, n_2} = \left(\frac{4}{L_1 L_2}\right)^{1/2} \sin\left({n_1 \pi x}/{L_1}\right) \sin\left({n_2 \pi y}/{L_2}\right) \quad \ldots\ldots (12a)$$

$$E_{n_1, n_2} = E^X_{n_1} + E^Y_{n_2} = \{\, (n_1/L_1)^2 + (n_2/L_2)^2 \,\} (h^2/8m) \ldots (12b)$$

- وفيها قيم اعداد الكم المسموحة هي : $n_1 = 1, 2, \ldots.$ و $n_2 = 1, 2, \ldots.$
- وبشكل مستقل على الاخر. والشكل ادناه هو تمثيل لقسم من تلك الدوال :



وفيها قيم أعداد الكم المسموحة هي:

$n_1 = 1, 2, ...$ و $n_2 = 1, 2, ...$ وبشكل مستقل على الأخر.

- والشكل المجاور هو تمثيل لقسم من تلك الدوال
- شكل (3-14):
- دوال الموجة و التمثيل الكنتوري لجسيمة محصورة على سطح مربع و فيه a مقطع للدالة $\psi_{1,1}$ و (c) للدالة $\psi_{2,1}$ و
- (e) للدالة $\psi_{2,2}$
-

- الحالة الثلاثية الاتجاهات للجسيمة في الصندوق الحقيقي يمكن معالجتها بنفس الطريقة ودالة الموجة يكون لها عامل أخر بالنسبة لـلاحداثي (z) وان الطاقة ستملك حد إضافي آخر.
- واحد الصور للحلول المهمة عندما يكون السطح مربع أي فيه $L_1 = L$ و $L_2 = L$ فأن:

$$\psi_{n_1,n_2} = \left(\frac{2}{L}\right) \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right) ;$$

$$E_{n_1,n_2} = \{ n_1^2 + n_2^2 \} \left(h^2/8mL^2\right)$$

- فتصور الحالات: $n_1 = 1$ و $n_2 = 2$ و $n_1 = 2$ و $n_2 = 1$ فبعد التعويض سنحصل على :

$$\psi_{1,2} = \left(\frac{2}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right) ; \; E_{1,2} = 5 \left(h^2/8mL^2\right)$$

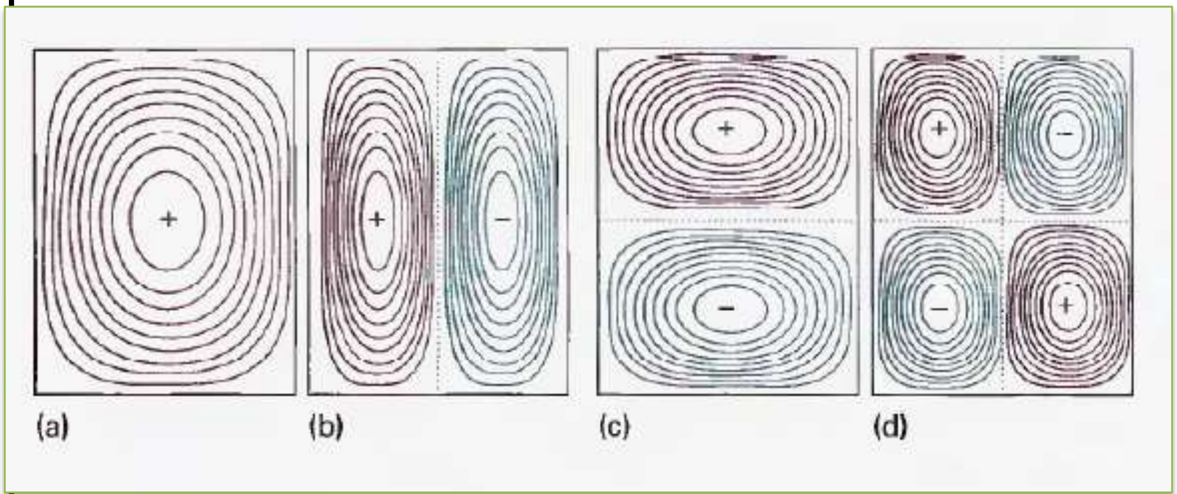
$$\psi_{2,1} = \left(\frac{2}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right) ; \; E_{2,1} = 5 \left(h^2/8mL^2\right)$$

