الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف بالمسيلة

كلية العلوم

قسم: الفيزياء

رقم: PH/THE/09/2024

ميدان: علوم المادة

فرع : الفيزياء

تخصص: فيزياء نظرية

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة: زياني سهام

تحت : عنوان

الدوال الترموديناميكية لكمون إيكارت غير المستقر باستخدام طريقة جديدة للتحليل الدالي لنيكيفوروف-أوفاروف

تمت المناقشة يوم 2024/06/11 أمام اللجنة المكونة من:

اسم ولقب الأستاذ	معيرش عبد المجيد	جامعة المسيلة	رئيســا
اسم ولقب الأستاذ	مجبر سليم	جامعة المسيلة	مشرفا و مقررا
اسم ولقب الأستاذ	صابري يوسف	جامعة المسيلة	مناقشا

السنة الجامعية : 2023-2024م

بِسْمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحْمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

﴿ رَبِّ أَوْزِعْنِىٓ أَنْ أَشْكُرَ نِعْمَتَكَ ٱلَّتِىٓ أَنْعَمْتَ عَلَىَّ وَعَلَىٰ وَٰلِدَىَّ
وَأَنْ أَعْمَلَ صَٰلِحًا تَرْضَىٰهُ وَأَصْلِحْ لِى فِى ذُرِّيَّتِىٓ ۖ
إِنِّى تُبْتُ إِلَيْكَ وَإِنِّى مِنَ ٱلْمُسْلِمِينَ ﴾

الأحقاف: من الآية ١٥

شكر و عرفان

أقدم شكري و تقديري للدكتور الفاضل مجبر سليم

المشرف على هذه المذكرة و كل المجهودات التي بذلها ،

كما لا أنسى في هذا المقام تقديم الشكر

للأستاذة قالي سهام

لما أولته من اهتمام و نصح و ارشاد ،

و لم تبخل علينا بتوجيهات و نصائح .

كما نتقدم بالشكر إلى أساتذتنا أعضاء لجنة المناقشة

الأستاذ معيرش عبد المجيد و الأستاذ صابري يوسف

على عنائهم في قراءة رسالتي

وإلى أساتذة قسم الفيزياء

زياني سهام

إهداء

إلى والدي الكريمين أطال الله في عمريهما

الى أفراد عائلتي الكريمة كل باسمه

إلى كل من مد يد االعون و المساعدة في اخراج هذا البحث

الى كل من أفادني ووجهني و لو بالكلمة الطيبة

فهرس المحتويات

مقدمة عامة

مقدمة عامة

يمكن توسيع ديناميكا الكم للأنظمة ذات الكمون المركزي التي تم تطويرها في الأصل في سياق الأنظمة الهاملتونية المستقرة لتشمل أنظمة أكثر تعقيدًا تتضمن معاملات تتعلق بالزمن. الهاميلتونيان المتعلق بالزمن مفيد في وصف الأنظمة الديناميكية الكمومية غير المستقرة الموجودة في كل مكان في عالم الفيزياء. من بين العديد من أنظمة هاميلتون التي تتعلق بالزمن، كمون إيكارت ذات المعاملات غير المستقرة. لقد اجتذبت اهتمامًا كبيرًا للباحثين لأنها توفر نماذج قابلة للحل لمختلف الأنظمة الفيزيائية. لم يتم دراسة هذا الكمون بعد في الأدبيات ، وهو نموذج كمون جزيئي ثنائي الذرة يستخدم على نطاق واسع في الفيزياء التطبيقية والفيزياء الكيميائية [1,2].

منذ نشأة ميكانيكا الكم [3] ، لقد لفت الحل غير النسبي لمعادلة شرودينجر (SE) الكثير من الاهتمام خاصة في دراسة الحلول الدقيقة للمسائل الفيزيائية المختلفة ، ومنها تطبيقات ميكانيكا الكم التي لا تقتصر على الفيزياء الجزيئية ،نظرية المعلومات ،الفيزياء النووية و فيزياء الجسيمات. وعلى وجه الخصوص ، تم اعتماد نهج هذا الحل في العديد من الدراسات منها أطياف الكتلة ، والدوال الديناميكية الحرارية ، ، وكذلك طاقات الربط للأنظمة الفيزيائية ذات الاهتمام. ومع ذلك يكون حل هذه المعادلة صعب للغاية ، والحصول على حلول تحليلية دقيقة لا يحدث إلا في حالات قليلة منذ حلول المعادلات الموجية مع بعض الكمونات قابلة للحل تمامًا من أجل $l = 0$، بينما باقي الكمونات غير قابلة للحل من أجل $l \neq 0$. لحل مثل هذه المسائل الناشئة عن تطبيق حل معادلات الموجات الكمومية؛ استخدمت تقنيات أكثر شهرة منها طريقة نيكيفوروف–أوفاروف(NU) [4] ،طريقة التحليل الدالي لنيكيفوروف–أفاروف(NUAF) [5]...

للحصول على طيف الطاقة والدوال الموجية لنظامنا الفيزيائي استخدمنا طريقة جديدة لحل معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية من النوع الهندسي الفائق تسمى طريقة التحليل الدالي لنيكيفوروف–أوفاروف (NUAF) وطريقة فصل المتغيرات بتطبيق تقريب جرين ألدريتش لحد الطرد المركزي. تتكون طريقة (NUAF) من مفاهيم طريقة (NU) ، وطريقة (NU) الوسيطية، وطريقة التحليل الدالي(AF). هذه الطريقة هي طريقة بسيطة وأنيقة لحل معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية من النوع الهندسي الفائق. على عكس طريقة (NU) التي تضمنت البحث عن مربع كثيرات الحدود والشروط الأخرى التي تجعل الأمر معقدًا،

يمكن استخدام طريقة (NUAF) بسهولة للحصول على الطاقة والدالة الموجية بمجرد تحويل المعادلات الموجية بشكل صحيح. لذا فإن بساطتها تلغي التلاعبات الرياضية الصارمة، كما هو الحال في التقنيات الأخرى.

و انطلاقا من الدراسة الكمومية لنظامنا الفيزيائي قمنا بالدراسة الترموديناميكية له.حيث أن النقطة المحورية في دراسة الخواص الديناميكية الحرارية لنظام معين هي حساب دالة التجزئة والتي تعتبر ضرورية في مختلف مجالات العلوم الفيزيائية والكيميائية [6]. تعتمد وظيفة التقسيم لأي نظام على درجة الحرارة فقط. حيث تستخدم لحساب الخواص الديناميكية الحرارية مثل متوسط الطاقة الاهتزازية والطاقة الحرة الاهتزازية والأنتروبي الاهتزازي والسعة الحرارية الاهتزازية.

نحاول في هذه المذكرة إيجاد حل (SE) غير المستقرة لكمون إيكارت باستخدام طريقة جديدة تسمى طريقة (NUAF) وطريقة فصل المتغيرات بتطبيق تقريب جرين ألدريتش لحد الطرد المركزي. يتم استخدام الطاقة التي تم الحصول عليها في الحالة المقيدة لحساب دالة التقسيم والتي بدورها تستخدم لحساب الخواص الديناميكية الحرارية مثل متوسط الطاقة والطاقة الحرة والأنتروبي والسعة الحرارية.

وقد اشتمل هذا العمل على ثلاث فصول مبنية على النحو التالي:

الفصل الأول : تطرقت فيه الى (SE) المستقرة و كتابتها في فضاء كروي ثلاثي الأبعاد ، ثم (SE) المتعلقة بالزمن بالإضافة الى بعض الطرق الدقيقة وغير الدقيقة لحلها.

الفصل الثاني : تطرقت فيه الى بعض مفاهيم الديناميكا الحرارية ، ثم إلى دوال الديناميكا الحرارية من وجهة نظر الفيزياء الإحصائية و لوصف هذا النظام نستخدم دالة التجزئة.ثم اعطاء العبارات الرياضية لهذه الدوال بدلالة دالة التجزئة .

الفصل الثالث : وهو موضوع عملي الرئيسي حيث قمت بحل (SE) المتعلقة بالزمن في فضاء كروي ثلاثي الأبعاد لكمون إيكارت ، و حلها باستعمال طريقة فصل المتغيرات و طريقة (NUAF) لإيجاد دالة الموجة و عبارة الطاقة الموافقة لها ، حيث استخدمت هذه الطاقة لإيجاد دالة التجزئة المعطاة في العبارات الرياضية لدوال الديناميكا الحرارية في كمون ايكارت .

الفصل الأول

معادلة شرودينجر

1 – مقدمة

لمعادلة شرودينجر(SE) أهمية خاصة في ميكانيك الكم ، فهي تماثل أهمية قوانين نيوتن (Newton) في الميكانيك الكلاسيكي و معادلات ماكسويل(Maxwell) في الكهرومغناطيسية.

(SE) هي معادلة تفاضلية جزئية توصل إليها العالم اروين شرودينجر(Erwin Schrodinger) سنة 1926 [7] . وهي تصف كيفية تغير النظام الفيزيائي مع الزمن ، و تعتبر المعادلة الأساسية للظواهر المجهرية المعروفة بميكانيكا الكم ، وهي نوعان سنتطرق اليهما في هذا الفصل :

- (SE) المستقلة عن الزمن (المستقرة) .
- (SE)المتعلقة بالزمن (غير المستقرة).

تكتب معادلة شرودينجر على الشكل التالي :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \hat{H}\psi(\vec{r},t) \qquad (1-1)$$

حيث $\psi(\vec{r},t)$ دالة الموجة و$\hat{H}$ مؤثر الهاملتونيان تعطى عبارته بالعلاقة :

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r},t) \qquad (1-2)$$

حيث $\vec{p}$ مؤثر الاندفاع و $V(\vec{r},t)$ الطاقة الكامنة.

ومنه نحصل على العبارة التالية:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle + V(\vec{r},t)\right]\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) \qquad (1-3)$$

حيث $\triangle = \vec{\nabla}^2$ وهو يمثل مؤثر لابلاسيان.

2– معادلة شرودينجر المستقرة

نقول عن (SE)أنها مستقرة أو غير متعلقة بالزمن عندما تكون كلا من الطاقة الكامنة و الكتلة مستقلتين عن الزمن ، أي أن الطاقة الكامنة تتعلق بالموضع فقط .

في هذه الحالة نستطيع كتابة حلول (SE)على النحو التالي:

$$\psi(\vec{r},t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\varphi(\vec{r}) \qquad (1-4)$$

$\varphi(\vec{r})$ دالة تتعلق بالموضع فقط.

إذن (SE)المستقرة تكتب بالصيغة التالية :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle+V(\vec{r})\right]\varphi(\vec{r})=E\varphi(\vec{r}) \qquad (1-5)$$

2 – 1 معادلة شرودينجر المستقرة في ثلاثة أبعاد في كمون مركزي

من أجل جسيم كتلته m يتحرك داخل كمون مركزي $V(r)$ فإن القيم الذاتية للهاملتونيان المرتبطة بالطاقة E للجسيم تكتب كما يلي [8]:

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\triangle+V(r) \qquad (1-6)$$

في كمون مركزي ، العلاقة الرياضية للمؤثر لابلاسيان $\triangle$ في الاحداثيات الكروية تكتب بالشكل :

$$\triangle=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)-\frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \qquad (1-7)$$

L هو مؤثر العزم الحركي المداري (الزخم الزاوي) يكتب بالعلاقة التالية :

$$L^2=\hbar^2\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right] \qquad (1-8)$$

حيث تمثل كل من θ , φ الزوايا القطبية $.2\pi\geq\varphi\geq0$ و $\pi\geq\theta\geq0$ و r هو نصف القطر ويكون $\infty>r>0$.

يكتب الهاملتونيان إذن بالعبارة التالية :

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right)+\frac{L^2}{2mr^2}+V(r) \qquad (1-9)$$

نعوض عبارة الهاملتونيان H الجديدة في (SE) فنكتب :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{L^2}{2mr^2}+V(r)\right]\psi(r,\theta,\varphi)=E\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (1-10)$$

نلاحظ أن : $[\vec{L}^2,H]=[L_z,H]=[\vec{L}^2,L_z]=0$ لذلك فان مجموعة الملحوظات $\vec{L}^2$و H و L_z تشكل مجموعة تامة من الملحوظات المتبادلة(E.C.O.C).

نكتب إذن :

$$H\psi(r,\theta,\varphi) = E\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (1-11)$$

$$L^2\psi(r,\theta,\varphi) = l(l+1)\hbar^2\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (1-12)$$

$$L_z\psi(r,\theta,\varphi) = \hbar m\psi(r,\theta,\varphi) \qquad (1-13)$$

باستعمال طريقة فصل المتغيرات نكتب التابع الموجي $\psi(r,\theta,\varphi)$ بالعبارة التالية :

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y_m^l(\theta,\varphi) \qquad (1-14)$$

حيث $Y_m^l(\theta,\varphi)$:الدوال التوافقية الكروية و $R(r)$: الدالة القطرية.

نكتب المعادلة $(1-10)$على المنوال التالي :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\right) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r)\right]R(r) = ER(r) \qquad (1-15)$$

ومنه نحصل على (SE) المستقرة في ثلاث أبعاد وتكتب بالشكل التالي :

$$\left\{\frac{d^2R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR(r)}{dr} + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(r) - \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2}\right]\right\}R(r) = 0 \qquad (1-16)$$

3 – معادلة شرودينجر المتعلقة بالزمن

3–1 مقدمة :

نقول عن (SE) أنها غير مستقرة أو متعلقة بالزمن عندما تكون كل من الطاقة الكامنة و الكتلة متعلقتين بالزمن.

في هذه الحالة تكتب (SE) على النحو التالي:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \widehat{H}(t)\psi(\vec{r},t) \qquad (1-17)$$

حيث :

$$\hat{H}(t) = \frac{p^2}{2m(t)} + V(r,t) \qquad (1-18)$$

3-2 طرق حل معادلة شرودينجر المتعلقة بالزمن

3-2 – 1 الطرق الدقيقة

يعتمد اختيار طريقة معينة لحل (SE) عموما على شكل الكمون (الجهد) و شكل الدالة الموجية ، و الهدف هو إيجاد الحل $|\psi(t)\rangle$ الموافق للشرط الابتدائي $|\psi t_0\rangle$ [9].

3-2-1-1 طريقة مؤثر التطور

تعتمد هذه الطريقة على فرضية أن النظام الذي يتم دراسته يمكن أن يكون قريبا من نظام يمكن حله بسهولة ، و بالتالي يمكن وصف الحلول للنظام الأصلي باستخدام نظام أسهل .

بما أن هناك توافق خطي بين $|\psi(t_0)\rangle$ و $|\psi(t)\rangle$ فإنه يوجد مؤثر خطي وحيد $U(t,t_0)$ حيث يكون [9] .

$$|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle \qquad (1-19)$$

يتضح من الصيغة أن دور المؤثر $U(t,t_0)$ هو تحديد تطور الحالة في أي زمن و لهذا تسمى هذه الطريقة ب مؤثر التطور.

في الحالة البسيطة وبشكل خاص عندما لا يعتمد الهاملتونيان H للنظام على الزمن يكون للمؤثر $U(t,t_0)$ العبارة التالية :

$$U(t,t_0) = e^{\frac{-i}{\hbar}H(t-t_0)} \qquad (1-20)$$

عندما نشتق هذه المعادلة بالنسبة للزمن نصل للمعادلة التالية :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}U(t,t_0) = HU(t,t_0) \qquad (1-21)$$

نلاحظ أن المعادلة $(1-21)$ لها نفس صعوبة (SE)، لكن لها ميزة أكبر عند استخدام الطرق التقريبية ويمكن بالتالي تحليل مؤثر التطور الكلي إلى مجموعة من مؤثرات التطور الزمني المتناهي في الصغر كما يلي :

$$U(t,t_0) = U(t,t_k)U(t_k,t_{k-1}) \ldots \ldots . . U(t_2,t_1)U(t_1,t_0) \qquad (1-22)$$

حيث تكون الفواصل الزمنية متساوية بين كل زمنين متتالين ومنه نستطيع أن نكتب العبارة السابقة على المنوال التالي :

$$U(t,t_0) = \quad \prod_{i=1}^{N} U(t_i, t_i - \Delta t) \qquad (1-23)$$

ومنه نستنتج أن حركة المجموعة الكمومية يمكن حصرها في سلسلة من التحويلات الأحادية.

