



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة العربي التبسي - تبسة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم: علوم المادة



مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر " LMD "

الميدان: فيزياء
التخصص: فيزياء المادة المكثفة

العنوان

تهجين طريقة هارترى - فوك وطريقة الاضطرابات المتعددة الأجسام وتطبيقاتها في
الأكاسيد المعدنية

إعداد الطلبة:

- روابحية طارق عماد
- بوعلي عمارة

لجنة المناقشة:

جامعة العربي التبسي
جامعة العربي التبسي
جامعة العربي التبسي

M.C.B
M.C.B
M.A.A

بوقرورة حمزة
طق محمد الامين
منصور محمد الهادي

الرئيس
المؤطر
الممتحن

يوم المناقشة 28/05/2018

السنة الجامعية: 2017-2018

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié le potentiel grand canonique en utilisant la théorie des perturbations à N-corps (MBPT) ainsi que les équations de Luttinger et Ward. Nous avons tracé les diagrammes non réductibles jusqu'au sixième degré et calculé les termes de ces diagrammes jusqu'au quatrième degré. Cette méthode est généralisée à la méthode Hartree-Fock qui n'est utilisée qu'à 0 K.

Mots-clés: Quantum juridique suprême, théorie des perturbations à N-corps, Hartree-Fock.

Abstract

In this work, we investigated the grand canonical potential using the Many body perturbations theory (MBPT) as well as Luttinger and Ward equations. We have traced the non-reducible diagrams up to the sixth degree and calculated the terms of these diagrams up to the fourth degree. This method is generalized to the Hartree-Fock method which is only used at 0 K.

Keywords: grand canonical potential, MBPT, Hartree-Fock.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة الكمون القانوني الاعظمي باستخدام نظرية الاضطرابات المتعددة الاجسام (MBPT) وكذلك بمساوات ليتنجر ووارد، وقمنا برسم المخططات الغير قابلة للاختزال حتى الدرجة السادسة وحساب عبارة هذه المخططات باستخدام طريقة الاشجار الممتدة حتى الدرجة الرابعة. هذه الطريقة هي تعميم لمخططات هار تري – فوك التي تستخدم فقط في درجات حرارة 0 K .

الكلمات المفتاحية: الكمون القانوني الاعظمي، نظرية الاضطرابات المتعددة الاجسام، هار تري-فوك.

الاهداء

الحمد و شكر الله رب العالمين....الذي بفضله وصلنا الى هنا
نهدي هذا العمل الى الاولياء الكريمين و العزيزين اطال الله عمرهما
والى كل الإخوة و الاخوات
و الى كل افراد الأسرتي "رواجية و بو علي "
وكذلك كل الاصدقاء من صغيرهم الى كبيرهم ومن بعيدهم الى قريبهم
والى زملاء الدراسة كل من :ب هشام و ع هشام و عامر و سيف و يعقوب و فاروق و عمر و ناصر و
عبد الحق و عربي و عادل و أكرم و اسامة

رواجية طارق عماد و بو علي عمارة

شكر وعرّفان

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على المبعوث رحمة للعالمين سيدنا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

نشكر الله على نعمه التي لا تقدر ولا تحصى ومنها توفيقه تعالى على إتمام هذا العمل نتقدم بجزيل الشكر والامتنان وخالص العرفان والتقدير إلى الاستاذ المؤطر **طق محمد الامين** ، الذي شرفنا بقبوله الإشراف على هذه المذكرة وعلى دعمه وتوجيهاته القيمة فجزاه الله خير الجزاء. ونتقدم بالشكر الجزيل الى أعضاء اللجنة مناقشة على قبولهم تقييم هذا العمل :

منصور محمد الهادي - أستاذ - جامعة العربي التبسي .

بوقرورة حمزة - أستاذ - جامعة العربي التبسي .

كما يسرنا أن نوجه أسمى آيات التقدير والعرفان إلى كل أساتذة قسم علوم المادة على إرشاداتهم و كذلك نشكر أيضا كل زملاء الدراسة وقبل وبعد فالشكر لله ولله الحمد في الأولى والأخير.

رواجية طارق عماد و بوعلي عمارة

الفهرس

الفهرس

1	مقدمة عامة
2	الفصل الأول: طريقة هارترى - فوك
2	I.1. معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن
3	I.1.1. المدارات السببية
4	I.1.2. دالة هارترى
5	I.1.3. محدد سلا تر
5	I.1.4. طاقة التقريب من الدرجة صفر
6	I.1.5. التكميم الثاني
7	I.1.6. هاملتون تكميم الثاني
7	I.1.7. تشكيل ثقب- جسيم
8	I.1.8. مؤثر التنظيم الناظمي
9	I.1.9. حساب عناصر مصفوفة
10	I.1.10. الترميز البياني
11	I.2. دالة الموجة المقيدة والغير مقيدة
11	I.2.1. هارترى فوك المقيد (RHF)
17	I.2.2. هارترى - فوك الغير مقيدة (UHF)
20	I.3. دوال الأساس
20	I.3.1. الدوال الأساسية
21	I.3.2. المدارات من نوع سلاتر (STOs)
21	I.3.3. المدارات نوع الغوسيان (GTOs)
22	I.3.4. تكامل التراكب S_{ab}
23	I.3.5. تكامل الحركة ab
23	I.3.6. تكامل كولوم V_{ab}

24	I.3.7. تكامل كولوم الثنائي $gacbd$
25	الفصل الثاني : نظرية الاضطرابات متعددة الأجسام.....
25	II.1. نظرية الاضطرابات.....
26	II.1.1. نظرية ويك Wick.....
27	II.1.2. تمثيل هيجنهولتز $Hugenholtz$
28	II.1.3. الرسوم البيانية المتصلة وغير المتصلة.....
29	II.1.4. الكمون القانوني الاعظمي $Potentiel grand canonique$
29	II.1.5. المخططات المتمايزة.....
30	II.1.6. النتائج.....
33	II.1.7. الرسوم البيانية القابلة للاختزال.....
34	II. 1.8. معادلة دايسون Dyson.....
35	II.1.9. طريقة التكامل.....
40	II.1.10. خوارزمية لتقييم الرسوم البيانية.....
41	III. الفصل الثالث : حساب الكمون القانوني الاعظمي.....
41	III.1. حساب الكمون القانوني الاعظمي حتى الدرجة الرابعة.....
41	III.1.1. مساوات لتنغر وارد (Luttinger Ward) :.....
42	III.1.2. الطاقة الذاتية في حالة هارترلي - فوك $Hartree Fock$:.....
43	III.1.3. المخططات الغير قابلة للاختزال حتى الدرجة 6.....
50	III.1.4. حساب الكمون الكلي حتى الدرجة الرابعة.....
53	الاستنتاج العام.....
54	المراجع.....