- فالنقطة التي يجب ان تلاحظ هنا في حالة أكثر من دالة موجة (وهنا اثنتان) فأنهما يمتلكان نفس الطاقة

- فالنقطة التي يجب ان تلاحظ هنا في حالة أكثر من دالة موجة (وهنا اثنتان) فأنهما يمتلكان نفس الطاقة كما في الشريحة السابقة. ان هذه هي شروط الـتوالد (degeneracy) التوالد أو التضاعف أو الانحلال وفي هذه الحالة يمكن ان نقول ان المستوى ذي الطاقة $5\,(h^2/8mL^2)$ يتكرر مرتان.

ان حدوث الانحلال أو الـ degeneracy في مستويات الطاقة يعود إلى التماثل في النظام.

- فالدالتان المنحلتان ($\psi_{1,1}$ و $\psi_{2,1}$) يمكن تمثيلهما كما في الشكل التالي :



شكل يمثل تمثيلا كنتوريا وفيه الشكل (b) تمثيلا للدالة $\psi_{2,1}$ و الشكل (c) يمثل الدالة $\psi_{1,2}$ في بئر مربع. لاحظ انه يمكن تحويل الأول إلى الأخر بمجرد تدويره بزاوية 90°، وانه بإمكاننا القول إنهما يرتبطان ببعضهما بواسطة تحول تماثلي. ان الدالتان هاتان هما أيضا منحلتان لامتلاكهما نفس الطاقة

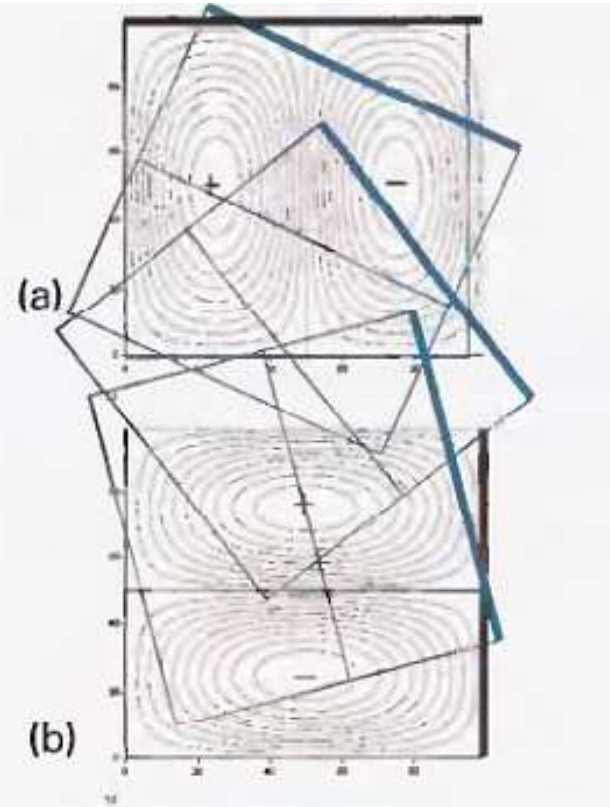


Fig. 9.8 The wavefunctions for a particle confined to a square surface. Note that one wavefunction can be converted into the other by a rotation of the box by 90°. The two functions correspond to the same energy. Degeneracy and symmetry are closely related.

- وبسبب كون المستوى مربع فانه بالإمكان تحويل الواحد إلى الأخر بكل بساطة وذلك بتدوير المستوى بزاوية 90̊ كما في الشكل المجاور.
- هذه الحالة غير ممكنة عندما يكون المستوى غير مربع وعندما يكونا $\psi_{1,2}$ و $\psi_{2,1}$
- غير منحلتين. وسنرى عدة أمثلة على الانحلال عندما نطبق ذلك على جزيئة الهيدروجين.