إن الحالة الخاصة للتحويل $(1-19)$ لها تطبيقات متعددة في نظرية انتشار الجسيمات حيث تكون الحالة الأولية ثابتة لكن ليس من أجل $t_0 = 0$ بل من أجل $t_0 = -\infty$ ، و الحالة النهائية $|\psi(t)\rangle$ من أجل $t = +\infty$ في هذه الحالة نستطيع أن نكتب :

$$|\psi(+\infty)\rangle = U(+\infty,-\infty)|\psi(-\infty)\rangle \qquad (1-24)$$

بما أن $t_0 = -\infty$ فإن مؤثر التطور U يكتب بالصيغة التالية :

$$U(+\infty,-\infty) = \lim_{t\to+\infty, t_0\to-\infty} U(t,t_0) \qquad (1-25)$$

ومنه نعرف المؤثر U على أنه مصفوفة انتشار.

طريقة مؤثر التطور قوية وفعالة للحصول على تقديرات دقيقة للحالات الكمية المعقدة التي يصعب حلها مباشرة ، لذلك يجب أن يكون هناك فهم جيد للنظام و المؤثرات المضافة .

3-2-1-2 طريقة التحويل الأحادي

نعلم أنه لوصف تطور متجه الحالة $|\psi(t)\rangle$ في فضاء هلبرت يجب أن نختار الإطار المرجعي (جملة احداثيات) لأن النظام الفيزيائي يتغير بتغيره ، و منه عند الإنتقال من مرجع إلى آخر نستخدم مؤثرات أحادية U و التي يمكن أن تكون معتمدة على الزمن ، كما يجب أن تحقق هذه المؤثرات الشرط التالي [9]:

$$UU^+ = U^+U = 1 \qquad (1-26)$$

حيث U^+ هو المؤثر المرافق للمؤثر U .

أما بالنسبة للهاملتونيان المعتمد على الزمن نستخدم مؤثرات أحادية تعتمد على الزمن و التي تحول أشعة الحالة بالطريقة التالية :

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = U^+|\psi(t)\rangle \qquad (1-27)$$

تعطى عبارة الهاملتونيان في الإطار المرجعي الجديد ب :

$$\tilde{H}(t) = U^-(t)H(t)U(t) - i\hbar U^-(t)\frac{\partial}{\partial t}U(t) \qquad (1-28)$$

إن الهدف من تغيير الإطار المرجعي هو إيجاد تمثيل يبدو فيه التطور الزمني للنظام الفيزيائي بسيطا . إن التحويلات الأحادية بمثابة أدوات جديدة للبحث عن تمثيلات جديدة في الإطار المرجعي الجديد نعمل على إجراء فصل للمتغيرات بين الجزء المكاني و الجزء الزماني لمتجه الحالة$|\tilde{\psi}(t)\rangle$ ، أي نبحث عن مؤثرات حدودية من شأنها أن تجعل مؤثر الهاملتونيان$\tilde{H}(t)$ قابل للتحليل كما في العبارة :

$$\tilde{H}(t) = \sum_n h_n(t)T_n \text{ أو } \tilde{H}(t) = g(t)k \qquad (1-29)$$

حيث T_n و k مستقلان عن الزمن ، ومنه يمكننا إجراء التكامل التحليلي ل(SE) التي تتضمن$\tilde{H}(t)$ للحصول على مؤثر التطور مع الزمن في المرجع الجديد.

وقد تم التوصل الى تحديد فئات الأنظمة التي تسمح بالفصل الدقيق بين متغيرات المكان و الزمان ، وإعطاء تحويلات أحادية للحصول على الإطار المرجعي الجديد .

3-2-1-3 نظرية اللامتغيرات

وضع هذه النظرية العالم لويس ريسانفلند (Lewis–Riesenfeld) [10]، و تعد من أقوى الطرق التي تعطي حلولا دقيقة ل(SE) المتعلقة بالزمن .

الفكرة الأساسية لها هي اشتقاق العلاقة بين العناصر الذاتية للامتغير وحل (SE) ، حيث يكون بالإمكان الحصول على تحول طور يعتمد على الزمن لكل حالة ذاتية للامتغير ، أي تصبح الدالة الذاتية حلا ل(SE) ، ويتم إيجاد الطور عن طريق حل معادلة تفاضلية بسيطة من الدرجة الأولى .

أ- اللامتغيرات :

نعتبر معادلة شرودينجر التالية :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = H(t)|\psi(t)\rangle \qquad (1-30)$$

هاملتونيان النظام H مؤثر ذاتي معتمد على الزمن .

تعتمد هذه الطريقة على إدخال مؤثر هرميتي $I(t)$ يسمى اللامتغير إذا تحققت العلاقتين التاليتين [10]:

$$\frac{dI(t)}{dt} = \frac{\partial I(t)}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar}[I(t), H(t)] = 0 \qquad (1-31)$$

$$I^{+}(t) = I(t) \qquad (1-32)$$

نطبق المعادلة (1−31) على $|\psi(t)\rangle$ وباستخدام المعادلة (1−32) نحصل على المعادلة:

$$\frac{\partial I(t)}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \frac{1}{i\hbar}[I(t), H(t)]|\psi(t)\rangle \qquad (1-33)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left((I(t)|\psi(t)\rangle\right) = H(t)\left(I(t)|\psi(t)\rangle\right) \qquad (1-34)$$

تشير العبارة الأخيرة أن تأثير اللامتغير على شعاع الحالة هو حل ل(SE)، هذه النتيجة صالحة لأي لامتغير .

ب – الأشعة الذاتية و القيم الذاتية للامتغيرات

نعلم أن في ميكانيك الكم لكل مؤثر لديه قيم ذاتية و أشعة ذاتية .

- **القيم الذاتية للامتغير $\mathbf{I(t)}$**

نفرض أن للامتغير $I(t)$ مجموعة كاملة من الدوال الذاتية ، و لتكن λ_n القيم الذاتية من ناحية ، و$|\varphi_{nk}(t)\rangle$ هي الدوال الذاتية, k يظهر كل الاعداد الكوانتية المتعلقة بالحالات الذاتية .

نكتب معادلة القيم الذاتية كما يلي[11] :

$$I(t)|\varphi_{nk}(t)\rangle = \lambda_n|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-35)$$

$$\langle\varphi_{nk}(t)|\varphi_{n'k'}(t)\rangle = \delta_{nn'}\delta_{kk'} \qquad (1-36)$$

هذا الثابت له طيف ثابت مع مرور الوقت ، وهذا يعني أن القيم الذاتية لهذا المؤثر مستقلة عن الزمن .

نشتق المعادلة $(1-35)$ بالنسبة للزمن فنحصل على المعادلة الآتية :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(I(t)|\varphi_{nk}(t)\rangle\right) = \frac{\partial}{\partial t}\left(\lambda_n|\varphi_{nk}(t)\rangle\right) \qquad (1-37)$$

$$\frac{\partial I(t)}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle + I(t)\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle = \frac{\partial \lambda_n}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle + \lambda_n\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-38)$$

بتطبيق المعادلة $(1-31)$ عل الحالة الذاتية $|\varphi_{nk}(t)\rangle$ نجد :

$$\frac{\partial I(t)}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar}[I(t), H(t)]|\varphi_{nk}(t)\rangle = 0 \qquad (1-39)$$

$$i\hbar\frac{\partial I(t)}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle + I(t)H(t)|\varphi_{nk}(t)\rangle - \lambda_n H(t)|\varphi_{nk}(t)\rangle = 0 \qquad (1-40)$$

نجري الجداء السلمي للمعادلة $(1-40)$ مع الحالة الذاتية $\langle|\varphi_{n'k'}(t)|$ نجد :

$$\left\langle|\varphi_{n'k'}(t)\middle|i\hbar\frac{\partial I(t)}{\partial t}\middle||\varphi_{nk}(t)\right\rangle+\langle|\varphi_{n'k'}(t)|I(t)H(t)||\varphi_{nk}(t)\rangle-\langle|\varphi_{n'k'}(t)|\lambda_n H(t)||\varphi_{nk}(t)\rangle=0 \qquad (1-41)$$

$$i\hbar\left\langle|\varphi_{n'k'}(t)\middle|\frac{\partial I(t)}{\partial t}\middle||\varphi_{nk}(t)\right\rangle+(\lambda_{n'}-\lambda_n)\langle|\varphi_{n'k'}(t)|H(t)||\varphi_{nk}(t)\rangle=0 \qquad (1-42)$$

من أجل $\lambda_n=\lambda'_n$ تصبح لدينا :

$$\left\langle|\varphi_{n'k'}(t)\middle|\frac{\partial I(t)}{\partial t}\middle||\varphi_{nk}(t)\right\rangle=0 \qquad (1-43)$$

نجري الجداء السلمي للمعادلة $(1-40)$ مع الحالة الذاتية $\langle|\varphi_{nk}(t)|$ فنحصل على :

$$\left\langle|\varphi_{nk}(t)\middle|i\hbar\frac{\partial I(t)}{\partial t}\middle||\varphi_{nk}(t)\right\rangle+\langle|\varphi_{nk}(t)|I(t)H(t)||\varphi_{nk}(t)\rangle-\langle|\varphi_{nk}(t)|\lambda_n H(t)||\varphi_{nk}(t)\rangle=0 \qquad (1-44)$$

ومنه نصل للمعادلة التالية :

$$\left\langle|\varphi_{nk}(t)\middle|\frac{\partial I(t)}{\partial t}\middle||\varphi_{nk}(t)\right\rangle=\left\langle|\varphi_{nk}(t)\middle|\frac{\partial \lambda_n}{\partial t}\middle||\varphi_{nk}(t)\right\rangle \qquad (1-45)$$

نعلم أن $\langle\varphi_{nk}(t)|\varphi_{nk}(t)\rangle=\delta_{nn}\delta_{kk}=1$

منه تصبح المعادلة $(1-40)$ كما يلي :

$$\frac{\partial \lambda_n}{\partial t}=\left\langle|\varphi_{nk}(t)\middle|\frac{\partial I(t)}{\partial t}\middle||\varphi_{nk}(t)\right\rangle \qquad (1-46)$$

وهو ما يوحي إلى أن :

$$\frac{\partial\lambda_n}{\partial t} = \left\langle |\varphi_{nk}(t) \middle| \frac{\partial I(t)}{\partial t} \middle| |\varphi_{nk}(t) \right\rangle = 0 \qquad (1-47)$$

- **الاشعة الذاتية للامتغير $I(t)$**

لإيجاد علاقة بين الأشعة الذاتية و حلول (SE)، نكتب أولا معادلة الحركة لشعاع الحالة $|\varphi_{nk}(t)\rangle$

من المعادلتين $(1-38)$ و $(1-47)$ نجد أن :

$$\frac{\partial I(t)}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle + I(t)\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle = \frac{\partial\lambda_n}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle + \lambda_n\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle \quad (1-48)$$

$$\frac{\partial I(t)}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle + I(t)\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle = \lambda_n\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-49)$$

$$\frac{\partial I(t)}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle = (\lambda_n - I(t))\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-50)$$

نجري الجداء السلمي للمعادلة $(1-50)$ مع الشعاع الذاتي $\langle\varphi_{n'k'}(t)|$ فنحصل على :

$$\left\langle \varphi_{n'k'}(t) \middle| \frac{\partial I(t)}{\partial t} \middle| \varphi_{nk}(t) \right\rangle = \langle\varphi_{n'k'}(t)|(\lambda_n - I(t))|\varphi_{nk}(t)\rangle \quad (1-51)$$

$$\left\langle \varphi_{n'k'}(t) \middle| \frac{\partial I(t)}{\partial t} \middle| \varphi_{nk}(t) \right\rangle = \langle\varphi_{n'k'}(t)|(\lambda_n - I(t))|\varphi_{nk}(t)\rangle \quad (1-52)$$

$$i\hbar\left\langle \varphi_{n'k'}(t) \middle| \frac{\partial I(t)}{\partial t} \middle| \varphi_{nk}(t) \right\rangle + (\lambda_n - \lambda_{n'})\langle\varphi_{n'k'}(t)|H|\varphi_{nk}(t)\rangle = 0 \quad (1-53)$$

من أجل $(\lambda_n \neq \lambda_{n'})$ نكتب

$$i\hbar\left\langle \varphi_{n'k'}(t) \middle| \frac{\partial I(t)}{\partial t} \middle| \varphi_{nk}(t) \right\rangle = \langle\varphi_{n'k'}(t)|H|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-54)$$

إذا كانت المعادلة $(1-53)$ صالحة من أجل $(\lambda_n = \lambda_{n'})$ ومن أجل $(\lambda_n \neq \lambda_{n'})$ نستنتج أن $|\varphi_{nk}(t)\rangle$ هو حل خاص ل(SE) عندما تكون أطوار الحالات الثابتة ثابتة

نختار مجموعة أخرى من الأشعة الذاتية لـ $I(t)$ مضروبة في أشعة طور معتمدة عل الزمن.

نكتب إذن :

$$|\varphi_{nk}(t)\rangle_\alpha = e^{i\alpha_{nk}(t)}|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-55)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle_\alpha = He^{i\alpha_{nk}(t)}|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-56)$$

الدالة $\alpha_{nk}(t)$ متعلقة بالزمن تم اختيارها بشكل عشوائي .

$|\varphi_{nk}(t)\rangle_\alpha$ حالات ذاتية متعامدة مع $I(t)$ و متعلقة بـ λ_n .

$|\varphi_{nk}(t)\rangle$ تحقق (SE).

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(e^{i\alpha_{nk}(t)}|\varphi_{nk}(t)\rangle) = He^{i\alpha_{nk}(t)}|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-57)$$

$$-\hbar\frac{\partial\alpha_{nk}(t)}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle) + i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\varphi_{nk}(t)\rangle = H|\varphi_{nk}(t)\rangle) \qquad (1-58)$$

نجري الجداء السلمي لشعاع الحالة $\langle|\varphi_{n'k'}(t)|$ مع المعادلة نجد :

$$-\hbar\frac{\partial\alpha_{nk}(t)}{\partial t}\langle\varphi_{n'k'}(t)|\varphi_{nk}(t)\rangle + \left\langle\varphi_{n'k'}(t)\middle|i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\middle|\varphi_{nk}(t)\right\rangle = \langle\varphi_{n'k'}(t)|H|\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-59)$$

$$\hbar\frac{\partial\alpha_{nk}(t)}{\partial t}\delta_{nn'}\delta_{kk'} = \left\langle\varphi_{n'k'}(t)\middle|(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H)\middle|\varphi_{nk}(t)\right\rangle \qquad (1-60)$$

ومنه نصل للمعادلة التالية :

$$\hbar\frac{\partial\alpha_{nk}(t)}{\partial t} = \left\langle\varphi_{nk}(t)\middle|(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H)\middle|\varphi_{nk}(t)\right\rangle \qquad (1-61)$$

بغض النظر عن هذه التحولات الطورية فإنه يمكن أن نقدم الخاصية المهمة لهذا الثابت وهي :جميع الحالات الذاتية لهذا الثابت هي حلول ل(SE).