قائمة الاشكال

- الشكل 1 : الترميز البياني لمحددات سلاتر.....10
- الشكل 2: تمثيل تخطيطي لهاملتون الجسم الواحدي 11
- الشكل 3: تمثيل تخطيطي لهاملتون الجسم الثنائي 11
- الشكل 4 : رسم توضيحي لجداء غوسيان Gaussians.....22
- الشكل 5 : الرسوم البيانية من الدرجة الثانية حيث : (a) يمثل تفاعل مباشرة ، و (b) يمثل تفاعل المتبادل لمخططات غولدستون و(c) مخطط هيجنهولتز28
- الشكل 6 : تمثيل الارتباطات.....28
- الشكل 7 : الرسم بياني منفصل و المتصل.....28
- الشكل 8 : المخططات المكافئة.....29
- الشكل 9 : المخططات الأساسية مع الكمون القانوني الاعظمي للرتبة $n = 4$ 28
- الشكل 10 : مخطط قابل للاختزال (a) وغير القابل للاختزال (b).....33
- الشكل 11 : تمثيل البياني لمعادلة دايسون.....34
- الشكل 12 : الرسم البياني من الرتبة الرابعة.....36
- الشكل 13 : الاشجار الممتدة ممكن للرسم البياني Γ37
- الشكل 14: مثال على ثلاثة قواسم لطاقة الذاتية.....38

قائمة الجداول

- الجدول 1. العدد الإجمالي للرسوم البيانية من نوع هيجنهولتز المتصلة و المنفصلة32
- الجدول 2. عدد المخططات الطاقة الذاتية35

مقدمة عامة

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تعتبر الخصائص الفيزيائية للمواد من أولويات الدراسات في الكثير من المجالات التكنولوجية، خاصة الالكترونية والميكانيكية والطبية. لكن لدراسة هذه الخصائص نحتاج الى طرق تطبيقية وطرق نظرية لحساب هذه الخصائص.

وبتطور أجهزة الكمبيوتر من 1950 إلى يومنا هذا وصعوبة الحل النظري للكثير من الطرق الفيزيائية أدى إلى استخدام طرق عددية باستخدام الكمبيوتر. لذلك نقوم باجراء تقريبات لمعرفة الحل أو مآل الحل تقريبا. من بين الطرق التقريبية المستعملة هي طريقة هارترى-فوك وطريقة الاضطرابات المتعددة الأجسام، هذه الطرق تستخدم مخططات فينمان و هيجنهولتز. لذلك يمكن استخدامها لتسهيل العمليات الحسابية واختصار عبارات التكاملات. لكن المشكلة المطروحة هنا هو أن عدد المخططات يزداد بطريقة أسية، لذلك تستخدم طرق من أجل تقليص هذه المخططات وايجاد فقط المخططات التي لا تعاد في الحسابات وذلك باستخدام خوارزميات تقليص محددة من أجل هذا الغرض. ومن هنا فإن استخدام الحاسوب جزء لا يتجزأ من هذه الطرق.

حاليا طريقة الاضطرابات المتعددة الاجسام تستخدم من أجل تحديد الفاصل الطاقى بدقة وكذلك ايجاد الخصائص الحرارية والضوئية للمواد وتستخدم كذلك في ايجاد خصائص فائقة الناقلية لبعض المواد المستخدمة بكثرة في الحياة اليومية.

في هذا العمل نقوم بدراسة طريقة هارترى-فوك في الفصل الأول. في الفصل الثاني نقدم طريقة الاضطرابات المتعددة الاجسام والخوارزميات المستخدمة في ذلك. في الفصل الأخير نطبق نظرية الاضطرابات للأجسام المتعددة من أجل حساب الكمون القانوني الأعظمي حتى الدرجة الرابعة.

الفصل الاول

طريقة هارثري فوك

الفصل الأول: طريقة هارترى - فوك

تعتبر طريقة هارترى-فوك أول طريقة استعملت في حل معادلة شرودينغر لنظام متكون من عدة الكترونات في حالة تفاعل، حيث تصف بطريقة تقريبية حركة الالكترونات في حقل متوسط ناتج من الالكترونات والأنوية الأخرى وهذا باهمال التفاعل بين هذه الالكترونات واعتباره كتغير في الحقل أثناء حركة هذه الالكترونات.

في هذا الفصل ندرس هذه الطريقة بشكل شبه مفصل بداية من معادلة شرودينغر ثم تقرب بورن وأوبنهايمر وأخيرا المدارات الالكترونية.

I.1. معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن

معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن تعطى بالعلاقة العامة

$$(1.1) \quad H|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle$$

حيث H هاملتون الجملة و ε_i الطاقة و $|\phi_i\rangle$ هي حالة النظام

من اجل نظام جزيئي يتكون من N الكترون ذات مواضع $\{r_i\}_{i=1}^N$ و K نواة ذات المواضع $\{R_n\}_{n=1}^K$ يكتب هاملتون الجملة على الشكل التالي

$$(1.2) \quad H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{n=1}^K \frac{1}{2Mn} \nabla_n^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^K \frac{Zn}{|R_n - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{1}{|R_n - R_m|}$$

نقوم بإدخال تقرب بورن-أوبنهايمر [1] الذي يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الالكترونات و كتلة الأنوية ، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة.