• 14.1(ب) تسرب الكم (Quantum Leaks)

• فاذا لم ترتقي طاقة الجهد للجسيمة إلى ألما لانهاية فإنها إذن ستكون في جدران الصندوق أو الحاوية، وذلك سيقود النقاش إلى المعادلة رقم(6) في موضوع الجسيمة في صندوق، والتي تسمح بأن تبقى دالة الموجة بأن لا تساوي صفر non–zero فإذا كانت الجدران رقيقة جداً، فهذا يعني طاقة الجهد ستهبط إلى الصفر ثانية بعد قطع مسافة صغيرة جداً (بسماكة الجدار المتناهي في الرقة) ولكن التلاشي الأُسي (exponential decay) لدالة الموجة يوقف (هبوطها إلى الصفر بسرعة) مما يتيح لها بان تصل الى الجهة الثانية من الجدار نافذتا الى الخارج ثم تبدأ بالتذبذب ثانيةً بصورة متشابهة لدوال الموجة داخل الصندوق و لكن بسعة تذبذب اقل.

كم 8

14.1(ب) تسرب الكم (Quantum Leaks)

• 14.1(ب) تسرب الكم (Quantum Leaks)

- فاذا لم ترتقي طاقة الجهد للجسيمة إلى ألما لانهاية فإنها إذن ستكون في جدران الصندوق أو الحاوية، وذلك سيقود النقاش إلى المعادلة رقم(6)

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\,;\, k = \left(2m(V-E)/\hbar^2\right)^{1/2} \quad \ldots\ldots (6)$$

في موضوع الجسيمة في صندوق، والتي تسمح بأن تبقى دالة الموجة بأن لا تساوي صفر non–zero فإذا كانت الجدران رقيقة جداً، فهذا يعني طاقة الجهد ستهبط إلى الصفر ثانية بعد قطع مسافة صغيرة جداً (بسماكة الجدار المتناهي في الرقة) ولكن التلاشي الأُسي (exponential decay) لدالة الموجة يوقف (هبوطها إلى الصفر بسرعة) مما يتيح لها بان تصل الى الجهة الثانية من الجدار نافذتا الى الخارج ثم تبدأ بالتذبذب ثانيةً بصورة متشابهة لدوال الموجة داخل الصندوق و لكن بسعة تذبذب اقل.

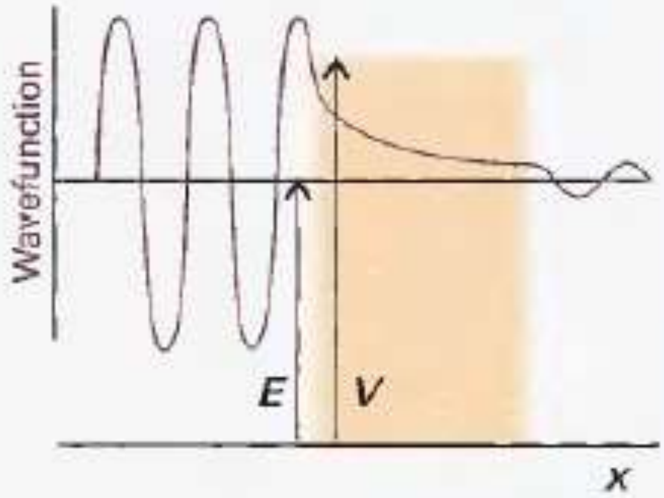
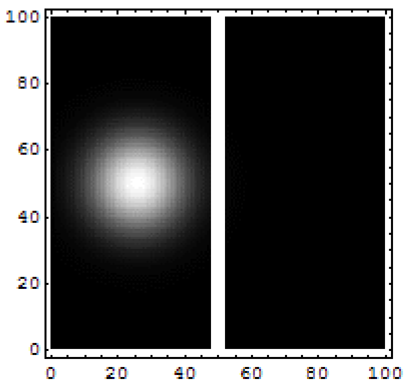