ومنه تعطى عبارة الحل العام ل(SE) بالعبارة التالية:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{nk} C_{nk} e^{i\alpha_{nk}(t)} |\varphi_{nk}(t)\rangle \qquad (1-62)$$

حيث C_{nk} معاملات مستقلة عن الزمن وتتوافق مع $|\psi(0)\rangle$

$$|\psi(0)\rangle = \sum_{nk} C_{nk} e^{i\alpha_{nk}(0)} |\varphi_{nk}(0)\rangle \qquad (1-63)$$

3-2-2- الطرق التقريبية :

في معظم مسائل الميكانيك الكوانتي يستحيل حل (SE) حلا دقيقا مما يؤدي إلى استعمال تقنية الحساب التقريبي وهي متعددة نذكر منها ما يلي :

3-2-2-1 نظرية الاضطرابات المتعلقة بالزمن

الفكرة العامة لهذه الطريقة هي تحديد التأثيرات الرئيسية التي تفسر بشكل عام سلوك النظام، ومن ثم تفصيل كميات معينة تنتج عن تأثيرات جانبية [9].تكتب عبارة الهاملتونيان كما يلي:

$$H = H_0 + \lambda\omega(t) \qquad (1-64)$$

H_0 هو الحد الذي لا يعتمد على الزمن لذا فإن حالاته الذاتية هي حالات ثابتة، $\lambda\omega(t)$ الحد الذي يعتمد على الزمن و يكون تأثيره أقل بكثير من الحد H_0 ، و بالتالي نعتبره اضطرابا .نستطيع أن نكتب إذن :

$$U(t,t_0) = U^0(t,t_0) + \sum_{n=0}^{\infty} U^n(t,t_0) \qquad (1-65)$$

حيث $U^0(t,t_0)$ هو حل المعادلة غير المضطربة .

$\forall n > 1$ تعطى عبارة $U^n(t,t_0)$ كالآتي :

$$U^n(t,t_0) = (i\hbar)^{-n}\lambda^n \int_{t>t_n>t_{n-1}>\cdots t_0} dt_n dt_{n-1} \dots dt_0 U^0(t,t_n)\omega(t_n)$$
$$U^0(t_n,t_{n-1})\omega(t_{n-1}) \dots U^0(t_2,t_1)\omega(t_1)U^0(t_1,t_0) \qquad (1-66)$$

هذه الطريقة تجعل من الممكن حساب الدوال الموجية القريبة من الحالات الثابتة للنظام غير المضطرب .

3- 2- 2-2- الطريقة التغايرية

الفكرة الأساسية لهذه الطريقة هي كالتالي : تعطي القيمة المتوقعة لمؤثر الهاملتونيان الطاقة المتوسطة للنظام في الحالة الموافقة لدالة موجة معينة تستخدم في تقدير القيمة المتوقعة ، ومن الواضح أن الطاقة المتوسطة يجب أن تكون أكبر أو يساوي الحالة الطاقية للنظام [9]ومنه :

$$\langle H\rangle = \frac{\langle\psi(t)|H|\psi(t)\rangle}{\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle}$$

إن الطريقة التغيرية لا تهتم بالمعرفة المفصلة و الدقيقة للدالة الموجية ، فهي تستطيع أن تقدر و بدقة بعض المستويات الطاقية للنظام ، وتحديدا طاقة حالته الدنيا .

3- 2- 2-3- طريقة التقريب الفجائي

لنفرض أن لدينا نظام كمومي مكون من جسيم يتحرك في حقل معين ، وفجأة يتعرض هذا الحقل لتغيير مفاجئ فيتغير هاملتونيان النظام فجأة ، في هذه الحالة نستخدم التقريب الفجائي التقريب المطبق في الحالة الحدية تتم صياغته على النحو التالي:

>>....عند الحد الذي، تتم فيه حالة المرور السريع اللانهائي ، تظل الحالة الديناميكية للنظام دون تغيير ... <<[9] .

أي أن مؤثر التطور في هذه الحالة يحقق المساواة التالية :

$$\lim_{T\to 0} U(T+t_0,t_0) = 1$$

يستخدم التقريب الفجائي في التفاعل الضوئي مع المادة و التبادل الإلكتروني وغيرها .

3- 2- 2-4- طريقة التقريب الأديباتي

العالمان فلاديمير فورك (Vladimir Voevodsky) و ماكس بورن(Max Born) هما أول من عملا على التقريب الأديباتي في ميكانيك الكم و هو امتداد لعمل العالم اهرنفيست في ميكانيك الكلاسيكي[9] .

التقريب الأديباتي يفرض أن هاملتونيان النظام يتغير ببطء مقارنة بالتغير في الزمن أي $T \to \infty$ ، وبموجب هذا الافتراض فإن الحالة تظل مستقرة و تتبع الحالة الأساسية للنظام أثناء التغير ، ومن نتائج هذا التقريب في (SE) المعتمدة على الزمن الحصول على"طور بيرى (Berry phase)".

الفصل الثاني

مدخل للديناميكا الحرارية

1- مقدمة

الديناميكا الحرارية (Thermodynamics)هي فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية ، و التي تختص في دراسة كل ما يتعلق بدرجة الحرارة و الطاقة الحرارية الموافقة للتحولات الفيزيائية و الكيميائية ، و بكل الظواهر التي تظهر أو تتعلق بهذه الطاقة مثل عمليات انتقال الحرارة من جسم لآخر ، أو كيفية تخزينها أو توليدها [12] .

2 - النظام الديناميكي الحراري

النظام (الجملة): يمثل الجزء المحدد من المادة الذي نركز اهتمامنا عليه و الذي نجري عليه الدراسة ، و كل شيء خارج عن حدوده يدعى المحيط أو الوسط الخارجي [12].

ينقسم النظام حسب شروط تبادل المادة و الطاقة إلى ثلاثة أقسام :

أ- **النظام المفتوح** : هو النظام الذي يتبادل كلا من الطاقة و المادة مع الوسط الخارجي.

ب- **النظام المغلق** : هو النظام الذي يتبادل الطاقة و لا يتبادل المادة مع الوسط الخارجي.

ت- **النظام المعزول** : هو النظام الذي لا يتبادل الطاقة و لا المادة مع محيطه الخارجي.

ينقسم النظام حسب مظهره إلى قسمين :

أ- **النظام المتجانس** : يتكون من طور واحد ويكون صلبا أو سائلا أو غازيا .

ب- **النظام غير المتجانس** : يتكون من طورين أو أكثر.

1- خواص النظام

تنقسم خواص النظام الى قسمين رئيسيين هما [12]:

3 - 1 خواص امتدادية (شاملة)

تعتمد هذه الخواص على كمية المادة الموجودة في النظام مثل : الكتلة ، الحجم ، الطاقة الداخلية ،عدد المولات .....

3 – 2 خواص مركزة (مكثفة)

هذه الخواص مميزة للمادة لكنها لا تعتمد على كميتها الموجودة في النظام مثل : الضغط، درجة الحرارة ،الكثافة، التوتر السطحي، القوة الدافعة الكهربية و الجهد الكهربي ....

4 تحولات الديناميكا الحرارية

التحولات هي التغيرات التي تحدث في الحالات الحرارية و الطاقوية للأنظمة وتصنف إلى[13] :

4- 1 تحولات الديناميكا الحرارية العكوسة:

هي التحولات التي تطرأ على النظام دون أن يحدث فيه أي تغير ، وهو تحول بطيء يكون النظام في حالة توازن في أي مرحلة من مراحله ، حيث يكون الضغط الداخلي للنظام و الضغط الخارجي له متساويان .

4 – 2 تحولات الديناميكا الحرارية غير العكوسة:

هي التحولات التي تطرأ على النظام ولا يمكن للنظام الرجوع الى حالته الابتدائية ، و هو تحول سريع ، لا يمر النظام خلاله بأية حالة توازن .

5 – متغيرات الحالة

عند وصف أي نظام فإننا نحتاج إلى مجموعة من المتغيرات حيث تقوم بوصفه قبل و بعد التحول و أهم متغيرات الحالة المستعملة لوصف نظام ديناميكي حراري مايلي :

أ- درجة الحرارة

تعرف على أنها مقياس لمدى برودة الأجسام أو سخونتها ، كما أنها تحدد اتجاه انتقال الحرارة تلقائيا .

يرمز لدرجة الحرارة بالرمز: (T) ، وتقدر في الجملة الدولية للوحدات بوحدة الكلفن (k) كما توجد وحدات أخرى للتعبير عليها مثل السليسيوس C^0 و الفهرنهايت F^0 و الرانكن R حيث:

$$T(k) = 273{,}15 + T(C^0) \qquad ، \qquad T(R) = 1{,}8T(k)$$

$$T(F^0) = 1{,}8T(C^0) + 32 \quad ، \quad T(R) = T(F^0) + 459{,}67$$

ب- الضغط

يعرف على أنه القوة التي يطبقا الغاز أو السائل على مساحة معينة .

يرمز للضغط بالرمز (P) ، يقدر بوحدة الباسكال $Pa = N/m^2$ ، كما توجد وحدات أخرى للتعبير عليه مثل البار (bar) ، و الضغط الجوي (atm) حيث :

$$1atm = 1.01325 \times 10^5 Pa = 1.01325bar$$

ت- الحجم

يعرف على أنه الحيز من الفضاء الذي يشغله الجسم يرمز له بالرمز (V) يقدر الحجم بوحدة m^3 كما توجد وحدات أخرى للتعبير عليه مثل اللتر (l) و الجالون

$$1l = 10^{-3} m^3 = 0.264 Gallon$$

ث- عدد المولات

هو حاصل قسمة كتلة المادة المعطاة على كتلة مول واحد من هذه المادة .

يرمز لعدد المولات بالرمز n ، و يقدر بوحدة المول .

إن المول الواحد من أي مادة يقابله عدد أفوقادرو N_a حيث $N_a = 6{,}023 \times 10^{23}$

ج- الكتلة

تعرف الكتلة على أنها كمية المادة المكونة للجسم ، قيمتها لا تتغير بتغير المكان .

يرمز للكتلة بالرمز m ، وتقدر بوحدة kg ، توجد وحدات أخرى للتعبير عن الكتلة مثل الغرام g ، الباوند ، والونصة حيث :

$$1kg = 2.204 pound = 35.274 ounce = 1000g$$

6 - دوال الحالة

عندما يكون مقدار تغير الدالة لا يعتمد على المسار الذي يسلكه النظام ، عند الانتقال من الحالة الابتدائية الى الحالة النهائية ، نقول عن هذه الدالة أنها دالة حالة .

أي أن التغير في قيمة الدالة يصف الاختلاف بين الحالتين الابتدائية و النهائية للنظام .

بما أن كلا من : الضغط ، درجة الحرارة ، الحجم وكمية المادة و الشحنة الكهربائية ... لا تكون لهم علاقة بالمسار أثناء حدوث تحول ما ، إذن تعتبر كلها دوال حالة .

التغير في دالة الحالة يرمز له بالرمز Δ مثل التغير في درجة الحرارة ΔT ، التغير في الضغط هوΔP و التغير في الحجم هو ΔV .

7- دوال الديناميكا الحرارية

أ - الطاقة الداخلية

يتكون النظام من عدد هائل من الجسيمات تتحرك داخله أي أن لكل جسيم طاقة حركية ، كما أن هذه الجسيمات تتأثر فيما بينها فتتدافع و تتجاذب فيما بينها بقوى مشتقة من طاقة كامنة ، و منه نعرف الطاقة الداخلية للنظام على أنها مجموع الطاقة الحركية $E_{c\,int}$ لهذه الجسيمات ، مضافا إليها الطاقة الكامنة الداخلية $E_{p\,int}$ [13].يرمز للطاقة الداخلية بالرمز U تقدر بوحدة الجول J

لا يمكن حساب الطاقة الداخلية لنظام في حالة معينة لكن أثناء تحول النظام من حالة إلى أخرى فإن كمية الطاقة المتبادلة مع المحيط تمثل التغير في الطاقة الداخلية ΔU إذن U هي دالة حالة حيث يكون:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \qquad (2\text{-}1)$$

حيث Q كمية الحرارة المتبادلة و W العمل المتبادل.

ب - الطاقة الحرة

الطاقة الحرة يرمز لها بالرمز F حيث :

$$F == U - TS \qquad (2\text{-}2)$$

حيث S هو الأنتروبي.

ج - الأنتالبي

يعرف الفرق بين طاقة وضع المواد المتفاعلة وطاقة وضع المواد الناتجة بحرارة التفاعل [12] ويرمز لها بالرمز H تعطى عبارته بالشكل

$$H = U + PV \qquad (2\text{-}3)$$

د – الأنتالبي الحرة

هي الطاقة الحرة لجيبس وهي خاصية تجمع بين أنتروبي و أنتالبي النظام تعطى عبارتها بالشكل [12] :

$$G = H - TS \qquad (2-4)$$

إن التغير في الطاقة الداخلية و الطاقة الداخلية الحرة و الأنتالبي و الأنتالبي الحرة يتعلق بنوع النظام و التحول الميكانيكي الحراري .

حالة النظام المغلق : في هذه الحالة حيث تتم كتابة التغير في دوال الحالة الديناميكية للتحولات العكوسة كما يلي :

- **الطاقة الداخلية:**

الطاقة الداخلية هي دالة للمتغيرات $S, V, N_1 \dots N_r$ (حيث N_i عدد الجسيمات من النوع (i)

$$U = U(S, V, N_1 \dots N_r) \qquad (2-5)$$

يتوافق كل متغير شامل مع متغير مكثف يساوي مشتقته بالنسبة U [15] لهذا المتغير.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\bigg|_{V,N_1,\dots N_r} \qquad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\bigg|_{S,N_1,\dots N_r}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)\bigg|_{V,N_1,\dots N_{i-1},N_{i+1},\dots N_r} \qquad (2-6)$$

ومنه نكتب التغير في الطاقة الداخلية كما يلي :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dn_i \qquad (2-7)$$

- **الأنتالبي:$H(S, P, N)$**

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i \qquad (2-8)$$

- **الطاقة الحرة: $F(T, V, N)$**

$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i \qquad (2-9)$$

- **الأنتالبي الحرة**

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{n} \mu_i dN_i \qquad (2-10)$$

حيث μ_i هو الكمون الكيميائي .

8- مبادئ الديناميكا الحرارية

تقوم الديناميكا الحرارية على أربع مبادئ أساسية تشكل أساس فهمها ، وهذه المبادئ وجدت بالتجربة وهي :

8 - 1 المبدأ صفر في الديناميكا الحرارية

ينص على : اذا كانت لدينا جملتان كل واحدة منهما في حالة توازن حراري مع جملة ثالثة فإن هاتان الجملتان في حالة توازن حراري فيما بينهما [14، 15] .

8 – 2 المبدأ الأول للديناميكا الحرارية

إن الطاقة في الكون لا تزول ولا تستحدث من العدم و إنما تتغير من حالة إلى حالة أخرى يؤدي تطبيق هذا القانون في الميكانيكا الحرارية الى : من أجل جملة معزولة فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون معدوما $(dU = 0)$ [14، 15] .

إذا كانت الجملة غير معزولة فإنها تتبادل مع الوسط الخارجي عمل و حرارة

$$dU = dQ + dW \qquad (2\text{-}11)$$

ومنه فإن المبدأ الاول للميكانيكا الحرارية ينص على أن :

التغير في الطاقة الداخلية للجملة هو نفسه من أجل كل التحولات الترموديناميكية التي تربط بين نفس الحالة الابتدائية و نفس الحالة النهائية وهذا يعني أن دالة الحالة لا تتعلق بالمسار بل تتعلق بالحالتين الابتدائية و النهائية فقط [14، 15] ومنه نكتب :

$$\int_C dU = U_f - U_i \qquad (2\text{-}12)$$

Q و W ليستا دوال حالة .

8 – 3 المبدأ الثاني في الديناميكا الحرارية

إن المبدأ الأول لا يمكنه التنبؤ بكيفية تطور النظام ، لأن الأحداث التلقائية لا يمكن عكسها و يهدف القانون الثاني للديناميكا الحرارية الى توضيح الاتجاهات التي تنتقل فيه الحرارة [14، 15] .

بيان كلوسيوس (Clausius' statement): لا يوجد تحويل ترموديناميكي نتيجته الوحيدة تكون نقل كمية الحرارة من جسم بارد الى جسم ساخن ، يمكن نقل الحرارة من جسم ساخن الى جسم بارد ببذل عمل .

بيان كلفن بلانك (Kelvin-planck's statement): لا توجد تحويلات ترموديناميكية تكون نتيجتها الوحيدة هو استخراج كمية حرارة من خزان حراري وحيد درجة حرارته ثابتة و تحويله بالكامل الى عمل .

مبرهنة كلوسيوس : في أي تحويل دوري شبه ساكن فإن

$$\int \frac{\partial Q}{T} = 0 \qquad (2\text{−}13)$$

و هو ما يؤدي إلى ادخال مفهوم جديد يسمى الأنتروبي و هو مقياس للفوضى .