اي إهمال الطاقة الحركية للنواة، بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي يصبح الهاملتونيان الكلي على الشكل

$$(1.3) \quad H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{n=1}^K \frac{Z_n}{|R_n - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}$$

نقوم بتقسيم هاملتونيان إلى جزئين هما H_1 لجسم واحد و H_2 لجسم ثنائي :

$$(1.4) \quad H = H_1 + H_2$$

حيث :

$$(1.5) \quad \begin{aligned} H_1 &= \sum_{i=1}^N h(r_i) = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{n=1}^K \frac{Z_n}{|R_n - r_i|} \right] \\ H_2 &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N g(r_i; r_j) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \end{aligned}$$

I.1.1. المدارات السببية

دالة الموجة للموضع $\phi_i(r)$ تصف توزيع الاحتمال الإلكتروني، مما يعني أن $|\phi_i(r)|^2 dr$ هو احتمال تواجد الإلكترون في عنصر حجم صغير dr .
نفرض أن المدارات متعامدة و متجانسة :

$$(1.6) \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int dr \phi_i(r) \phi_j(r) = \delta_{ij}$$

لا تحدد دالة الموجة للموضع وحدها حالة الإلكترون؛ هناك أيضا درجة حرية للسبين . بذلك تكون دالة الموجة الكلية للإلكترونات عبارة عن ضرب دالة الموجة للموضع بدالة السبين :

$$(1.7) \quad \psi_i(r, s) = \phi_i(r) \xi_i(s)$$

يمكن ان تكون دالة السبين $\xi_i(s)$ اما سبين up والذي يسمى $\alpha(s)$ او سبين $down$ والذي يسمى $\beta(s)$ كالتالي :

$$\alpha(s) = \begin{cases} 1 & \text{اذا } s = \uparrow \\ 0 & \text{اذا } s = \downarrow \end{cases}$$

و

$$\beta(s) = \begin{cases} 0 & \text{اذا } s = \uparrow \\ 1 & \text{اذا } s = \downarrow \end{cases}$$

نعرف الجداء السلمي :

$$(1.8) \quad \langle \xi_i | \xi_j \rangle = \sum_{s=\uparrow\downarrow} \xi_i(s) \xi_j(s)$$

I.1.2. دالة هارترى

إذا كان هاملتونيان H لا يحتوي على H_2 ، يكون حل معادلة شرودنغر سهل، حيث أحد الحلول الممكنة هي دالة هارترى [9] ψ_H ، و يتم تعريفها على النحو التالي:

$$(1.9) \quad \psi_H(x_1, \dots, x_N) = \psi_1(x_1) \dots \psi_N(x_N)$$

حيث $\psi_i(r)$ هي دالة الموجة التي تحل معادلة شرودنغر ذات الجسيم الواحد

$$(1.10) \quad h(r)\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(x)$$

ويتم تعريف $h(r)$ في المعادلة (1.5) :

$$(1.11) \quad \begin{aligned} H_1\psi_H &= \sum_{i=1}^N h(r)\psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \\ &= \left(\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \right) \psi_1(x_1)\psi_2(x_2) \dots \psi_N(x_N) \\ &= \varepsilon_0\psi_H \end{aligned}$$

و هذا يعني أن الطاقة الكلية للنظام هي

$$(1.12) \quad \varepsilon_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

يجب الان أخذ هاملتون الجسم الثنائي H_2 في الاعتبار، مما يجعل معادلة شرودنغر أكثر صعوبة في الحل.

و بإدخال تقريب هارترى - فوك و الذي يعتمد على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط الذي يتم انشاءه من قبل الأنوية وباقي الالكترونات الأخرى، أي تتغير الحالة لدينا من عدد كبير من الالكترونات إلى إلكترون وحيد.

و بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات بحيث توجد $N!$ احتمال لموضع N الكترون و عند تطبيق كل التبديلات نحصل على $N!$ حد، وحسب قاعدة الاستبعاد لباولي [2] لا يمكن لإلكترونين ان يشغلا نفس الحالة في نفس الجملة (نفس الخصائص الفيزيائية بما فيها السبين)، حيث تصبح دالة الموجة على شكل محدد يدعى محدد سلاتر

I.1.3. محدد سلاتر

بالنسبة لنظام فرميوني، يتم كتابة الدالة الموجية كالتالي

$$(1.13) \quad \psi_F(x_1, \dots, x_N) = \sqrt{N!} A \psi_H(x_1, \dots, x_N)$$

او

$$(1.14) \quad \psi_F(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{bmatrix}$$

حيث ψ_F هي دالة موجة فوك والتي هي عبارة عن جميع التبديلات الممكنة بين مواضع الالكترونات.

I.1.4. طاقة التقريب من الدرجة صفر

على الرغم من أن محدد سلاتر في المعادلتين (13.1) و (14.1) لا يحل معادلة شرودنغر مع هاملتون كلي فان طاقة التقريب من الدرجة صفر هي :

$$(1.15) \quad E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$$

بتعويض علاقة محدد سلاتر في المعادلة (13.1) تصبح

$$(1.16) \quad E_0 = N! \int dx_1 \dots dx_N (A \psi_H(x_1 \dots x_N))^* H A \psi_H(x_1 \dots x_N)$$

بما ان A هرمتي و يتبادل مع H و منه نستنتج ان $A^2 = A$, يمكن ان نستنتج :

$$(1.17) \quad E_0 = N! \int dx_1 \dots dx_N \psi_H^*(x_1 \dots x_N) H A \psi_H(x_1 \dots x_N)$$

بنفس الطريقة نحسب H_1 و H_2 كالتالي

$$(1.18) \quad \langle \psi_0 | H_1 | \psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N \int dx \psi_i^*(x) h(x) \psi_i(x) = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle$$

$$(1.19) \quad \langle \psi_0 | H_2 | \psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=j=1}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ij \rangle]$$

حيث قيم المصفوفة معرفة كمايلي

$$\langle p | h | q \rangle = \int dx \chi_p^*(x) h(x) \psi_q(x)$$

$$(1.20) \quad \langle pq | g | rs \rangle = \int dx dx' [\psi_p^*(x) \psi_q^*(x') g(r, r') \psi_r(x) \psi_s(x')]$$

و منه نستنتج ان تقريب الطاقة من الدرجة صفر يكون

$$(1.21) \quad E_0 = \sum_{i=1}^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=j=1}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ij \rangle]$$

I.1.5. التكميم الثاني

التكميم الثاني هو طريقة بديلة للتعبير عن مؤثرات ميكانيكا الكم ومحددات سلاتر، وميزة التكميم الثاني انه لا يشير لعدد الجسيمات في النظام.