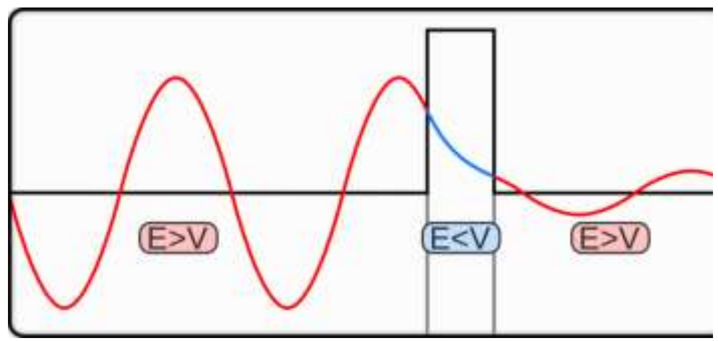
Fig. 9.9 A particle incident on a barrier from the left has an oscillating wave function, but inside the barrier there are no oscillations (for $E < V$). If the barrier is not too thick, the wavefunction is nonzero at its opposite face, and so oscillates begin again there. (Only the real component of the wavefunction is shown.)

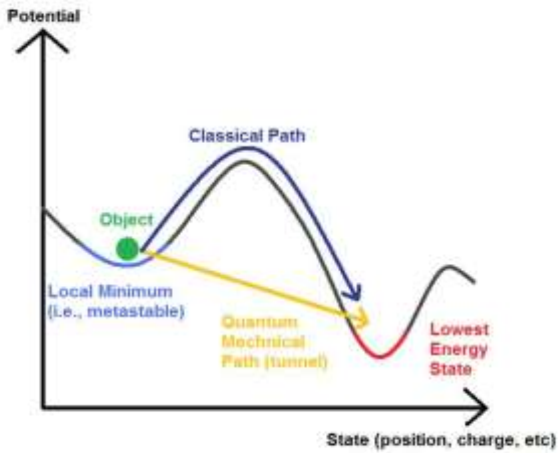
- كما في الشكل المجاور :
- شكل (14-5):
- يمثل جسيمة ترتطم على حاجز من جهة اليسار ولها دالة تذبذب، ولكن داخل الحاجز او الجدار تتلاشى دالة الموجة أُسيّاً بالنسبة لـ E>V ، فاذا كان الحاجز رقيقا فان دالة الموجة سوف لاتساوي صفر عند الوجه المقابل للحاجز او الجدار، وعليه ستتذبذب من هنك تبعا للجسيمة. و هذا يعني الجسيمة او جزء من طاقتها قد اخترق الحاجز (وهنا تم تمثيل الجزء الحقيقي من الدالة)
- وهذا يعني ان الجسيمة يمكن ان نجدها خارج الصندوق حتى ولو لم تمتلك الطاقة الكافية للهروب (طبقاً للميكانيك التقليدي).
- هذا التسرب عبر المناطق الغير مسموحة (Forbidden zones) (الغير ممكنة) حسب الميكانيك التقليدي يدعى بـالتنفيق (tunneling)

.

- ان معادلة شرودنكَر تتيح لنا حساب مقدار الـ tunneling وتبين كيف ان ذلك يعتمد على كتلة الجسيمة. وفي الحقيقة من نتائج المعادلة (6) اعلاه يمكن مشاهدة ذلك، طالما ان دالة الموجة تتلاشى اكسبونشلي أُسياً داخل الجدار ويكون معدل هذا التلاشي معتمداً على ($\sqrt{m}$)، فان الجسيمات الخفيفة لها القدرة في التوغل عبر الحاجز اكثر من تلك الثقيلة.
- ان التنفيق ا والـ tunneling جداً مهم بالنسبة للالكترونات واقل اهمية بالنسبة للبروتونات وللجسيمات الاثقل ايضاً. هناك عدد من التأثيرات في الكيمياء مثل (بعض معدلات سرع التفاعل) تعتمد على قدرة البروتون على الـ tunneling او التنفيق بسهولة اكبر من الديترون (deuteron).