يرمز للأنتروبي بالرمز S يقدر بوحدة $(J.mol^{-1-}.k^{-1})$ ، تزداد قيمة الانتروبي بزيادة الفوضى و العشوائية في النظام.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \qquad (2\text{−}14)$$

أنتروبي نظام حراري معزول غير عكوس $\Delta S > 0$

انتروبي نظام حراري معزول عكوس $\Delta S = 0$

8 – 4 – المبدأ الثالث للديناميكا الحرارية

ينص هذا المبدأ على :

أن انتروبي مادة نقية بلورية يساوي صفر عند الصفر المطلق[14، 15].أي أن

$$S^0(0k) = 0 \qquad (2\text{−}15)$$

9– دوال الديناميكا الحرارية من وجهة نظر الفيزياء الاحصائية

9–1– مقدمة

الفيزياء الإحصائية فرع من فروع الفيزياء حيث تلعب الدوال الديناميكية فيه دورا مهما في وصف النظام الفيزيائي و تفاعلاته لأنها تحتوي على المتغيرات الحرة التي تحكم سلوك النظام ، كما يمكن أن تكون وصفا لتطور النظام مع مرور الزمن ، كما تعبر عن التغيرات في الحالة الفيزيائية للنظام . حيث يستخدم الأساليب الاحصائية و الرياضية لفهم و تفسير الظواهر الطبيعية التي تحتوي على الكميات الكبيرة أو الأنظمة المعقدة .

يستخدم هذا التخصص في دراسة الأنظمة الفيزيائية التي تتضمن عددا كبيرا من الجسيمات و المتغيرات و لوصف هذا النظام نستخدم دالة التجزئة [16].

دالة التجزئة

هي مجموعة من العوامل تحتوي على معلومات حول الطاقات المختلفة للنظام و الوزن الاحصائي لكل منها. يرمز لها بالرمز Z تعطى عبارتها بالصيغة .

$$z = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad (2-16)$$

E_r طاقة المستوي ، $\beta = \frac{1}{k_\beta T}$ ، k_β ثابت بولتزمان (Boltzmann constant)

.

تساعد دالة التجزئة في حساب الخصائص الفيزيائية للنظام .

2-9-الطاقة الداخلية

عندما يكون لدينا عدد ثابت من الجسيمات N في حجم V ثابت فإن الطاقة الداخلية هي قيمة الطاقة المتوسطة لهذا النظام مع احتمال P_r للحصول على الطاقة فإن التعبير عن الطاقة المتوسطة يعطى بالعلاقة التالية [16] :

$$\overline{E} = \langle E \rangle = \sum_r E_r P_r(E_r) = \sum_r E_r \left(\frac{e^{-\beta E_r}}{Z}\right) = \frac{\sum_r E_r e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (2-17)$$

ومنه :

$$-\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{N,V} = \frac{-1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right) = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta}\sum_r e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (2-18)$$

من العلاقتين (2-17)، (2-81) نكتب

$$\langle E \rangle = -\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{N,V} \quad (2-19)$$

نعلم أن $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ومنه فإن $\frac{\partial}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T}$

نكتب عبارة الطاقة الداخلية بالعلاقة :

$$\langle E \rangle = k_\beta T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (2-20)$$

9-3-الأنتروبي

نفرض أن عدد الجسيمات ثابت ، في هذه الحالة تعتمد دالة التقسيم على المتغيرين V و T

$$Z = Z(T, V) = Z(\beta, V) \quad (2\text{-}21)$$

نكتب عبارة مشتقة دالة التقسيم كما يلي :

$$d\ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\partial\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V}\partial V \quad (2\text{-}22)$$

نحصل على العلاقة :

$$d\ln Z = -\langle E\rangle d\beta + \beta\langle P\rangle dV \quad (2\text{-}23)$$

أو نحصل على العلاقة :

$$d(\beta\langle E\rangle) = \langle E\rangle d\beta + \beta d\langle E\rangle \quad (2\text{-}24)$$

من العلاقتين (2-24)،(2-23) نكتب :

$$d(\ln Z + \beta\langle E\rangle) = \beta(d\langle E\rangle + \langle P\rangle dV) \quad (2\text{-}25)$$

لدينا :

$$d\langle E\rangle = TdS - \langle P\rangle dV \quad (2\text{-}26)$$

ومنه

$$d(\ln Z + \beta\langle E\rangle) = \beta TdS \quad (2\text{-}27)$$

بعد التكامل نصل الى :

$$S = k_\beta(\ln Z + \beta\langle E\rangle) \quad (2\text{-}28)$$

نعوض العلاقة (2-18) في العلاقة (2-27) نجد

$$S = k_\beta\left(\ln Z - \beta\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}\right)_{N,V}\right) \quad (2\text{-}29)$$

نختار ثابت التكامل صفر لأنه عندما $\beta \to \infty,\ S \to k_B \ln g_0$ حيث g_0 تمثل درجة الانحطاط.

9-4-الطاقة الحرة

نستطيع كتابة العلاقة (2-27)على النحو التالي :

$$\langle E\rangle - TS = -k_\beta T\ln Z \quad (2\text{-}30)$$

يمثل الحد الأول من هذه العلاقة الطاقة الحرة F نكتب اذن :

$$F = -k_{\beta} T \ln Z \qquad (2-31)$$

نستطيع أن نكتب أيضا

$$Z = e^{\frac{-F}{k_B T}} \qquad (2-32)$$

هذا التعبير يربط بين الطاقة الحرة ودالة التجزئة بشكل بسيط .

في الديناميكا الحرارية نعلم أنه عندما تكون المتغيرات المستقلة المختارة هي T, V, N فإن الطاقة الحرة هي دالة الحالة الأكثر ملاءمة للتعامل مع المشاكل في المجموعة القانونية ، لأن لديها نفس المتغيرات المستقلة لدالة التجزئة .

9-5-السعة الحرارية

كما يمكننا حساب السعة الحرارية (C_v) كمايلي :

$$C_v = \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial T} = k_{\beta} \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial \beta} \qquad (2-33)$$

و منه :

$$C_v = k_B \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z \qquad (2-34)$$

الفصل الثالث

الدوال الترموديناميكية

لكمون إيكارت باستخدام

طريقة جديدة للتحليل الدالي لنيكيفوروف -أوفاروف

1- مقدمة

كمون إيكارت هو نموذج نظري في الفيزياء الجزيئية يستخدم لدراسة الجزيئات ثنائية الذرة . تم تطوير هذا النموذج بواسطة الفيزيائي الفرنسي موريس إيكارت (Maurice Écart) في النصف الأول من القرن العشرين وهو يسمح بتقدير الطاقات و الخواص الطيفية و الهيكليه لهذه الجزيئات .

يعتبر كمون إيكارت نموذجا بسيطا يستند إلى مفهوم النظرية الكمومية ، و الميكانيكا الكمومية حيث يقوم بتقريب حالة الجزيء ثنائي الذرة عن طريق تقريب الطاقة الالكترونية للجزيء باستخدام مقدار الطاقة المتعدد يعتبر هذا النموذج مفيدا لفهم تفاعلات الجزيئات ثنائية الذرة ، و الظواهر الكيميائية المرتبطة بها .

يستخدم على نطاق واسع في الفيزياء التطبيقية و الفيزياء الكيميائية . كما يستخدم في الكيمياء الحيوية و علم الطيف الجزيئي ، حيث يساعد في تحليل الخصائص الكيميائية و الطيفية للجزيئات ثنائية الذرة وفهم تفاعلاتها و تأثيرات البيئة عليها .يشمل تطبيقات كمون إيكارت :

دراسة الطيفية الجزيئية : يستخدم نموذج إيكارت في تفسير الطيفية الجزيئية مثل الطيف الضوئي و الطيف الكهرومغناطيسي للجزيئات ثنائية الذرة . يمكن استخدام النموذج لتفسير الخطوط الطيفية و تحديد خواص الجزيئات مثل طول الروابط و قوة الارتباط و العزم الدوراني للجزيئات .

الكيمياء الفيزيائية : يستخدم نموذج إيكارت لفهم التفاعلات الكيميائية للجزيئات الثنائية ، يساعد النموذج في توقع تأثير التغيرات في البيئة على خواص الجزيئات و تفاعلاتها .

تصميم المواد الكيميائية : يمكن استخدام نموذج ايكارت في تصميم المواد الكيميائية و الطيفية و يساعد النموذج في تحديد الخصائص المثالية للمواد المراد تصنيعها بناءا على تكوينها الجزيئي و التفاعلات الكيميائية المرتبطة بها .

البحث العلمي و التطوير التقني : يستخدم نموذج إيكارت في البحث العلمي و التطوير التقني في مجالات مثل الكيمياء الحيوية و الصيدلة و الهندسة الكيميائية ، حيث يساعد في فهم الظواهر الجزيئية و تصميم المواد و المركبات الجديدة [17-19].

كمون ايكارت المتعلق بالزمن لم يتم بعد دراسته في الأدبيات.

الهدف من هذا العمل هو إيجاد حل (SE) الغير المستقرة لجهد إيكارت باستخدام طريقة جديدة تسمى طريقة (NUAF) و طريقة فصل المتغيرات بتطبيق تقريب جرين ألدريتش لحد الطرد المركزي.

2-صياغة المسألة

يعطى هاملتونيان النظام كما يلي [2,1] :

$$H(t) = \frac{P^2}{2m(t)} - \frac{J(t)e^{-\frac{r}{d}}}{1-e^{-\frac{r}{d}}} + \frac{B(t)e^{-\frac{r}{d}}}{\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2} \qquad (3-1)$$

حيث d هو مجال الكمون ، $J(t)\,, m(t)$ و $B(t)$ هي معاملات تتعلق بالزمن و تمثل الكتلة و عمق الكمون ، تم اختيار العبارات الصريحة لهذه ال معاملات على النحو التالي :

$$m(t) = m_0 e^{-\mu t} \qquad (3-2)$$

$$J(t) = J_0 e^{\mu t} \qquad (3-3)$$

$$B(t) = B_0 e^{\mu t} \qquad (3-4)$$

حيث m_0, μ, J_0 و β_0 هي ثوابت .

الهدف هو حل معادلة شرودينجر التالية المتعلقة بالزمن في فضاء ذي 3 أبعاد:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi(r,\theta,\varphi,t) = \left[\frac{p^2}{2m(t)} - \frac{J(t)e^{-\frac{r}{d}}}{1-e^{-\frac{r}{d}}} + \frac{B(t)e^{-\frac{r}{d}}}{\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2}\right]\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi,t) \quad (3-5)$$

يتم تمثيل مؤثر الزخم في الاحداثيات الكروية بالرمز $p^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}$ حيث:

$p_r = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r}\right)$ و الزخم الزاوي يعطى كما يلي:

$$L^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta}\right)\right] \tag{3-6}$$

يمكن اعادة كتابة هاملتونيان النظام كما يلي :

$$H = \frac{1}{2m(t)}\left(p^2 - \frac{\beta_0 e^{-\frac{r}{d}}}{1-e^{-\frac{r}{d}}} + \frac{\gamma_0 e^{-\frac{r}{d}}}{\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2}\right) \tag{3-7}$$

حيث :

$$\beta_0 = 2m_0 J_0 = \mathrm{const}, \gamma_0 = 2m_0 B_0 = \mathrm{const} \tag{3-8}$$

المعادلة (3-4) تصبح بالشكل :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(r,\theta,\varphi,t) = \frac{1}{2m(t)}\left(p^2 - \frac{\beta_0 e^{-\frac{r}{d}}}{1-e^{-\frac{r}{d}}} + \frac{\gamma_0 e^{-\frac{r}{d}}}{\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2}\right)\psi(r,\theta,\varphi,t) \tag{3-9}$$

نأخذ تحويل المتغير التالي :

$$s = \int_0^t \frac{1}{2m(t')}dt' \tag{3-10}$$

ومنه :

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{1}{2m(t)}\frac{\partial}{\partial s} \tag{3-11}$$

فنكتب دالة الموجة على الشكل

$$\Psi(r,\theta,\varphi,t) = \Psi(r,\theta,\varphi,s) \tag{3-12}$$

ومنه نصل الى معادلة شرودينجر بالاعتماد على المتغير الجديد s .

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial s}\psi(r,\theta,\varphi,s) = \left(p^2 - \frac{\beta_0 e^{-\frac{r}{d}}}{1-e^{-\frac{r}{d}}} + \frac{\gamma_0 e^{-\frac{r}{d}}}{\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2}\right)\psi(r,\theta,\varphi,s) \tag{3-13}$$

مع العلم أننا نستطيع فصل المتغيرات (r,s) اذن نضع :

$$\Psi(r,\theta,\varphi,s) = \emptyset(r,\theta,\varphi)f(s) \tag{3-14}$$

بتطبيق طريقة فصل المتغيرات على المعادلة (3-13) نحصل على :

$$\frac{i\hbar}{f(s)}\frac{\partial f(s)}{\partial s} = \frac{1}{\emptyset_n(r,\theta,\varphi,t)}H_0(r,\theta,\varphi)\emptyset_n(r,\theta,\varphi) = E_{nl} \tag{3-15}$$

حيث E_{nl} هو المتغبر الثابت.

إذن نحصل على المعادلتين التفاضليتين التاليتين :

$$H_0(r,\theta,\varphi)\emptyset_n(r,\theta,\varphi) = E_{nl}\emptyset_n(r,\theta,\varphi) \qquad (3-16)$$

$$\frac{i\hbar}{f(s)}\frac{\partial f(s)}{\partial s} = E_{nl} \qquad (3-17)$$

حيث

$$H_0(r,\theta,\varphi) = \left(p_r^2 + \frac{L^2}{r^2} - \frac{\beta_0 e^{-\frac{r}{d}}}{1-e^{-\frac{r}{d}}} + \frac{\gamma_0 e^{-\frac{r}{d}}}{\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2}\right) \qquad (3-18)$$

حل المعادلة $(3-17)$ يعطى بالشكل التالي

$$f(s) = C_n e^{\frac{i}{2m_0\mu\hbar}(1-e^{\mu t})E_{nl}} \qquad (3-19)$$

حيث C_n هو ثابت التقنين .

المعادلة $(3-15)$ تصبح بالشكل :

$$\left[-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right) - \frac{\beta_0 e^{-\frac{r}{d}}}{1-e^{-\frac{r}{d}}} + \frac{\gamma_0 e^{-\frac{r}{d}}}{\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2}\right]\psi(r,\theta,\varphi) = E_{nl}\psi(r,\theta,\varphi), \qquad (3-20)$$

التناظر الكروي للدالة $(3-20)$ يسمح بكتابة دالة الموجة كالآتي :

$$\psi_{nl}(r,\theta,\varphi) = \frac{U_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)}{r}, \qquad (3-21)$$

حيث $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ هي توفيقات كروية و التي تعرف كالتالي :

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi}P_l^m(\cos\theta) \qquad (3-22)$$

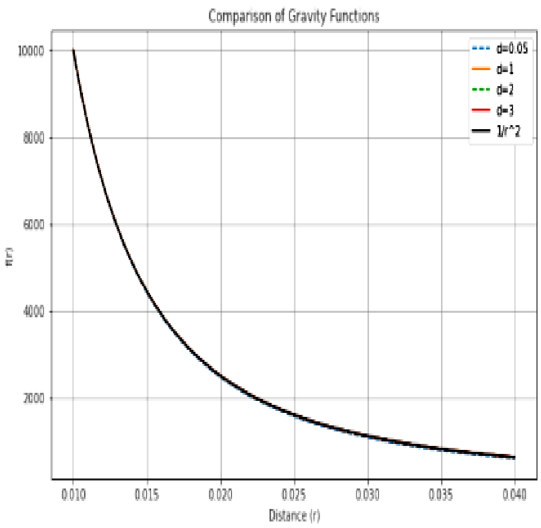
حيث l هو العدد الكوانتي للزخم الزاوي ، و m هو العدد الكوانتي المغناطيسي ، و $P_l^m(x)$ هو كثير حدود ليجاندر .