نفرض أن هناك سبين مداري في الحالة الاساسية لجسيم واحد $\{\psi_i\}_{i=1}^{\infty}$ وهي عبارة عن دوال ذاتية من معادلات هارثري - فوك، يمكننا الجمع بين هذه الدوال بطرق مختلفة لتشكيل محدد سلاتر، والذي يكتب بالشكل التالي :

$$(1.22) \quad \psi_i = |ijk \dots z\rangle$$

حيث تشير الرموز داخل الكات $|ijk \dots z\rangle$ إلى المدارات السببية التي تشغلها الجسيمات. المعادلة (22.1) تمثل محدد سلاتر، فتغيير ترتيب اثنين من الرموز يعطي اشارة سالبة (-) أمام الحالة.

في ميكانيك الكم نعرف مؤثري الإنشاء والإفناء c_p^+ و c_p في حالة الفرميونات كما يلي

$$(1.23) \quad c_p^+ |ijk \dots z\rangle = (-1)^{n_p} |ijk \dots p \dots z\rangle$$

$$c_p |ijk \dots p \dots z\rangle = (-1)^{n_p} |ijk \dots z\rangle$$

حيث n_p هو عدد المدارات السببية التي تسبق ψ_p ،

لاحظ أن أي محدد سلاتر $|ijk \dots z\rangle$ يمكن كتابته بواسطة مؤثر انشاء في حالة الفراغ $|0\rangle$:

$$(1.24) \quad |ijk \dots z\rangle = c_i^+ c_j^+ c_k^+ \dots c_z^+ |0\rangle$$

من اساسيات التكميم الثاني علاقات التبادل لمؤثري الإنشاء والافناء.

$$\{c_p^+, c_q^+\} = 0$$

$$\{c_p, c_q\} = 0$$

$$\{c_p^+, c_q\} = \delta_{pq}$$

حيث

$$\{A, B\} = AB + BA$$

I.1.6. هاملتون تكميم الثاني

يكتب هاملتون جسم واحد H_1 و هاملتون ثنائي الجسم H_2 (1.5) في التكميم الثاني كتالي :

$$(1.25) \quad H_1 = \sum_{pq} \langle p|h|q\rangle c_p^+ c_q$$

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \langle pq|g|rs\rangle c_p^+ c_q^+ c_s c_r$$

يمكن كتابة H_2 كتالي :

$$(1.26) \quad H_2 = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle c_p^+ c_q^+ c_s c_r$$

حيث

$$\langle pq||rs\rangle = \langle pq|g|rs\rangle - \langle pq|g|sr\rangle$$

I.1.7. تشكيل ثقب- جسيم

في ميكانيك الكمي يعتبر التشكيل ثقب جسيم أساس حركة أشباه الجسيمات فعندما يتحرك جسيم يترك ثقب يتحرك في الاتجاه المعاكس، ومن أجل دالة موجة

$$(1.27) \quad |\psi_0\rangle = |ijk \dots z\rangle$$

باستخدام مؤثرى الإنشاء والإفناء، c_p^+ و c_p ، حيث تشير الرموز (i, j, k, \dots) إلى حالات ثقب الجسيمات معاً.

يمكن إنشاء محدد سلاتر جديد :

$$\begin{aligned} |\psi_i^a\rangle &= c_a^+ c_i |\psi_0\rangle = |ajk \dots n\rangle \\ (1.28) \quad |\psi_{ij}^{ab}\rangle &= c_a^+ c_b^+ c_i c_j |\psi_0\rangle = c_a^+ c_b^+ c_j c_i |ijk \dots n\rangle \\ &= |abjk \dots n\rangle \end{aligned}$$

I.1.8. مؤثر التنظيم الناظمي

باستخدام نظرية ويك [3] يكتب هاملتون الجسم الوحيد

$$(1.29) \quad H_1 = \sum_{pq} \langle p|h|q\rangle \{c_p^+ c_q\} + \sum_i \langle i|h|i\rangle$$

و هاملتون الجسم الثنائي يكتب كذلك من الشكل:

$$\begin{aligned} (1.30) \quad H_2 &= \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle \{c_p^+ c_q^+ c_s c_r\} \\ &+ \sum_{pqi} \langle pi||qi\rangle \{c_p^+ c_q\} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \langle ij||ij\rangle \end{aligned}$$

ومنه يمكن كتابة الهاملتون الكلي كما يلي :

$$\begin{aligned} (1.31) \quad H &= \sum_{pq} \langle p|h|q\rangle + \sum_{ipq} \langle pi|qi\rangle \{c_p^+ c_q\} \\ &+ \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq||rs\rangle \{c_p^+ c_q^+ c_s c_r\} + E_0 \end{aligned}$$

يمكن تبسيط هاملتون الجملة الكلي كما يلي

$$(1.32) \quad H = F + W + E_0$$

حيث يمثل المقدار الأول F مؤثر الجسم الواحد ل فوك ويكتب على الشكل

$$(1.33) \quad F = \sum_{pq} \langle p|h|q\rangle + \sum_{pqi} \langle pi|qi\rangle \{c_p^+ c_q\}$$

و مؤثر الجسم الثنائي W كما يلي

$$(1.34) \quad W = \frac{1}{4} \sum_{pqrs} \langle pq|rs \rangle \{c_p^+ c_q^+ c_s c_r\}$$

و E_0 ثابت .