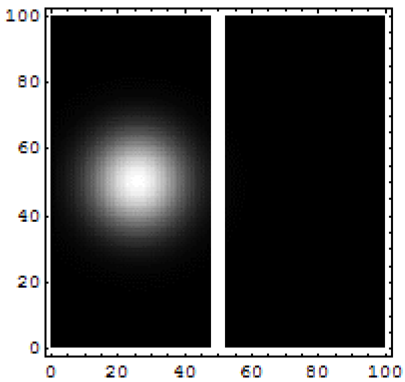


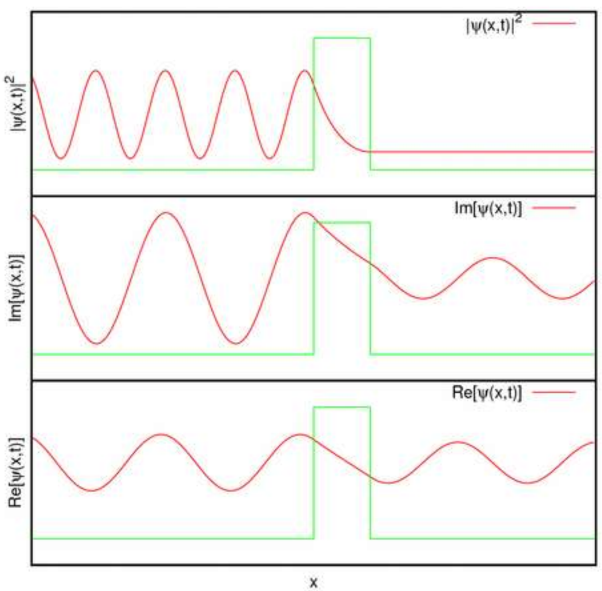




-

5.





- ان نوع المشكلة التي يمكن حلها باستخدام الافكار اعلاه، وذلك من خلال مثال لجسم مقذوف (كأن يكون الكترون او بروتون) ويسقط من اليسار على منطقة تزداد فيها طاقة الجهد بشدة من الصفر الى المالانهاية. وقيمة V تبقى ثابتة على طول المسافة L ومن ثم تهبط الى الصفر ثانية.
- ان هذا النموذج يمثل مايجري عندما تطلق الجسيمات على رقاقة نموذجيّة من المعدن او الورق. ويمكن ان نسأل عن نسبة الجسيمات الساقطة التي تستطيع اختراق الحاجز عندما تكون طاقتها الحركيّة اقل من V ، فستكون الاجابة حسب الميكانيك التقليدي صفر اي لاتستطيع اي من الجسيمات ان تخترق الحاجز.

- وطريقة حساب الاحتمالية هذه ستكون كما يلي :
- 1- نكتب معادلة شرودنكَر لكل منطقة ذات جهد ثابت.
- 2- كتابة الحلول العامة لكل منطقة بأستخدام العلاقة (2) انفاً للمناطق التي فيها (V<E) والمعادلة (6) للمناطق التي فيها (V>E).

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\ ;\ E = \frac{k^2\hbar^2}{2m} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}\ ; k = \left(2m(V-E)/\hbar^2\right)^{1/2} \quad \ldots\ldots (6)$$

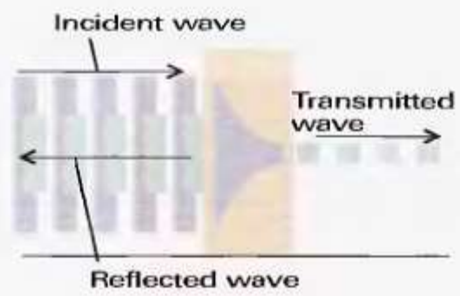


Fig. 9.10 When a particle is incident on a barrier from the left, the wavefunction consists of a wave representing linear momentum to the right, a reflected component representing momentum to the left, a varying but not oscillating component inside the barrier, and a (weak) wave representing motion to the right on the far side of the barrier.

شكل 14.6: يوضح المنطق التي تكون طاقة الجهد فيها ثابتة في عملية حساب احتمالية التنفيق. اذ تضهر موجة ساقطة على الجدار من جهة اليمين وقوية مقدارها e^{-ikx} زخمها نحو اليمين) و موجة منعكسة اضعف (e^{-ikx}) و موجة نافذة جدا ضعيفة) e^{-ikx}(في المنطقة الثانية من جهة اليمين.