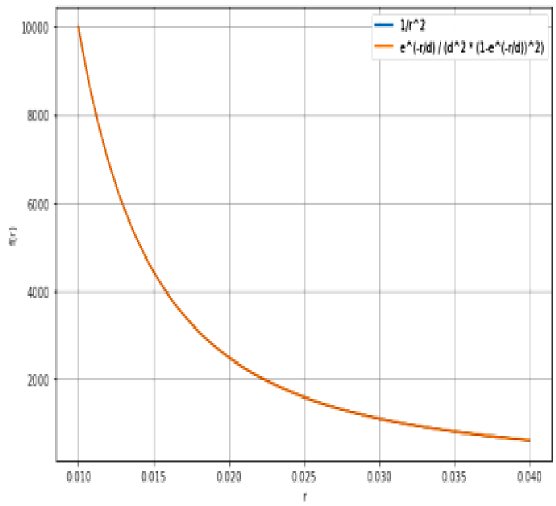
المعادلة القطرية لكمون ايكارت تكتب بالشكل :

$$\frac{d^2U_{nl}(r)}{dr^2} + \frac{1}{\hbar^2}\left(E_{nl} + \frac{\beta_0 e^{-\frac{r}{d}}}{1-e^{-\frac{r}{d}}} - \frac{\gamma_0 e^{-\frac{r}{d}}}{\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2}\right)U_{nl}(r) = 0 \quad (3-23)$$

لا يمكن حل هذه المعادلة بالضبط من أجل $l \neq 0$ بسبب حد الطرد المركزي ، إذن نستخدم مخطط تقريب قرين الدريتش(Green Aldrich) [20] :

$$\frac{1}{r^2} \approx \frac{e^{-\frac{r}{d}}}{d^2\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^2} \qquad (3-24)$$





وتحويل الإحداثيات $z = e^{-\frac{r}{d}}$ تختزل المعادلة (3−22) الى المعادلة التفاضلية التالية:

$$\frac{d^2U_{n\ell}(z)}{dz^2} + \frac{(1-z)}{z(1-z)}\frac{dU_{n\ell}(z)}{dz} + \frac{1}{z^2(1-z)^2}\left[-(\varepsilon_{n\ell}+P)z^2 + (2\varepsilon_{n\ell} - P - Q - \gamma)z - \varepsilon_{n\ell}\right]U_{n\ell}(z) = 0 \qquad (3-25)$$

حيث :

$$-\varepsilon_{n\ell} = \frac{2\mu d^2 E_{n\ell}}{\hbar^2}\ ;\ P = \frac{2\mu d^2 \beta_0}{\hbar^2}\ ;\ Q = \frac{2\mu d^2 \gamma_0}{\hbar^2}\ ;\ \gamma = \ell(\ell+1) \qquad (3-26)$$

لحل المعادلة (3−25) نستخدم طريقة (NUAF) [5] .

2-1 نظرية التحليل الدالي لنيكيفوروف – أوفاروف :

باستخدام مفاهيم طريقة (NU) و طريقة التحليل الدالي (AF) اقترحت طريقة سهلة لحل معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية من النوع الهندسي الفائق تسمى طريقة(NUAF) [5] هذه الطريقة سهلة وبسيطة تماما مثل طريقة (NU) الوسيطية . عكس طريقة (NU) التي تضمنت البحث عن مربع كثيرات الحدود و الشروط الأخرى التي تجعل الأمر معقدا .

يمكن استخدام طريقة (NUAF) بسهولة للحصول على الطاقة و دالة الموجة بمجرد تحويل معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية من الشكل :

$$\frac{d^2\psi(s)}{ds^2}(s)+\frac{\tilde{\tau}(s)}{\sigma(s)}\frac{d\psi(s)}{ds}+\frac{\tilde{\sigma}(s)}{\sigma^2(s)}\psi(s)=0 \qquad (3-27)$$

حيث $\sigma(s)$ و $\bar{\sigma}(s)$ هما كثيرا حدود من الدرجة الثانية على الأكثر، $\bar{\tau}(s)$ كثير حدود من الدرجة الأولى و $\psi(s)$ هي دالة فوق هندسية .

قدم العالمان تيزكان(Tezcan) و سيفر(Sever) الشكل الأخير الوسيطي لطريقة نيكيروف –ايفاروف في النموذج التالي [21] .

$$\left[\frac{d^2}{ds^2}+\frac{\alpha_1-\alpha_2 s}{s(1-\alpha_3 s)}\frac{d}{ds}+\frac{-\xi_1 s^2+\xi_2 s-\xi_3}{s^2(1-\alpha_3 s)^2}\right]\psi(s)=0 \qquad (3-28)$$

حيث α_i و $\xi_i(i=1,2,3)$ كلها معلمات ويمكن ملاحظة ذلك في المعادلة (3-27)

إن المعادلة التفاضلية لها حالتي عدم التعيين عند $s\to 0$ و $s\to\frac{1}{\alpha_3}$, و بالتالي نأخذ الدالة الموجية بالشكل :

$$\psi(s)=s^{\lambda}(1-\alpha_3 s)^{\upsilon}f(s) \qquad (3-29)$$

نستبدل المعادلة (3-29) في المعادلة (3-28) فنحصل على المعادلة التالية :

$$s(1-\alpha_3 s)\frac{d^2f(s)}{ds^2}+[\alpha_1+2\lambda-(2\lambda\alpha_3+2\upsilon\alpha_3+\alpha_2)s]\frac{df(s)}{ds}+ \Bigg\{-\alpha_3\left(\lambda+\upsilon+\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}-1\right)+\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}-1\right)^2+\frac{\xi_1}{\alpha_3^2}}\right)\left(\lambda+\upsilon+\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}-1\right)-\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}-1\right)^2+\frac{\xi_1}{\alpha_3^2}}\right)+\left[\frac{\lambda(\lambda-1)+\alpha_1\lambda-\xi_3}{s}+\frac{\upsilon(\upsilon-1)\alpha_3+\alpha_2\upsilon-\alpha_1\alpha_3\upsilon-\frac{\xi_1}{\alpha_3}+\xi_2-\xi_3\alpha_3}{(1-\alpha_3 s)}\right]\Bigg\}f(s)=0 \quad (3-30)$$

المعادلة (30-3) يمكن اختزالها الى معادلة غاوس(Gauss) الهندسية الفائقة إذا و فقط اذا اختفت المعاملات التالية :

$$\lambda(\lambda-1)+\alpha_1\lambda-\xi_3=0 \quad (3-31)$$

$$\upsilon(\upsilon-1)\alpha_3+\alpha_2\upsilon-\alpha_1\alpha_3\upsilon-\frac{\xi_1}{\alpha_3}+\xi_2-\xi_3\alpha_3=0 \quad (3-32)$$

المعادلة (30-3) تصبح بالشكل :

$$s(1-\alpha_3 s)\frac{d^2f(s)}{ds^2}+[\alpha_1+2\lambda-(2\lambda\alpha_3+2\upsilon\alpha_3+\alpha_2)s]\frac{df(s)}{ds}+ \Bigg\{-\alpha_3\left(\lambda+\upsilon+\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}-1\right)+\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}-1\right)^2+\frac{\xi_1}{\alpha_3^2}}\right)\left(\lambda+\upsilon+\frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}-1\right)-\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3}-1\right)^2+\frac{\xi_1}{\alpha_3^2}}\right)\Bigg\}f(s)=0 \quad (3-33)$$

حل المعادلة (31-3) و المعادلة (32-3) يعطيان بالترتيب :

$$\lambda=\frac{1}{2}\left((1-\alpha_1)\mp\sqrt{(1-\alpha_1)^2+4\xi_3}\right) \quad (3-34)$$

$$\upsilon=\frac{1}{2\alpha_3}\left((\alpha_3+\alpha_1\alpha_3-\alpha_2)\mp\sqrt{(\alpha_3+\alpha_1\alpha_3-\alpha_2)^2+4\left(\frac{\xi_1}{\alpha_3}+\xi_3\alpha_3-\xi_2\right)}\right) \quad (3-35)$$

المعادلة (33-3) هي من نوع المعادلة الهندسية للنموذج

$$x(1-x)\frac{d^2f(x)}{dx^2}+[c+(a+b+1)x]\frac{df(x)}{dx}-[ab]f(x)=0 \quad (3-36)$$

حيث يتم اعطاء a, b, c على النحو التالي :

$$a = \sqrt{\alpha_3}\left(\lambda + \upsilon + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right) + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right)^2 + \frac{\xi_1}{\alpha_3^2}}\right) \quad (3-37)$$

$$b = \sqrt{\alpha_3}\left(\lambda + \upsilon + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right) - \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right)^2 + \frac{\xi_1}{\alpha_3^2}}\right) \quad (3-38)$$

$$c = \alpha_1 + 2\lambda. \quad (3-39)$$

اذا كانت a أو b يساوي عددا صحيحا سالبا , $-n$ فإن الدالة الهندسية الفائقة $f(s)$ تتحول الى كثير حدود من الدرجة n ، ومنه فإن الدالة الهندسية الفائقة $f(s)$ تقترب من النهاية في الحالة الكمومية التالية $a = -n$ حيث $n = 0, 1, 2, 3, \ldots, n_{max}$. باستخدام الشرط الكمي اعلاه نجد :

$$\sqrt{\alpha_3}\left(\lambda + \upsilon + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right) + \sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right)^2 + \frac{\xi_1}{\alpha_3^2}}\right) = -n \quad (3-40)$$

$$\lambda + \upsilon + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right) + \frac{n}{\sqrt{\alpha_3}} = -\sqrt{\frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right)^2 + \frac{\xi_1}{\alpha_3^2}} \quad (3-41)$$

بتربيع طرفي المعادلة $(3-41)$ و بإعادة الترتيب نحصل على معادلة الطاقة لطريقة (NUAF) .

$$\lambda^2 + 2\lambda\left(\upsilon + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right) + \frac{n}{\sqrt{\alpha_3}}\right) + \left(\upsilon + \frac{1}{2}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right) + \frac{n}{\sqrt{\alpha_3}}\right)^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{\alpha_2}{\alpha_3} - 1\right)^2 - \frac{\xi_1}{\alpha_3^2} = 0 \quad (3-42)$$

نعوض المعادلتين $(3-31)$ و $(3-32)$ في المعادلة $(3-29)$ نحصل على معادلة الموجة لطريقة (NUAF) :

$$\psi(s) = C_n s^{\frac{(1-\alpha_1)+\sqrt{(1-\alpha_1)^2+4\xi_3}}{2}} (1 - \alpha_3 s)^{\frac{(\alpha_3+\alpha_1\alpha_3-\alpha_2)+\sqrt{(\alpha_3+\alpha_1\alpha_3-\alpha_2)^2+4\left(\frac{\xi_1}{\alpha_3}+\xi_3\alpha_3-\xi_2\right)}}{2\alpha_3}} {}_2F_1(a, b, c; s) \quad (3-43)$$

حيث C_n هو ثابت التقنين و $_2F_1(a,b,c;s)$ هي دالة غاوس الهندسية الفائقة و التي تعرف ب

$$_2F_1(a,b,c;s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a)_n (b)_n}{(c)_n n!} z^n$$

$$(a)_n = a(a+1)(a+2) \ldots .(a+n-1), (a)_0 = 1 .$$

ندرس الآن الحالة عندما يقترب $\alpha_3 \to 0$ ، حيث عندما يقترب $\alpha_3 \to 0$ تصبح المعادلة $(3-28)$ تأخذ الشكل [22] :

$$\psi(s) = e^{-\lambda s} s^{\upsilon} f(s) \qquad (3-44)$$

نستبدل المعادلة $(3-44)$ في المعادلة $(3-28)$ نحصل عل المعادلة

$$s\frac{d^2f(s)}{ds^2} + [\alpha_1 + 2\upsilon - (2\lambda + \alpha_2)s]\frac{df(s)}{ds} - (2\lambda\upsilon + \alpha_1\lambda + \alpha_2\upsilon - \xi_2)f(s) + \left[\frac{\upsilon(\upsilon-1)+\alpha_1\upsilon-\xi_3}{s}\right]f(s) + [\lambda^2 + \alpha_2\lambda - \xi_1]sf(s) = 0. \quad (3-45)$$

يمكن اختزال المعادلة $(3-45)$ الى معادلة هندسية فائقة متموجة إذا و ضعنا $y = (2\lambda + \alpha_2)s$ و نحصل على :

$$y\frac{d^2f(y)}{dy^2} + [\alpha_1 + 2\upsilon - y]\frac{df(y)}{dy} - \frac{(2\lambda\upsilon+\alpha_1\lambda+\alpha_2\upsilon-\xi_2)}{2\lambda+\alpha_2}f(y) + \left[\frac{\upsilon(\upsilon-1)+\alpha_1\upsilon-\xi_3}{y}\right]f(y) + \left[\frac{\lambda^2+\alpha_2\lambda-\xi_1}{(2\lambda+\alpha_2)^2}\right]yf(y) = 0. \qquad (3-46)$$

تصبح المعادلة $(3-46)$ دالة فوق هندسية متموجة إذا وفقط اذا اختفى الحدان الأخيران $\frac{1}{y}$ و y

$$\upsilon(\upsilon-1) + \alpha_1\upsilon - \xi_3 = 0 \qquad (3-47)$$

$$\left[\frac{\lambda^2+\alpha_2\lambda-\xi_1}{(2\lambda+\alpha_2)^2}\right] = 0. \qquad (3-48)$$

في هذه الحالة المعادلة $(3-45)$ يمكن كتابتها بالشكل

$$y\frac{d^2f(y)}{dy^2} + [\alpha_1 + 2\upsilon - y]\frac{df(y)}{dy} - \frac{(2\lambda\upsilon+\alpha_1\lambda+\alpha_2\upsilon-\xi_2)}{2\lambda+\alpha_2}f(y) = 0. \quad (3-49)$$

يمكن الحصول على قيم δ و υ عن طريق حل المعادلتين (3−47) و (3−48) صراحة كما يلي:

$$\lambda = \frac{-\alpha_2 \mp \sqrt{\alpha_2^2 + 4\xi_1}}{2} \qquad (3-50)$$

$$\upsilon = \frac{-(\alpha_1 - 1) \mp \sqrt{(\alpha_1 - 1)^2 + 4\xi_3}}{2} \qquad (3-51)$$

المعادلة (3−48) هي من نوع المعادلة الهندسية الفائقة المتموجة من النموذج

$$x\frac{d^2 f(x)}{dx^2} + [c - x]\frac{df(x)}{dx} - af(x) = 0 \qquad (3-52)$$

قيم الطاقة الذاتية محددة من المعادلة (3−49) بواسطة : $\frac{(2\lambda\upsilon + \alpha_1\lambda + \alpha_2\upsilon - \xi_2)}{2\lambda + \alpha_2} = -n$

ويمكن التعبير عليها على النحو التالي :

$$(2\lambda\upsilon + \alpha_1\lambda + \alpha_2\upsilon - \xi_2) + n(2\lambda + \alpha_2) = 0. \qquad (3-53)$$

يتم اعطاء الدالة الموجية المقابلة بالشكل :

$$f(y) = {}_1\mathbf{F}_1(a; c; y) = 1 + \frac{a}{c}\frac{y}{1!} + \frac{a(a+1)}{c(c+1)}\frac{y^2}{2!} + \cdots. \qquad (3-54)$$

${}_1\mathbf{F}_1(a; c; y)$ هي دالة فوق هندسية متموجة .

وهكذا يتم كتابة الدالة الموجية الاجمالية كالتالي :

$$\psi(s) = Ne^{-\lambda s} s^{\upsilon}\, {}_1\mathbf{F}_1(-n, (\alpha_1 + 2\upsilon); (\alpha_2 + 2\lambda)s). \qquad (3-55)$$

من المعادلات (3−50) و (3−51) و (3−53) و (3−54) يمكن تحديد طيف الطاقة و دالة الموجة المقابلة لأي كمون مركزي . هذا التحليل هو االنسخة الجديدة لطريقة (NUAF) لحل معادلة شرودينجر و كلين غوردن (Klein-Gordon) و ديراك ذات الكمونات المركزية.