نقوم بكتابة هاملتون الجسم الواحدى F بشكل مختزل

$$(1.35) \quad F = \sum_{pq} \langle p|\mathcal{F}|q \rangle \{c_p^+ c_q^+\}$$

حيث $\langle p|\mathcal{F}|q \rangle$ هي عناصر مصفوفة مؤثر فوك \mathcal{F}

I.1.9. حساب عناصر مصفوفة

للحصول على عرض توضيحي بسيط ، نقوم بحساب عناصر مصفوفة

$$(1.36) \quad \langle \psi_i^a | F | \psi_i^a \rangle$$

ويمكن القيام بذلك من خلال ملاحظة أنه يمكن كتابة محددات سلاتر كتالي :

$$(1.37) \quad |\psi_i^a \rangle = \{c_a^+ c_i\} |\psi_0 \rangle$$

باستخدام هذا تعريف نحصل على :

$$(1.38) \quad \begin{aligned} & \langle \psi_i^a | F | \psi_i^a \rangle \\ &= \sum_{pqi} \langle \psi_0 | \langle p|\mathcal{F}|q \rangle \{a_i^+ a_a\} \{a_p^+ a_q\} \{a_a^+ a_i\} | \psi_0 \rangle \\ &= \sum_{pqi} \langle \psi_0 | \langle p|\mathcal{F}|q \rangle \{c_i^+ c_a\} \{c_p^+ c_q\} \{c_a^+ c_i\} | \psi_0 \rangle + \\ &= \sum_{pqi} \langle \psi_0 | \langle p|\mathcal{F}|q \rangle \{c_i^+ c_a\} \{c_p^+ c_q\} \{c_a^+ c_i\} | \psi_0 \rangle \\ &= \sum_{pq} [\langle p|\mathcal{F}|q \rangle \{\delta_{pa} \delta_{qa}\} - \langle p|\mathcal{F}|q \rangle \{\delta_{pi} \delta_{qi}\}] \\ &= \langle a|\mathcal{F}|a \rangle - \langle i|\mathcal{F}|i \rangle \end{aligned}$$

لتسهيل هذه الحسابات نقدم الترميز البياني :

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^a | &= \begin{array}{c} \text{---} \\ | \downarrow \quad | \uparrow \\ i \quad a \end{array} & \langle \Psi_{ij}^{ab} | &= \begin{array}{c} \text{---} \\ | \downarrow \quad | \downarrow \quad | \uparrow \quad | \uparrow \\ i \quad j \quad a \quad b \end{array} \\ |\Psi_i^a \rangle &= \begin{array}{c} | \downarrow \quad | \uparrow \\ i \quad a \end{array} & |\Psi_{ij}^{ab} \rangle &= \begin{array}{c} | \downarrow \quad | \downarrow \quad | \uparrow \quad | \uparrow \\ i \quad j \quad a \quad b \end{array} \end{aligned}$$

الشكل 1: الترميز البياني لمحددات سلاتر

حيث كات $\{ | \}$ تكون خط الأفقي نحو الاسفل و برا $\{ \langle | \}$ يكون الخط الافقي نحو الاعلى

I.1.10. الترميز البياني

في التمثيل التخطيطي لـ غولدستون (Goldstone)، يتم تمثيل محددات سلاتر بواسطة أسهم متجهة نحو الأعلى وأسهم متجهة نحو الأسفل، حيث تمثل الأسهم الصاعدة حالة جسيمات ونرمز لها a, b, c, \dots ، بينما الأسهم الهابطة تمثل حالة الثقوب ونرمز لها بـ i, j, k, l, \dots . كما هو موضح في الشكل 1.1. يتم تعريف حالة الفراغ بغياب الخطوط العمودية.

وبين الشكل 1. 2 مخططات المؤثر ذات الجسم الواحد \mathcal{F} المحددة في المعادلة (1.39) و (1.40)، والتي تدعى مخططات غولدستون.

$$\begin{aligned} F &= \sum_{ab} \langle a | \mathcal{F} | b \rangle \{ c_a^+ c_b \} \\ &+ \sum_{ij} \langle i | \mathcal{F} | j \rangle \{ c_i^+ c_j \} \\ &+ \sum_{ia} \langle a | \mathcal{F} | i \rangle \{ c_a^+ c_i \} + \sum_{ia} \langle i | \mathcal{F} | a \rangle \{ c_i^+ c_a \} \end{aligned} \quad (1.39)$$

الخط الداخل يمثل حالة الكات $|b\rangle$ ومؤثر الإفناء المرتبط بها c_b ، بينما الخط الخارج يمثل حالة البرا $|a\rangle$ ومؤثر الإنشاء المرتبط بها c_a^+ . يتم تخطيط التقلصات التي قمنا بها عند حساب $\langle \psi_i^a | F | \psi_i^a \rangle$ على النحو التالي. أولاً، يتم وضع كل من الرسوم البيانية F بين محددات سلاتر $\langle \psi_i^a | F | \psi_i^a \rangle$. ثم نقوم بحساب كل الارتباطات (contractions) وذلك بضم كل الأسهم الخارجة مع الأسهم الداخلة؛ يجب أن يتصل كل طرفي خط بمؤثر انشاء أو بمؤثر افناء.

تظهر الرسم التخطيطي الناتجة من الشكل I. 2.1 وذلك عند حساب عناصر المصفوفة و يتم تحديد عناصر المصفوفة عن طريق قراءة الخطوط الداخلة والخارجة من المؤثر وفقاً للقاعدة التالية.

$$(1.43) \quad F(r)\psi_k(r) = \varepsilon_k\psi_k(r)$$

يكتب مؤثر فوك:

$$(1.44) \quad \begin{aligned} & \mathcal{F}(x)\phi_k(r)\alpha(s) \\ &= h(r)\phi_k(r)\alpha(s) \\ &+ \left[\sum_{l=1}^N \int dx' \psi_l^*(x')g(r,r')\psi_l(x') \right] \phi_k(r)\alpha(s) \\ &- \left[\sum_{l=1}^N \int dx' \psi_l^*(x')g(r,r')\phi_k(r')\alpha(s) \right] \phi_k(r) = \varepsilon_k\phi_k(r)\alpha(s) \end{aligned}$$

هدفنا هو دمج السبين في هذه المعادلة، للقيام بذلك يجب علينا أيضا التعبير عن المدارات السبينية في دالة الموجة .