- 3- ايجاد المعاملات وذلك بجعل :
- (a) ان تكون دالة الموجة مستمرة عند حدود كل منطقة (zone).
- (b) ان تكون المشتقات الاولى لكل دالة موجة مستمرة عند حدود المناطق zone boundaries.
- ان الاجراءات التي ذكرناها موضحة في الشكل (6-14) والمثال التالي :
- مثال <u>14.2</u> استنتج تعبير تجد منه الاحتمالية لجسيمة لها الكتلة m والطاقة E والتي ستخترق حاجز طاقة الجهد والذي له الارتفاع V (فيه V> E) وعرض L عندما تسقط عليه من جهة اليسار.
- <u>طريقة الحل :</u>
- اتبع الخطوات اعلاه، فالمناطق الثلاثة موضحة في الشكل (6) ولايوجد هناك حواجز اخرى الى جهة اليمين لتعكس الجسيمات الى الوراء ولاتوجد هناك جسيمات تملك عزم الى اليسار في تلك المنطقة.

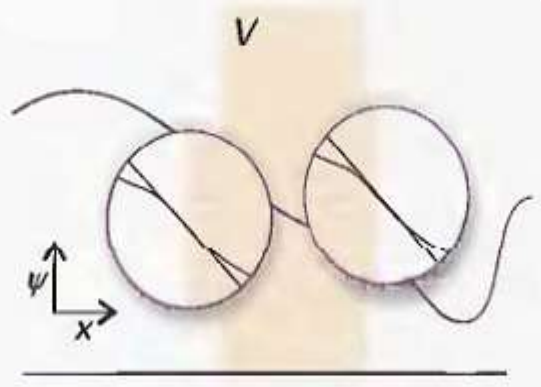


Fig. 9.11 The wavefunction and its slope must be continuous at the edges of the barrier. The conditions for continuity enable us to connect the wavefunctions in the three zones and hence to obtain relations between the coefficients that appear in the solutions of the Schrödinger equation.

شكل 7: يبين دالة موجة وفيها ان يكون ميلها يجب ان يكون مستمر عند حافتي الحاجز او الجدار. ان شروط الاستمرارية تسمح لنا من ربط دوال الموجة في المنطق الثلاثة و من ثم يمكن الحصول علاقات رياضية بين المعاملات التي تضهر في الحلول لمعادلة شرودنكر.

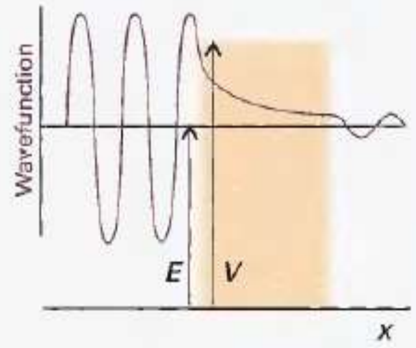


Fig. 9.9 A particle incident on a barrier from the left has an oscillating wave function, but inside the barrier there are no oscillations (for $E < V$). If the barrier is not too thick, the wavefunction is nonzero at its opposite face, and so oscillates begin again there. (Only the real component of the wavefunction is shown.)

- **الاجابة :**
- **الحلول العامة للمناطق الثلاثة هي :**
- $Zone\ A: \psi_A = Ae^{ikx} + A'e^{-ikx}\ ;\ k = \{2mE/\hbar^2\}^{1/2}$

$Zone\ B: \psi_B = Be^{iKx} + B'e^{-iKx}\ ;\ K = \{2m(V-E)/\hbar^2\}^{1/2}$

$Zone\ C: \psi_C = Ce^{ikx} + C'e^{-ikx}\ ;\ k = \{2mE/\hbar^2\}^{1/2}$

- **وبما انه لاتوجد جسيمة بزخم سالب في المنطقة C ، اذن سنجعل**
- **C' = 0. فان احتمالية الاختراق تتناسب مع المقدار $|C|^2$ والاحتمالية للاختراق نسبة الى احتمالية التصادم والتي تتناسب**
- **مع $|A|^2$ ستكون :**

$$P = {|C|^2}/{|A|^2}$$

- ان شروط الحدود للمناطق هي كما يلي :

$$\psi_A(0) = \psi_B(0),$$
$$\psi'_A(0) = \psi'_B(0),$$
$$\psi_B(L) = \psi_C(L),$$
$$\psi'_B(L) = \psi'_C(L)$$