2−2 الطاقة ودالة الموجة

من خلال مقارنة المعادلة (3−25) مع معادلة (NU) (3−28) نحصل على ما يلي :

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 1,\ \xi_1 = \varepsilon_{n\ell} + P, \xi_2 = 2\varepsilon_{n\ell} + P - Q - \lambda$$

$$\xi_3 = \varepsilon_{n\ell}, \lambda = \sqrt{\varepsilon_{n\ell}}\,, \qquad \upsilon = \frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{(1 + 2l)^2 + \frac{8\mu d^2\gamma_0}{\hbar^2}}\right). \ (3-56)$$

ويمكن أيضا الحصول على معادلة الطاقة كما يلي :

$$\varepsilon_{n\ell} + 2\sqrt{\varepsilon_{n\ell}}(n+\upsilon) + (n+\upsilon)^2 - (\varepsilon_{n\ell} + P) = 0. \qquad (3-57)$$

نعوض المعادلتين (3−26) و (3−56) في المعادلة (3−57) نحصل على

$$E_{n\ell} = -\frac{\hbar^2}{2\mu d^2}\left[\frac{\frac{2\mu d^2\beta_0}{\hbar^2}-(n+\upsilon)^2}{2(n+\upsilon)}\right]^2. \quad (3-58)$$

يمكن الحصول على دالة الموجة المقابلة لها :

$$U_{n\ell}(z) = \mathbb{N}_{n\ell}\, z^{\left(\sqrt{-\frac{2\mu d^2 E_{nl}}{\hbar^2}}\right)}(1-z)^{\frac{1}{2}\left(1+\sqrt{(1+2l)^2+\frac{8\mu d^2\gamma_0}{\hbar^2}}\right)}\ {}_2F_1(a,b,c;z). \qquad (3-59)$$

يتم تعريف المعلمات كما يلي :

$$a = \lambda + \upsilon + \sqrt{\varepsilon_{n\ell} + P} \qquad (3-60)$$

$$b = \lambda + \upsilon - \sqrt{\varepsilon_{n\ell} + P} \qquad (3-61)$$

$$c = 1 + 2\lambda \qquad (3-62)$$

ومنه دالة الموجة كاملة تعطى بالعلاقة التالية :

$$\psi_{nl}(r,\theta,\varphi,t) = \mathbb{N}_{n\ell}\,\frac{e^{\frac{i}{2m_0\mu\hbar}(1-e^{\mu t})E_{nl}}}{r}\, e^{-\frac{1}{d}\left(\sqrt{-\frac{2\mu d^2 E_{nl}}{\hbar^2}}\right)r}\left(1-e^{-\frac{r}{d}}\right)^{\frac{1}{2}\left(1+\sqrt{(1+2l)^2+\frac{8\mu d^2\gamma_0}{\hbar^2}}\right)}\ {}_2F_1\left(a,b,c;e^{-\frac{r}{d}}\right)Y_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (3-63)$$

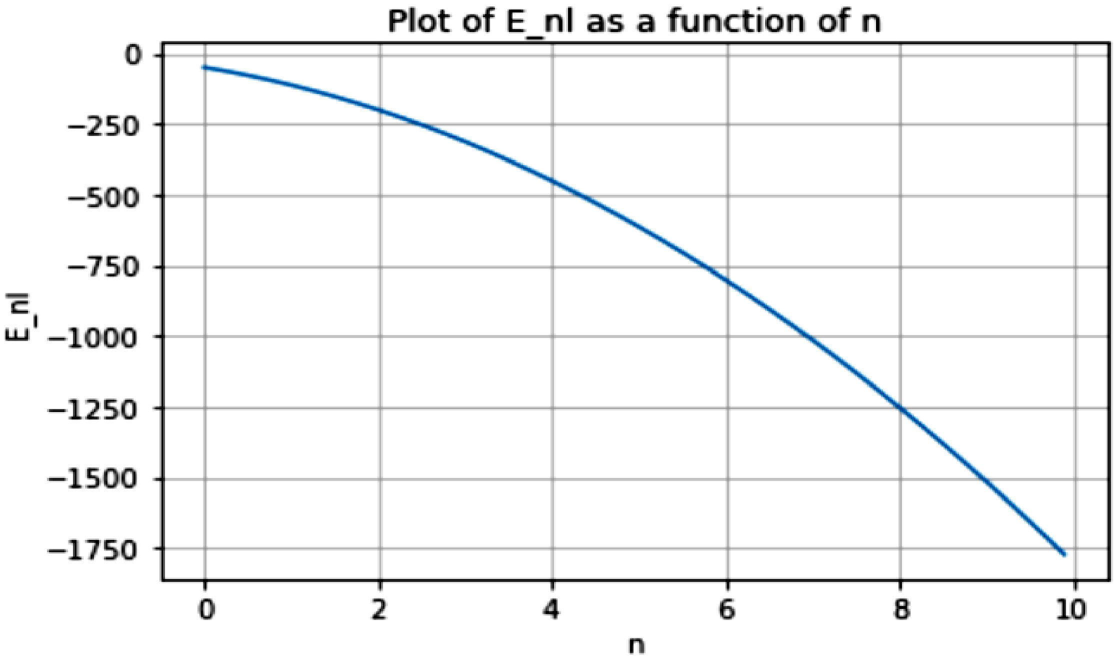
حيث $\mathbb{N}_{n\ell}$ هو ثابت التقنين.

3- الخصائص الديناميكية الحرارية لمعادلة شرودينجر لكمون ايكارت

للحصول على الخواص الديناميكية الحرارية للمجموعة القانونية (canonical ensemble) لكمون ايكارت من دالة التجزئة نقوم أولا باختزال المعادلة (3−58) كما في الشكل :

$$E_{n\ell} = -P_1\left[\frac{P_2}{2(n+\upsilon)} - \frac{(n+\upsilon)}{2}\right]^2 \qquad (3-64)$$

حيث : $P_1 = \frac{\hbar^2}{2\mu d^2},\ P_2 = \frac{2\mu d^2\beta_0}{\hbar^2}$



تعطى دالة التجزئة الاهتزازية [23] بالعلاقة التالية :

$$Z(\beta)=\sum_{n=0}^{n_{max}} e^{-\beta E_{n\ell}} \quad , \quad \beta=\frac{1}{K_B T} \qquad (3-65)$$

حيث K_B هو ثابت بولتزمان، T درجة الحرارة المطلقة ،، $n = 0,1,2,3,\dots,n_{max}$

و n_{max} هو العدد الكوانتي الأعظمي للاهتزاز يمكن الحصول عليه كما يلي :

$$\frac{dE_{n\ell}}{dn}=0, \Rightarrow n_{max}=\lambda=\sqrt{P_2}-\upsilon \qquad (3-66)$$

يمكن كتابة دالة التجزئة الاهتزازية لنموذج إيكارت المحتمل على النحو التالي :

$$Z(\beta)=\sum_{n=0}^{\lambda} e^{\beta P_1\left[\frac{P_2}{2(n+\upsilon)}-\frac{(n+\upsilon)}{2}\right]^2} \qquad (3-67)$$

حيث يتم الحصول على E_{nl} من المعادلة $(3-64)$

للحصول على جمع محدود مع القيم القصوى ل λ. نستعمل علاقة جمع بواسون [24] فنكتب :

$$\sum_{n=0}^{\lambda} f(x)=\frac{1}{2}[f(0)-f(\lambda+1)]+\sum_{M=-\infty}^{+\infty}\int_0^{\lambda+1} f(x)e^{-i2\pi Mx}dx$$

$$(3-68)$$

في ظل التقريب الأدنى مع اهمال التصحيحات الكمية التي تتضمن الحدود ذات $M = 0$ نكتب صيغة الجمع في العلاقة $(3-68)$ بالشكل التالي :

$$\sum_{n=0}^{\lambda} f(x) = \frac{1}{2}[f(0) - f(\lambda+1)] + \int_0^{\lambda+1} f(x)dx \qquad (3-69)$$

بتطبيق ما ورد أعلاه في المعادلة $(3-67)$ نصل الى العلاقة التالية :

$$Z(\beta) = \frac{1}{2}\left[e^{\beta P_1 g_1{}^2} - e^{\beta P_1 g_2{}^2}\right] + \int_0^{\lambda+1} e^{\beta P_1\left[\frac{P_2}{2(x+\upsilon)} - \frac{(x+\upsilon)}{2}\right]^2} dx \qquad (3-70)$$

حيث : $g_1 = \frac{P_2}{2\upsilon} - \frac{\upsilon}{2} \quad , \qquad g_2 = \frac{P_2}{2(\lambda+\upsilon+1)} - \frac{\lambda+\upsilon+1}{2}$

هنا نأخذ متغير جديد $y = \frac{P_2}{2(x+\upsilon)} - \frac{(x+\upsilon)}{2}$ بالنسبة للمتغير x نحصل على :

$$(x+\upsilon)^2 + 2y(x+\upsilon) - P_2 = 0 \qquad (3-71)$$

$x + \upsilon = -y \mp \sqrt{y^2 + P_2}$ أو $x = -y \mp \sqrt{y^2 + P_2} - \upsilon$ ، حيث $x \geq 0$

ومنه :

$$x = -y + \sqrt{y^2 + P_2} - \upsilon \ .$$

يصبح التكامل في المعادلة $(3-70)$ كما يلي :

$$\int_0^{\lambda+1} e^{\beta P_1\left[\frac{P_2}{2(x+\upsilon)} - \frac{(x+\upsilon)}{2}\right]^2} dx = \int_{g_1}^{g_2} e^{\beta P_1 y^2}\left(-1 + \frac{y}{\sqrt{y^2+P_2}}\right) dy =$$

$$-\int_{g_1}^{g_2} e^{\beta P_1 y^2} dy + \int_{g_1}^{g_2} e^{\beta P_1 y^2} \frac{y}{\sqrt{y^2+P_2}} dy = I_1 + I_2 \qquad (3-72)$$

حيث: $I_1 = -\int_{g_1}^{g_2} e^{\beta P_1 y^2} dy$ ، $I_2 = \int_{g_1}^{g_2} e^{\beta P_1 y^2} \frac{y}{\sqrt{y^2+P_2}} dy$,

تفاصيل هذه الحسابات كالتالي :

$$I_1 = -\int_{g_1}^{g_2} e^{\beta P_1 y^2} dy, \begin{cases} \tau = \sqrt{\beta P_1} y \\ dy = \frac{d\tau}{\sqrt{\beta P_1}} \end{cases}, I_1 = -\sqrt{\frac{1}{\beta P_1}} \int_{\sqrt{\beta P_1} g_1}^{\sqrt{\beta P_1} g_2} e^{\tau^2} d\tau =$$

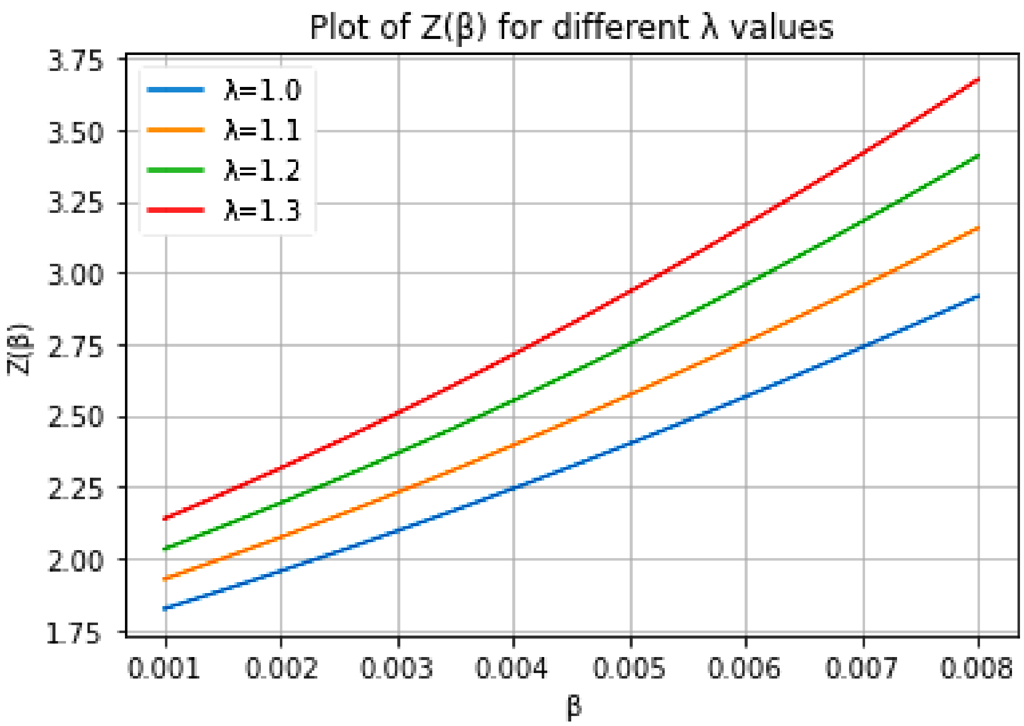
$$-\left\{\int_{\sqrt{\beta P_1} g_1}^{0} e^{\tau^2} d\tau + \int_0^{\sqrt{\beta P_1} g_2} e^{\tau^2} d\tau\right\} = \int_0^{\sqrt{\beta P_1} g_1} e^{\tau^2} d\tau -$$

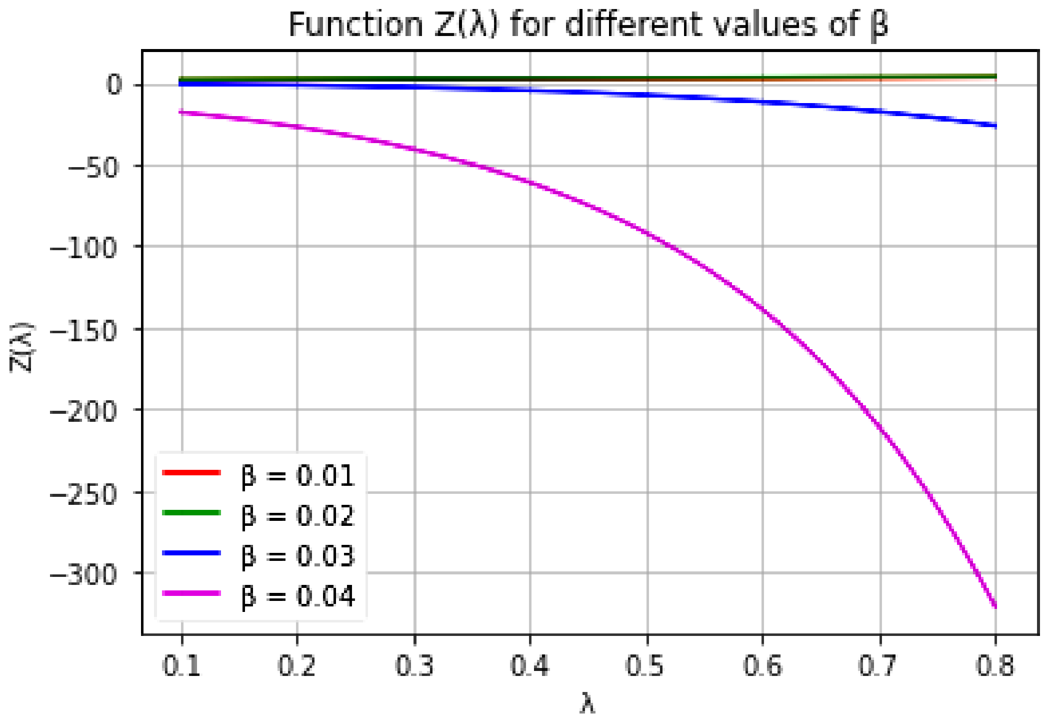
$$\int_0^{\sqrt{\beta P_1}g_2} e^{\tau^2}\,d\tau = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta P_1}}\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_1\right) - \mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_2\right)\right] \tag{3-73}$$

$$I_2 = \int_{g_1}^{g_2} e^{\beta P_1 y^2}\frac{y}{\sqrt{y^2+P_2}}dy = \int_{g_1}^{g_2} e^{\beta P_1 y^2} d\left(\sqrt{y^2+P_2}\right), \begin{cases}\tau = \sqrt{\beta P_1(y^2+P_2)} \\ d\sqrt{y^2+P_2} = \frac{d\tau}{\sqrt{\beta P_1}}\end{cases},$$

$$, I_2 = \frac{1}{\sqrt{\beta P_1}}\int_{\sqrt{\beta P_1({g_1}^2+P_2)}}^{\sqrt{\beta P_1({g_2}^2+P_2)}} e^{\tau^2}\,d\tau = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta P_1}}\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1({g_2}^2+P_2)}\right) - \mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1({g_1}^2+P_2)}\right)\right] \tag{3-74}$$

$$Z(\beta) = \frac{1}{2}\left[e^{\beta P_1 {g_1}^2} - e^{\beta P_1 {g_2}^2}\right] + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta P_1}}\left\{\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_1\right) - \mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_2\right)\right] + \left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1({g_2}^2+P_2)}\right) - \mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1({g_1}^2+P_2)}\right)\right]\right\} \tag{3-75}$$