حيث انه لدينا N عدد زوجي من الإلكترونات، وهذا يعني أنه يمكن تقسيم المجموع الى مجموعتين :
مجموعة من 0 إلى $N/2$ ، و مجموعة من $N/2$ إلى N :

$$(1.45) \quad \begin{aligned} & \mathcal{F}(x)\phi_k(r)\alpha(s) \\ &= h(r)\phi_k(r)\alpha(s) \\ &+ \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dx' \phi_l^*(r')\alpha^*(s')g(r,r')\phi_l(r')\alpha(s') \right] \phi_k(r)\alpha \\ &+ \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dx' \phi_l^*(r')\beta^*(s')g(r,r')\phi_l(r')\beta(s') \right] \phi_k(r)\alpha \\ &- \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dx' \phi_l^*(r')\alpha^*(s')g(r,r')\phi_l(r')\alpha(s') \right] \phi_k(r)\alpha \\ &- \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dx' \phi_l^*(r')\alpha^*(s')g(r,r')\phi_l(r')\alpha(s') \right] \phi_k(r)\beta \\ &= \varepsilon_k\phi_k(r)\alpha(s) \end{aligned}$$

نلاحظ أن المجموعتين الأولى والثانية متساوية عند دمج إحداثيات السبين s' . اضافة الى ذلك ، فإن المجموع الأخير يساوي الصفر لأن الدمج يتم على السبين.

$$\begin{aligned}
 & \mathcal{F}(x)\phi_k(r)\alpha(s) \\
 & = h(r)\phi_k(r)\alpha(s) \\
 & + 2 \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dr' \phi_l^*(r')g(r,r')\phi_l(r') \right] \phi_k(r)\alpha(s) \\
 (1.46) \quad & - \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dr' \phi_l^*(r')g(r,r')\phi_k(r') \right] \phi_k(r) \\
 & = \varepsilon_k \phi_k(r)\alpha(s)
 \end{aligned}$$

إذا ضربنا الآن طرفي المعادلة في $\alpha^*(s)$ وندمجها على إحداثيات السبين نحصل على :

$$\begin{aligned}
 & \left[\sum_{s=\uparrow\downarrow} \alpha^*(s)\mathcal{F}(x)\alpha(s) \right] \phi_k(r) \\
 & = h(r)\phi_k(r) \\
 (1.47) \quad & + 2 \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dr' \phi_l^*(r')g(r,r')\phi_l(r') \right] \phi_k(r) \\
 & - \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dr' \phi_l^*(r')g(r,r')\phi_k(r') \right] \phi_l(r) \\
 & = \varepsilon_k \phi_k(r)
 \end{aligned}$$

نعرف مؤثر فوك الموضعي $F(r)$

$$(1.48) \quad F(r) = \sum_{s=\uparrow\downarrow} \alpha^*(s)\mathcal{F}(x)\alpha(s)$$

يمكن كتابة المعادلة

$$(1.49) \quad F(r)\phi_k(r) = \varepsilon_k \phi_k(r)$$

حيث

$$\begin{aligned}
 & F(r)\phi_k(r) \\
 & = h(r)\phi_k(r) \\
 (1.50) \quad & + 2 \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dr'_l \phi(r'_l) g(r, r'_l) \phi_l(r'_l) \right] \phi_k(r) \\
 & - \left[\sum_{l=1}^{N/2} \int dr'_l \phi(r'_l) g(r, r'_l) \phi_k(r'_l) \right] \phi_l(r)
 \end{aligned}$$

يمكن كتابة مؤثر فوك بطريقة مختزلة

$$(1.51) \quad F(r) = h(r) + 2J(r) - K(r)$$

حيث

$$(1.52) \quad J(r)\phi_k(r) = \sum_{l=1}^{N/2} \int dr'_l \phi(r'_l) g(r, r'_l) \phi_l(r'_l)$$

$$(1.53) \quad K(r)\phi_k(r) = \sum_{l=1}^{N/2} \int dr'_l \phi(r'_l) g(r, r'_l) \phi_k(r'_l)$$

حيث ان $J(r)$ هو مؤثر كولوم Coulomb و $K(r)$ هو مؤثر التبادل، نلاحظ ان التفاعل المباشر مضروب في المعامل 2 وذلك لأن الإلكترونات لديها حالتين فقط من السبين. ومنه تكتب الطاقة الأساسية على الشكل المبسط التالي

$$\begin{aligned}
 (1.54) \quad E_0 & = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N [\varepsilon_k + \langle \psi_k | h | \psi_k \rangle] \\
 & = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N \langle \psi_k | (\mathcal{F} + h) | \psi_k \rangle
 \end{aligned}$$

إذا قمنا بإدخال الفرضية (44.1) وتقسيم المجموع إلى مجموعتين، واحد مع spin و spin up ،down نحصل على

$$(1.55) \quad E_0 = \sum_{k=1}^{N/2} \langle \psi_k | (\mathcal{F} + h) | \psi_k \rangle$$

1.2.1.1. قاعدة النشر

لقد أزلنا جزء السبين من المعادلات العامة لـ هارترى - فوك (45.1) نتحصل على المعادلة (51.1) ، والتي تمثل مجموعة من المعادلات التفاضلية. نقوم بإدخال القاعدة تصبح الدالة الموجة على الشكل التالي :

$$(1.56) \quad \phi_k(r) = \sum_{\eta=1}^M C_{\mu k} \chi_{\mu}(r)$$

حيث M هي عدد الدوال الأساسية ، يمكن تحويل المعادلات إلى مجموعة من المعادلات الجبرية. بإدخال هذه العلاقة في المعادلة (51.1) نتحصل :

$$(1.57) \quad \sum_{\nu=1}^M F(r) \chi_{\nu}(r) C_{\nu k} = \epsilon_k \sum_{\nu=1}^M C_{\nu k} \chi_{\nu}(r)$$

نضرب المعادلة في χ_{μ}^* ، فنحصل على المعادلات المعروفة باسم معادلات روثان (Roothaan) [6]

$$(1.58) \quad \sum_{\nu=1}^M F_{\mu\nu} C_{\nu k} = \epsilon_k \sum_{\nu=1}^M S_{\mu k} C_{\nu}$$

و يصبح ترميز المصفوفة

$$(1.59) \quad FC_k = \epsilon_k SC_k$$

و مصفوفة فوك هي

$$(1.60) \quad F_{\mu\nu} = \int dr \chi_{\mu}^*(r) F(r) \chi_{\nu}(r)$$

و مصفوفة التراكم هي

$$(1.61) \quad S_{\mu\nu} = \int dr \chi_{\mu}^*(r) \chi_{\nu}(r)$$

إذا كانت القاعدة متعامدة و متجانسة ، فإن مصفوفة التراكم هي مصفوفة متماثل.