- حيث ان ($\psi' = d\psi/dx$) وذلك يعطي :

$$A + A' = B + B'$$
$$ikA - ikA' = KB - KB'$$
$$Be^{\kappa L} + B'e^{-\kappa L} = Ce^{ikL}$$
$$KBe^{\kappa L} + k\,B'e^{-\kappa L} = ikCe^{ikL}$$

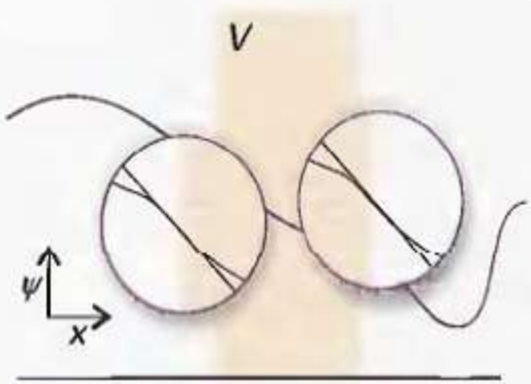


Fig. 9.11 The wavefunction and its slope must be continuous at the edges of the barrier. The conditions for continuity enable us to connect the wavefunctions in the three zones and hence to obtain relations between the coefficients that appear in the solutions of the Schrödinger equation.

- وحل المعادلات الانية الاربعة اعلاه، كما في المعادلة (13) ادناه.

- <u>تعليق :</u>

- المنطقة A هي المنطقة ذات الجهد V يكون سالباً ولها خصائص تصبح منفذة لبعض القيم
- لـ E : وذلك يحاكي كون الطلاء على العدسة اذ يتم اختياره بأن له معامل انكسار وسماكة تكسبه صفات بأن يكون شفاف للضوء (لجزء من الضوء) الساقط عليه.
- ان المثال اعلاه اظهر ان احتمالية الاختراق عبر الحاجز ستكون :

$$P = \frac{1}{1+G} \; ; \qquad with: \; G = \frac{\left\{e^{L/D} - e^{-L/D}\right\}^2}{4\varepsilon(1-\varepsilon)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(13)$$

$$D = \frac{\hbar}{\{2m(V-E)\}^{\frac{1}{2}}} \qquad and \quad \varepsilon = \frac{E}{V}$$

- وعندما يكون الحاجز عالي وطويل ستكون النسبة :

$$\frac{L}{D} \gg 1$$

- فان الحد الأُسِّي (الاكسبو نانشال) الاول سيطغى على الثاني في المعادلة 13 اعلاه وسيكون :

$$G \gg 1 \;; \qquad P \approx \frac{1}{G}$$

- وفي هذه الحالة فان الاحتمالية ستكون :

$$P = 4\varepsilon\,(\,1 - \varepsilon)e^{-2L/D} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots.(14)$$

- وعليه فأن P تعتمد أُسياً (اكسبوننشالي Exponentially) على الجذر التربيعي لكتلة الجسيمة (كما ذكرنا انفاً) وكذلك على طول الحاجز L.

- فبالنسبة لحواجز عالية وعريضة (أي بمعنى ان في المعادلة اعلاه يمكن تقريبها للشكل التالي:

$$T \approx 16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2\kappa L}$$

-

- فان احتمالية النفاذية ستنخفظ بشكل أُسي مع زيادة سماكة الحاجز ومع $m^{1/2}$. فهذا يعني ان الجسيمة ذات الكتلة الاخف لها احتماية التوغل والاختراق اكبر من تلك الاثقل.
- وهذا يعني ان التنفيق بالنسبة للالكترونات و الميونات muons و بشكل متوسط للبروتونات و اهمية مهملة للجسيمات الاثقل.

- 14.2 الحركة الاهتزازية Vibrational motion