يتم تعريف دالة الخطأ التخيلي $\mathrm{erfi}(x)$ [25]على النحو التالي :

$$\mathrm{erfi}(x) = \frac{\mathrm{erf}(ix)}{i} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{t^2} dt \qquad (3-76)$$

مشتق دالة الخطأ التخيلي هو :

$$\frac{d}{dx}\mathrm{erfi}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \qquad (3-77)$$

باستخدام دالة التقسيم الاهتزازي المعطاة بالمعادلة (3−75) يمكن تحديد الخواص الديناميكية الحرارية الأخرى لنموذج إيكارت كما يلي :

✓ **متوسط الطاقة الاهتزازية U**

يتم تعريف متوسط طاقة الاهتزازات على النحو التالي

$$U = -\frac{\partial \ln(Z(\beta))}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z(\beta)} \frac{\partial (Z(\beta))}{\partial \beta} \qquad (3-78)$$

نعوض $Z(\beta)$ بعبارتها المعطاة بالمعادلة (3−57) في المعادلة (3−87) نجد :

$$U(\beta)=-\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\frac{1}{2}\left[e^{\beta P_1 g_1{}^2}-e^{\beta P_1 g_2{}^2}\right]+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta P_1}}\left\{\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_1\right)-\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_2\right)\right]+\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1(g_2{}^2+P_2)}\right)-\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1(g_1{}^2+P_2)}\right)\right]\right\}\right) \qquad (3\text{–}79)$$

لدينا :

$$\frac{\partial(Z(\beta))}{\partial\beta}=\frac{P_1}{2}\left[g_1{}^2e^{\beta P_1 g_1{}^2}-g_2{}^2e^{\beta P_1 g_2{}^2}\right]-\frac{1}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta P_1}}\left\{\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_1\right)-\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_2\right)\right]+\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1(g_2{}^2+P_2)}\right)-\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1(g_1{}^2+P_2)}\right)\right]\right\}+\sqrt{\frac{1}{\beta P_1}}\left[e^{\beta P_1 g_1{}^2}-e^{\beta P_1 g_1{}^2}+e^{\beta P_1(g_2{}^2+P_2)}-e^{\beta P_1(g_1{}^2+P_2)}\right] \qquad (3\text{–}80)$$

نكتب U بالعبارة التالية

$$U=-\frac{1}{\Omega_1}(\Omega_2+\Omega_3+\Omega_4) \qquad (3\text{–}81)$$

حيث :

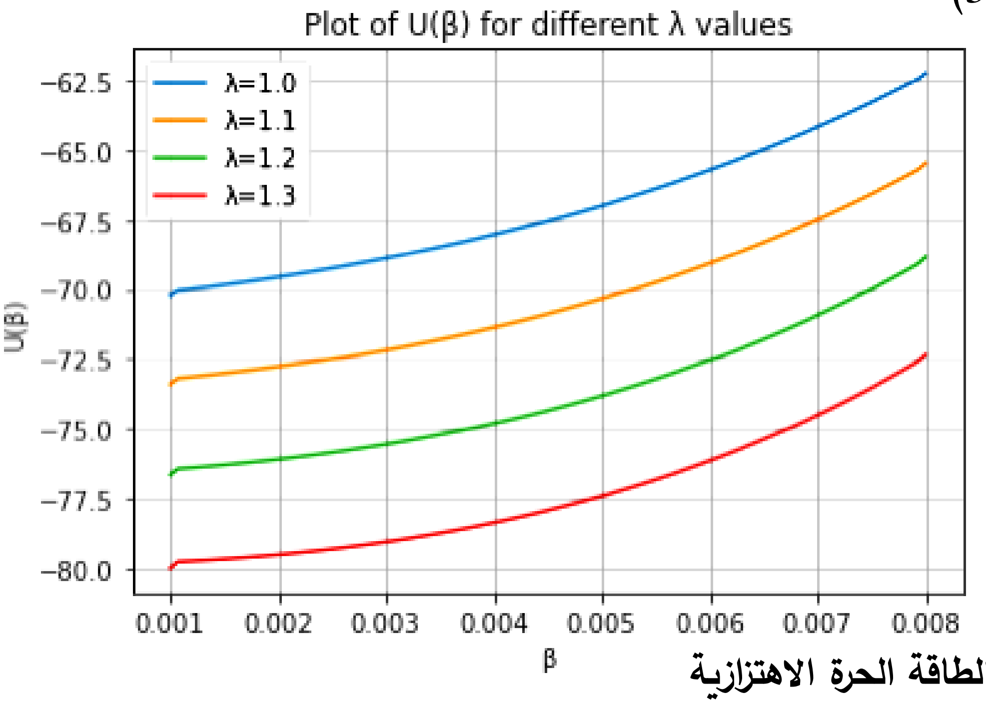
$$\Omega_1=\frac{1}{2}\left[e^{\beta P_1 g_1{}^2}-e^{\beta P_1 g_2{}^2}\right]+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta P_1}}\left\{\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_1\right)-\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_2\right)\right]+\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1(g_2{}^2+P_2)}\right)-\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1(g_1{}^2+P_2)}\right)\right]\right\} \qquad (3\text{–}82)$$

$$\Omega_2=\frac{P_1}{2}\left[g_1{}^2e^{\beta P_1 g_1{}^2}-g_2{}^2e^{\beta P_1 g_2{}^2}\right] \qquad (3\text{–}83)$$

$$\Omega_3=-\frac{1}{2\beta}\sqrt{\frac{\pi}{\beta P_1}}\left\{\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_1\right)-\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1}g_2\right)\right]+\left[\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1(g_2{}^2+P_2)}\right)-\mathrm{erfi}\left(\sqrt{\beta P_1(g_1{}^2+P_2)}\right)\right]\right\} \qquad (3\text{–}84)$$

$$\Omega_4 = \sqrt{\frac{1}{\beta P_1}}\left[e^{\beta P_1 g_1{}^2} - e^{\beta P_1 g_1{}^2} + e^{\beta P_1 (g_2{}^2 + P_2)} - e^{\beta P_1 (g_1{}^2 + P_2)}\right]$$

(3-85)



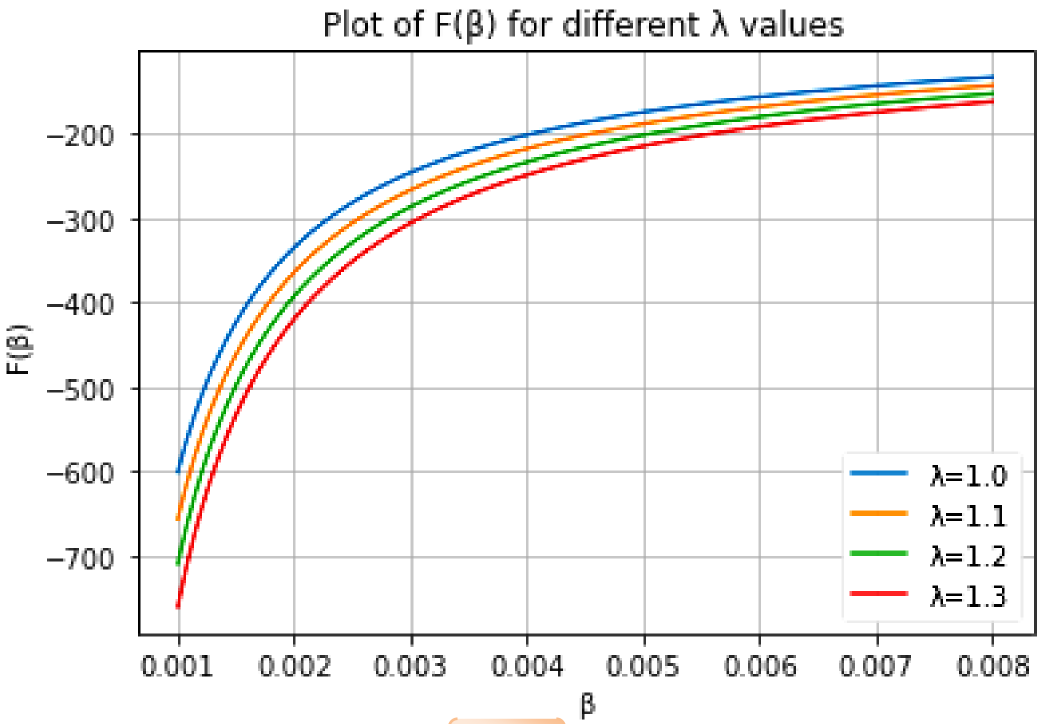
✓ **الطاقة الحرة الاهتزازية**

الطاقة الحرة الإهتزازية تعرف بالشكل التالي:

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln(Z(\beta)) \qquad (3-86)$$

ومنه

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln(\Omega_1) \qquad (3-87)$$



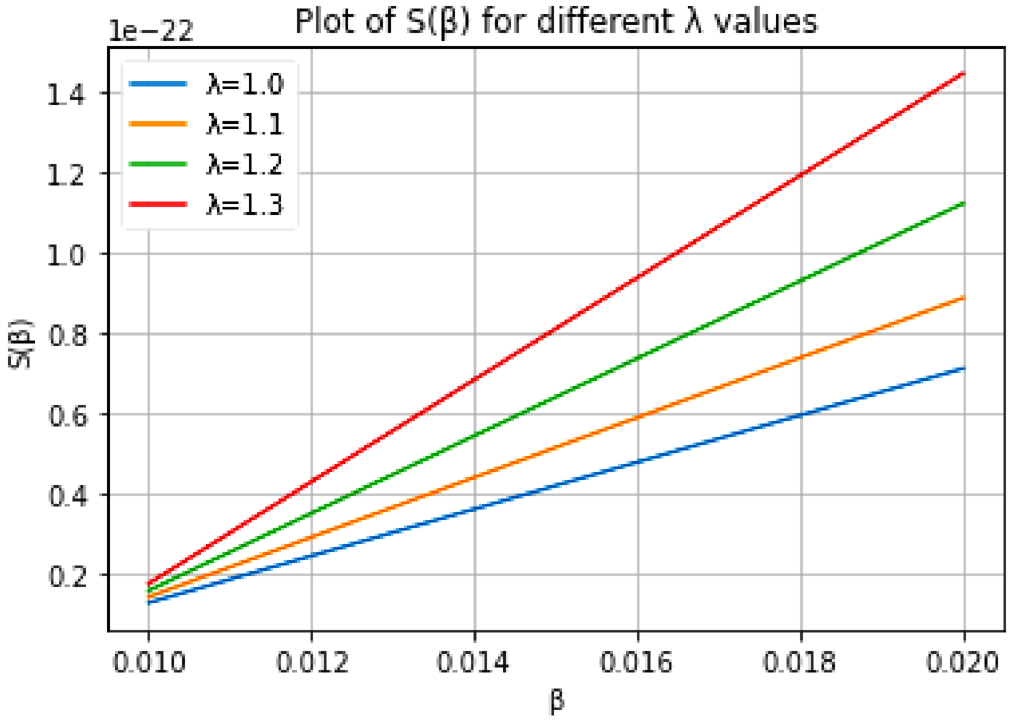
✓ **الأنتروبي الإهتزازي**

تعطى الأنتروبيا الاهتزازية بالعلاقة اعبارة التالية :

$$S = K_\beta \ln\big(Z(\beta)\big) - K_\beta \beta \frac{\partial \ln(Z(\beta))}{\partial \beta} \qquad (3\text{-}88)$$

ومنه :

$$S = K_\beta \ln(\Omega_1) + K_\beta \beta \left[\frac{1}{\Omega_1}(\Omega_2 + \Omega_3 + \Omega_4)\right] \qquad (3\text{-}89)$$



✓ **السعة الحرارية النوعية الاهتزازية**

تحدد السعة الحرارية النوعية الاهتزازية بالنموذج التالي :

$$C = K_\beta \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z(\beta))}{\partial \beta^2} \qquad (3\text{-}90)$$

ومنه :

$$C = K_\beta \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}\left[\frac{1}{\Omega_1}(\Omega_2 + \Omega_3 + \Omega_4)\right] \qquad (3\text{-}91)$$

نحصل على :

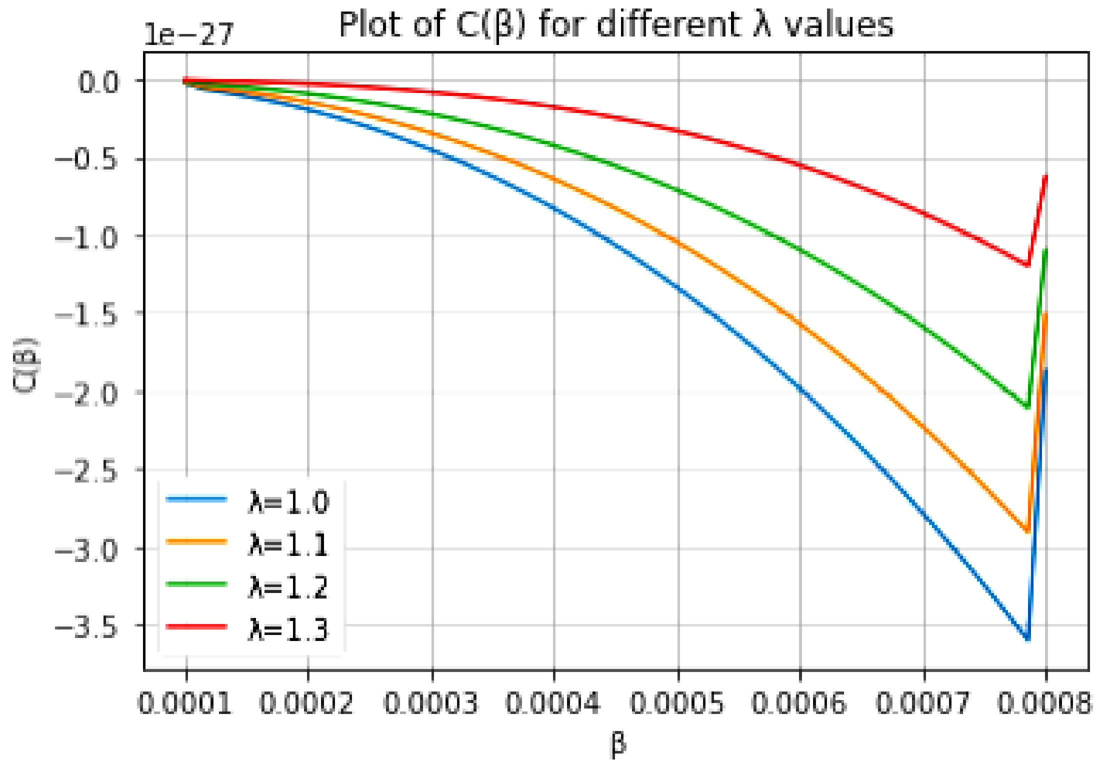
$$C = -K_\beta \beta^2 \frac{(\Omega_2+\Omega_3+\Omega_4)^2}{{\Omega_1}^2} + \frac{K_\beta \beta^2}{\Omega_1}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) \qquad (3\text{-}92)$$