حيث ان مصفوفة فوك :

$$(1.62) \quad \begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int dr \chi_{\mu}^*(r) F(r) \chi_{\nu}(r) \\ &= \int dr \chi_{\mu}^*(r) [h(r) + 2J(r) - K(r)] \chi_{\nu}(r) \\ &= \langle \mu | h | \nu \rangle + 2 \langle \mu | J | \nu \rangle - \langle \mu | K | \nu \rangle \end{aligned}$$

للحصول على التعبير النهائي للمصفوفة، نقوم بإدخال النظرية (58.1) في المؤثرين $K(r)$ و $J(r)$ هذا يعطي

$$(1.63) \quad \begin{aligned} J(r)\chi_v(r) &= \left[\sum_{k=1}^{N/2} \int dr' \phi_k^*(r') g(r, r') \phi_k(r') \right] \chi_v(r) \\ &= \left[\sum_{k=1}^{N/2} \sum_{\sigma=\lambda=1}^M \int dr' \phi_\sigma^*(r') g(r, r') \chi_\lambda(r') \right] C_{\sigma k}^* C_{\lambda k} \chi_v(r) \end{aligned}$$

حيث

$$(1.64) \quad \langle \mu | J | \nu \rangle = \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{\sigma, \lambda=1}^M \langle \mu \sigma | g | \lambda \nu \rangle C_{\sigma k}^* C_{\lambda k}$$

حيث يتم تعريف عناصر المصفوفة $\langle \mu \sigma | g | \lambda \nu \rangle$ في المعادلة (55.1).

ولكن

$$(1.65) \quad \langle \mu | K | \nu \rangle = \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{\sigma, \lambda=1}^M \langle \mu \sigma | g | \lambda \nu \rangle C_{\sigma k}^* C_{\lambda k}$$

باستخدام الدوال الأساسية تصبح مصفوفة فوك من الشكل :

$$F_{\mu\nu} = \langle \mu | h | \nu \rangle$$

$$(1.66) \quad \begin{aligned} &+ \sum_{k=1}^{N/2} \sum_{\sigma, \lambda=1}^M [\langle \mu \sigma | g | \lambda \nu \rangle \\ &- \langle \mu \sigma | g | \nu \lambda \rangle] C_{\sigma k}^* C_{\lambda k} \end{aligned}$$

نعرف مصفوفة الكثافة

$$(1.67) \quad P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{k=1}^{N/2} C_{\lambda k} C_{\sigma k}^*$$

مما يسمح لنا بكتابة مصفوفة فوك مختزلة

$$(1.68) \quad F_{\mu\nu} = \langle \mu | h | \nu \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \lambda=1}^M P_{\lambda\sigma} [2\langle \mu \sigma | g | \lambda \nu \rangle - \langle \mu \sigma | g | \nu \lambda \rangle]$$

تصبح الطاقة في القاعدة المعروفة كما يلي

$$(1.69) \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \nu=1}^M P_{\nu\mu} [\langle \mu | h | \nu \rangle + F_{\mu\nu}]$$

1.2.2. هارترى - فوك الغير مقيدة (UHF)

تكون دالة الموجة $\psi_k(x)$ في صيغة هارترى فوك غير المقيدة غير متساوية في حالة السبين up و السبين down

$$(1.70) \quad \psi_k(x) = \begin{cases} \phi_l^\alpha(r)\alpha(s) \\ \phi_l^\beta(r)\beta(s) \end{cases}$$

تنقسم معادلات هارترى - فوك غير المقيدة إلى مجموعتين من المعادلات :

$$(1.71) \quad F^\alpha(x)\phi_k^\alpha(r)\alpha(s) = \varepsilon_k^\alpha \phi_k^\alpha(r)\alpha(s) , k = 1,2, \dots \dots N_\alpha$$

$$(1.72) \quad F^\beta(x)\phi_k^\beta(r)\alpha(s) = \varepsilon_k^\beta \phi_k^\beta(r)\alpha(s) , k = 1,2, \dots \dots N_\beta$$

حيث N_α و N_β هما عدد الإلكترونات مع spin up و spin down .

نريد إزالة السبين من المعادلات, يمكننا إدخال المدارات السببية بدون شرط (72.1) ونقوم بإجراء الحسابات بنفس الطريقة التي اتبعناها في الحالة المقيدة.

وباستخدام النتائج التي حصلنا عليها في الحسابات السابقة. يمكننا أن نستنتج معادلات المدارات الموضعية ϕ_k^α

$$(1.73) \quad F^\alpha(r)\phi_k^\alpha(r) = \varepsilon_k^\alpha \phi_k^\alpha(r)$$

حيث يتم تعريف مؤثر فوك ل spin up

$$(1.74) \quad F^\alpha(r) = h(r) + [J^\alpha(r) - K^\alpha(r)] + J^\beta(r)$$

و منه

$$(1.75) \quad \begin{aligned} & J^\alpha(r)\phi_k^\alpha(r) \\ &= \sum_{l=1}^{N_\alpha} \left[\int dr' \phi_l^\alpha(r')g(r,r')\phi_l^\alpha(r') \right] \phi_k^\alpha(r) \end{aligned}$$

$$(1.76) \quad \begin{aligned} & J^\beta(r)\phi_k^\alpha(r) \\ &= \sum_{l=1}^{N_\beta} \left[\int dr' \phi_l^\beta(r')g(r,r')\phi_l^\beta(r') \right] \phi_k^\alpha(r) \end{aligned}$$

$$(1.77) \quad \begin{aligned} & K^\alpha(r)\phi_k^\alpha(r) \\ &= \sum_{l=1}^{N_\alpha} \left[\int dr' \phi_l^\alpha(r')g(r,r')\phi_l^\alpha(r') \right] \phi_k^\alpha(r) \end{aligned}$$

معادلات المدارات الموضعية ϕ_k^α هي نفسها ، فيما عدا المؤثرات α و β .