حيث :

$$\omega_1 = \frac{\partial\Omega_2}{\partial\beta} = \frac{P_1{}^2}{2}\left[g_1{}^4 e^{\beta P_1 g_1{}^2} - g_2{}^4 e^{\beta P_1 g_2{}^2}\right] \qquad (3\text{–}93)$$

$$\omega_2 = \frac{\partial\Omega_3}{\partial\beta} = \frac{3}{4\beta^2}\sqrt{\frac{\pi}{\beta P_1}}\Big\{\Big[\mathrm{erfi}\big(\sqrt{\beta P_1}g_1\big) - \mathrm{erfi}\big(\sqrt{\beta P_1}g_2\big)\Big] + \Big[\mathrm{erfi}\Big(\sqrt{\beta P_1(g_2{}^2 + P_2)}\Big) - \mathrm{erfi}\Big(\sqrt{\beta P_1(g_1{}^2 + P_2)}\Big)\Big]\Big\} - \frac{1}{\beta}\sqrt{\frac{1}{\beta P_1}}\left[e^{\beta P_1 g_1{}^2} - e^{\beta P_1 g_1{}^2} + e^{\beta P_1(g_2{}^2+P_2)} - e^{\beta P_1(g_1{}^2+P_2)}\right] \qquad (3\text{–}94)$$

$$\omega_3 = \frac{\partial\Omega_4}{\partial\beta} = -\frac{1}{2\beta}\sqrt{\frac{1}{\beta P_1}}\left[e^{\beta P_1 g_1{}^2} - e^{\beta P_1 g_2{}^2} + e^{\beta P_1(g_2{}^2+P_2)} - e^{\beta P_1(g_1{}^2+P_2)}\right] + P_1\sqrt{\frac{1}{\beta P_1}}\left[g_1{}^2 e^{\beta P_1 g_1{}^2} - g_2{}^2 e^{\beta P_1 g_2{}^2} + (g_2{}^2 + P_2)e^{\beta P_1(g_2{}^2+P_2)} - (g_1{}^2 + P_2)e^{\beta P_1(g_1{}^2+P_2)}\right] \qquad (3\text{–}95)$$



$\hbar = m_0 = 1$, $\mu = 0.01$, $J_0 = 1$, $B_0 = 2$, $l = 1$, $d = 1$
$Z(\beta), Z(\lambda), U(\beta), F(\beta), S(\beta), C(\beta) :: \lambda \to 1.0, 1.1, 1.2, 1.3$
$Z(\lambda)$: $\beta = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$

خاتمة

الخاتمة

في هذه المذكرة ، تم حل معادلة شرودينجر غير المستقرة تقريبًيا لكمون إيكارت باستخدام طريقة التحليل الدالي لنيكيفيروف–أوفاروف المقترحة حديثًا وطريقة فصل المتغيرات بتطبيق تقريب جرين ألدريتش لحد الطرد المركزي. هذا الكمون لم يتم لحد الآن دراسته في الأدبيات.

كمون إيكارت هو نموذج جهد جزيئي ثنائي الذرة يستخدم على نطاق واسع في الفيزياء التطبيقية والفيزياء الكيميائية. وقد تحصلنا على طيف الطاقة و كذا الدالة الموجية كدالة غوسية هندسية فائقة . وباستعمال طيف الطاقة المحصل عليها تمت دراسة النظام الفيزيائي حراريا باستعمال العبارة الجديدة لدالة التجزئة التي بواسطتها تم تحديد العبارات الرياضية لدوال الديناميكا الحرارية لنموذج إيكارت وهي متوسط الطاقة والطاقة الحرة والأنتروبي والسعة الحرارية للاهتزازات ، و في الأخير تم تفسير هذه الدوال الديناميكية الحرارية بيانيا حيث تم رسم البيانات باستعمال برنامجا بلغة البايثن(Baythun).

جدول المصطلحات

عربي - انجليزي

Terminology

المصطلح بالانجليزية	المصطلح بالعربية
Hamiltonian	الهاميلتونيان
Non stationary quantum dynamical systems	الأنظمة الديناميكية الكمومية غير المستقرة
Eckart potential	كمون ايكارت
litterature	الأدبيات
Schrödinger equation	معادلة شرودينجر
Physical properties	الخصائص الفيزيائية
Energy	الطاقة
Momentum	الزخم
Particle coordinates	إحداثيات الجسيم
Wave length	الطول الموجي
Quantum mechanical system	النظام الميكانيكي الكمي
Probability amplitude	سعة الاحتمال
Wave function phase	طور الدالة الموجية
Atomic physics	الفيزياء الذرية
Nuclear Physics	الفيزياء النووية
Particle physics	فيزياء الجسيمات
Chemical physics	الفيزياء الكيميائية
Energy spectrum	طيف الطاقة
Wave functions	الدوال الموجية
Second order differential equation of the hypergeometric type	معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية من النوع الهندسي الفائق
Nikiforov-Uvarov functional analysis method	طريقة التحليل الدالي لنيكيفوروف–أوفاروف
Variables separation mehod	طريقة فصل المتغيرات
Greene-Aldrich approximation to the centrifugal term	تقريب جرين ألدريتش لحد الطرد المركزي:

Nikiforov-Uvarov method	طريقة نيكيفوروف–أوفاروف
Parametric Nikiforov-Uvarov method	طريقة نيكيفوروف–أوفاروف الوسيطية
Functional analysis method	طريقة التحليل الدالي
Nikiforov-Uvarov functional analysis method	طريقة التحليل الدالي لنيكيفوروف–أوفاروف
Strict mathematical manipulations	التلاعبات الرياضية الصارمة
Thermodynamic properties	الديناميكية الحرارية
Vibrational partition function	دالة التجزئة الاهتزازية
Mean vibration energy	متوسط الطاقة الاهتزازية
Vibrational free energy	الطاقة الحرة الاهتزازية
Vibrational entropy	الإنتروبي الاهتزازي
Vibrational heat capacity	السعة الحرارية الاهتزازية
Nonstationary Schrödinger equation	معادلة شرودنجر غير المستقرة
Approximation methods	طرق تقريبية
Exact methods	طرق دقيقة
Quantum mechanics	ميكانيكا الكم
Classical physics	الفيزياء الكلاسيكية
Time independent Schrödinger equation	معادلة شرودنجر مستقلة عن الزمن
Laplacian operator	مؤثر اللابلاسيان
central potential	كمون مركزي
Spherical coordinates	الإحداثيات الكروية
Eigenvalues	القيم الذاتية
Eigenvectors	الأشعة الذاتية
States space	فضاء الحالات
Spherical harmonics	التوافقيات الكروية

Radial function	الدالة القطرية
Unitary transformation	التحويل الأحادي
State vector	شعاع الحالة
Unitary operators	المؤثرات الأحادية
Time evolution operator	مؤثر التطور الزمني
Initial state	الحالة الابتدائية
Unit operator	مؤثر الوحدة
Observables	الملحوظات
Reference	معلم
Invariants theory	نظرية اللا متغيرات
Perturbation Theory time-dependen	نظرية الإضطرابات المتعلقة بالزمن
Non pertubative Hamiltonian	الهاميلتونيان غيرا مضطرب
Variational method	الطريقة التغايرية
Sudden approximation	التقريب الفجائي
Adiabatic approximation	التقريب الأدياباتيكي
Geometrical phase	الطور الهندسي
Hermitian operator	مؤثر هرميتي
Thermodynamics	الديناميكا الحرارية
Isolated system	الجملة المعزولة
Closed system	الجملة المغلقة
Open system	الجملة المفتوحة
Homogeneous systems	جمل متجانسة
Heterogeneous system	جمل غير متجانسة
Transformations of systems Thermodynamic	تحولات الجمل الترموديناميكية
Reversible processes	التحولات العكوسة

Irreversible processes	التحولات غير العكوسة
System state	حالة النظام
Intensive quantities	المقادير المركزة
Extensive quantities	المقادير الممتدة
State variables	متغيرات الحالة
Temperature	درجة الحرارة
Pressure	الضغط
Volume	الحجم
Number of moles	عدد المولات
Mass	الكتلة
State function	دالة الحالة
Equilibrium state	حالة اتزان
Thermodynamic functions	الدوال الترموديناميكية
Kinetic energy	الطاقة الحركية
Potential energy	الطاقة الكامنة
Enthlpy	الأنتالبي
Free enthalpy	الأنتالبي الحرة
Free energy	الطاقة الحرة
Entropy	الأنتروبي
Laws of thermodynamics	مبادئ الترموديناميك
First law	المبدأ الأول
Statistical physics	الفيزياء الإحصائية
Canonical ensemble	المجموعة القانونية
Angular momentum	الزخم الزاوي
Change variable	تبديل المتغير
Normalization constant	ثابت التقنين ،

Momentum quantum number angular	العدد الكمي للزخم الزاوي
Magnetic quantum number	العدد الكمي المغناطيسي
Confluent hypergeometric function	دالة هندسية فائقة متموجة
Thermodynamic properties .plot**s**	مخططات الخصائص الترموديناميكية

المراجع

المراجع

[1]. X. Zou, L.Z. Yi, C.S. Jia, Bound states of the Dirac equation with vector and scalar Eckart potentials Phys. Lett. A 346, 54 (2005).

[2]. C.S. Jia, P. Guo, X.L. Peng, Exact solution of the Dirac–Eckart problem with spin and pseudospin symmetry, J. Phys. A: Math. Gen 39, 7737 (2006).

[3]. Schrödinger. E , Naturwissenchaften 14 (1926) 664.

[4]. Nikiforov, A. F., & Uvarov, V. B. (1988). Special functions of mathematical physics (Vol. 205). Basel: Birkhäuser.

[5]. Ikot, A. N., Okorie, U. S., Amadi, P. O., Edet, C. O., Rampho, G. J., & Sever, R. (2021). The Nikiforov–Uvarov-Functional Analysis (NUFA) Method: A new approach for solving exponential-type potentials. Few-Body Systems, 62, 1-16.

[6]. W. Sun, Y. Liu, M. Li, Q. Cheng and L. Zhao. Study on heat flow transfer characteristics and main influencing factors of waxy crude oil tank during storage heating process under dynamic thermal conditions. Energy, 269 (2023) 127001.

[7] E. Schrödinger, "The non relativistic équation of the de Broglie waves," Ann. Physik 79(1926)361-376.

[8]C.CTannoudji,B.Diu,F.Laloè,Mécanique quantique T1 et T2 Hermann,paris,nouvelle éditionrevue corrigée et augmentée1977.

[9] S.Menouar, Thèse de doctorat es Sciences (Université de Sétif,2009).

[10] Lewis HrJr And RiesenfeldWb, An exact quantum theory of the time-dependent harmonic oscillator and of a charged particle in a time-dependent electromagnetic field J. Math.Phys. 10 1458 (1969).

[11] A.M.Markov,Invariant and the Evolution of Nonstationnary Quantum Systems,(NewYork,1989).

[12] دروس و أساسيات الديناميكا الحرارية (الاستاذ زبيدي عمار) ، جامعة الشهيد حمة لخضر- الوادي- كلية العلوم الدقيقة ، قسم الكيمياء 2023-2024 .

[13]أساسيات الديناميكا الحرارية ،رحيم جوري محي ، الجامعة التكنولوجية قسم هندسة المكائن و المعدات ، الطبعة الاولى 2003.

[14] الترمو ديناميك و الميكانيك الاحصائي ،باديس إيديري ، جامعة باجي مختار ، عنابة 2015.

[15] Introduction à la Physique statistique, mohamed sadek ZiDi, Université de Jijel , Algérie 2017/2018 .

[16] Christian Ngô, Hélène Ngô; «Introduction à la Physique statistique, Cours et exercices corrigés»; 3e édition; Dunod, Paris, 2008.

[17]. F. Cooper, A. Khare, U. Sukhatme, Supersymmetry and quantum mechanics, Phys. Rep. 251, 267 (1995)

[18]. J.J. Weiss, Mechanism of proton transfer in acid-base reactions, J. Chem. Phys. 41, 1120 (1964).

[19] A. Cimas et al., Computational study on the kinetics of the reaction of N (4S) with CH2F, Chem. Phys. Lett. 374, 594 (2003).

[20]. Greene, R. L., & Aldrich, C. (1976). Variational wave functions for a screened Coulomb potential. Physical Review A, 14(6), 2363.

[21]. Tezcan, C., & Sever, R. (2009). A general approach for the exact solution of the Schrödinger equation. International Journal of Theoretical Physics, 48, 337-350.

[22]. Ikot, A. N., Okorie, U. S., Rampho, G. J., & Amadi, P. O. (2021). Approximate analytical solutions of the Klein–Gordon equation with generalized Morse potential. International Journal of Thermophysics, 42, 1-14.

[23] Yahya WA, Oyewumi KJ (2015) Thermodynamic properties andapproximate solutions of the l-state Poschl–Teller-type potential. J Assoc Arab Univ Basic Appl Sci 21:53–58.

[24] G. J. Rampho , A. N. Ikot , C. O. Edet& U. S. Okorie, Energy spectra and thermal properties of diatomic molecules in the presence of magnetic and AB fields with improved Kratzer potential, Mol. Phys, (2021).

[25] Jia CS, Wang CW, Zhang LH, Peng XL, Zeng R, You XT (2017) Partition function of improved Tietz oscillators. Chem Phys Lett 676:150.

ملخص

في هذا العمل قمنا بحل معادلة شرودينجر المتعلقة بالزمن لكمون إيكارت. هذا الكمون لم يتم دراسته بعد في الأدبيات. كمون إيكارت هو نموذج جهد جزيئي ثنائي الذرة يستخدم على نطاق واسع في الفيزياء التطبيقية والفيزياء الكيميائية. للحصول على طيف الطاقة والدوال الموجية، استخدمنا طريقة جديدة تسمى طريقة التحليل الدالي لنيكيفوروف–أوفاروف وطريقة فصل المتغيرات عن طريق تطبيق تقريب جرين–ألدريتش على حد الطرد المركزي. تم كتابة الدالة الموجية التي تم الحصول عليها كدالة غاوسية فوق هندسية. استخدمنا طيف الطاقة الناتج لاشتقاق دالة التقسيم، والذي من خلاله تم الحصول على الصيغ الرياضية للدوال الحرارية.

الكلمات المفتاحية: طريقة التحليل الدالي لنيكيفوروف – أوفاروف ، معادلة شرودينجر المعتمدة على الزمن، كمون إيكارت، الدالة الموجية، دالة التقسيم.

Résumé

Dans ce travail, on a résolu l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour le potentiel d'Eckart. Ce potentiel n'est pas étudié dans la littérature. Le potentiel d'Eckart est un modèle de potentiel moléculaire diatomique largement utilisé en physique appliquée et en physique chimique. Pour obtenir le spectre des énergies et les fonctions d'onde, nous avons utilisés une nouvelle méthode appelée méthode d'analyse fonctionnelle de Nikiforov – Uvarov et la méthode de séparation des variables en appliquant un schéma d'approximation de Green-Aldrich au terme centrifuge. La fonction d'onde obtenue s'écrit sous forme de fonction hypergéométrique de Gauss. Nous avons utilisés le spectre d'énergie résultant pour dériver l'expression de la fonction de partition, à travers laquelle des formules mathématiques pour les fonctions thermiques sont obtenues.

Mots clés : La méthode d'analyse fonctionnelle de Nikiforov–Uvarov, l'équation de Schrödinger dépendante du temps, le potentiel d'Eckart, la fonction d'onde, la fonction de partition

abstract

In this work, we solved the time-dependent Schrödinger equation for the Eckart potential. This potential is not studied in the literature. The Eckart potential is a diatomic molecular potential model widely used in applied physics and chemical physics. To obtain the energy spectrum and wave functions, we use a new method called the Nikiforov–Uvarov functional analysis method and the method of variables separation by applying a Green-Aldrich approximation scheme to the centrifugal term. The wave functions obtained is written as a hypergeometric Gaussian function. We have used the resulting energy spectrum to derive the expression for the partition function, through which mathematical formulas for the thermal functions are obtained.

Keywords: The Nikiforov–Uvarov functional analysis method, the time-dependent Schrödinger equation, the Eckart potential, the wave function, the partition function.

محمد