1.2.2.1. إدخال قاعدة

باستخدام القاعدة المعروفة تصبح المدارات موضعية كتالي :

$$(1.78) \quad \phi_k^\alpha(r) = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu k}^\alpha \chi_\mu(r)$$

$$(1.79) \quad \phi_k^\beta(r) = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu k}^\beta \chi_\mu(r)$$

و بتعريض معادلة (80.1) في المعادلة (75.1) نجد

$$(1.80) \quad \sum_{\nu=1}^M F^\alpha(r) \chi_\nu(r) C_{\nu k}^\alpha = \varepsilon_k^\alpha \sum_{\nu=1}^M C_{\nu k}^\alpha \chi_\nu(r)$$

إذا ضربنا هذه المعادلة في χ_μ^* فإننا نحصل على معادلات بويل - نسبت (Pople - Nesbet) : [7]

$$(1.81) \quad \sum_{\nu=1}^M F_{\mu\nu}^\alpha C_{\nu k}^\alpha = \varepsilon_k^\alpha \sum_{\nu=1}^M S_{\mu\nu} C_{\nu k}^\alpha$$

حيث ν هي مصفوفة التراكب و $F_{\mu\nu}^\alpha$ تمثل عناصر المصفوفة فوك Fock غير المقيدة

$$(1.82) \quad F_{\mu\nu}^\alpha = \int dr \chi_\mu^*(r) F^\alpha(r) \chi_\nu(r)$$

بنفس الطريقة نجد معادلات spin down .

لدينا معادلتين

$$(1.83) \quad F^\alpha C_k^\alpha = \varepsilon_k^\alpha S C_k^\alpha$$

$$(1.84) \quad F^\beta C_k^\beta = \varepsilon_k^\beta S C_k^\beta$$

هذه المعادلات غير خطية لأن المصفوفات F^α و F^β هي دوال لكل من $\{C_k^\alpha\}$ و $\{C_k^\beta\}$.

ويتم الحصول على التعبير النهائي لمصفوفة فوك F^α و ذلك عن طريق نشر المعادلة (80.1) في المعادلة (84.1). مشيراً إلى أن المؤثر فوك $F^\alpha(r)$ يعطى بنسبة (76.1) وهذا يؤدي إلى

$$(1.85) \quad F_{\mu\nu}^{\alpha} = \langle \mu|h|\nu \rangle + \sum_{k=1}^{N^{\alpha}} \sum_{\sigma,\lambda=1}^M \langle \mu\sigma|\nu\lambda \rangle (C_{\sigma k}^{\alpha})^* C_{\lambda k}^{\alpha} \\ + \sum_{k=1}^{N^{\beta}} \sum_{\sigma,\lambda=1}^M \langle \mu\sigma|g|\nu\lambda \rangle (C_{\sigma k}^{\beta})^* C_{\lambda k}^{\beta}$$

و بالمثل نجد

$$(1.86) \quad F_{\mu\nu}^{\beta} = \langle \mu|h|\nu \rangle + \sum_{k=1}^{N^{\beta}} \sum_{\sigma,\lambda=1}^M \langle \mu\sigma|\nu\lambda \rangle (C_{\sigma k}^{\beta})^* C_{\lambda k}^{\beta} \\ + \sum_{k=1}^{N^{\alpha}} \sum_{\sigma,\lambda=1}^M \langle \mu\sigma|g|\nu\lambda \rangle (C_{\sigma k}^{\alpha})^* C_{\lambda k}^{\alpha}$$

حيث $\langle \mu\sigma|g|\nu\lambda \rangle$ و $\langle \mu\sigma|\nu\lambda \rangle$ في المعادلتين (55.1) و (65.1) ، على التوالي.
لدينا مصفوفات الكثافة

$$(1.87) \quad P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_{\kappa=1}^{N^{\alpha}} C_{\lambda\kappa}^{\alpha} (C_{\sigma\kappa}^{\alpha})^*$$

$$(1.88) \quad P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_{\kappa=1}^{N^{\beta}} C_{\lambda\kappa}^{\beta} (C_{\sigma\kappa}^{\beta})^*$$

$$(1.89) \quad F_{\mu\nu}^{\alpha} = \langle \mu|h|\nu \rangle + \sum_{\sigma,\lambda=1}^M \left[\langle \mu\sigma|\nu\lambda \rangle P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + \langle \mu\sigma|g|\nu\lambda \rangle P_{\lambda\sigma}^{\beta} \right]$$

يمكن كتابة مصفوفات فوك بطريقة مختزلة

$$(1.90) \quad F_{\mu\nu}^{\alpha} = \langle \mu|h|\nu \rangle + \sum_{\sigma,\lambda=1}^M \left[\langle \mu\sigma|\nu\lambda \rangle P_{\lambda\sigma}^{\alpha} + \langle \mu\sigma|g|\nu\lambda \rangle P_{\lambda\sigma}^{\beta} \right]$$

و

$$(1.91) \quad F_{\mu\nu}^{\beta} = \langle \mu|h|\nu \rangle + \sum_{\sigma,\lambda=1}^M \left[\langle \mu\sigma|\nu\lambda \rangle P_{\lambda\sigma}^{\beta} + \langle \mu\sigma|g|\nu\lambda \rangle P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \right]$$

حيث ان الطاقة

$$(1.92) \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N^\alpha} \sum_{\mu, \nu=1}^M [\langle \mu | h | \nu \rangle + F_{\mu\nu}^\alpha] (C_{\mu k}^\alpha)^* C_{\nu k}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N^\beta} \sum_{\mu, \nu=1}^M [\langle \mu | h | \nu \rangle + F_{\mu\nu}^\beta] (C_{\mu k}^\beta)^* C_{\nu k}^\beta$$

تصبح الطاقة باستخدام مصفوفات الكثافة

$$(1.93) \quad E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^M [P_{\nu\mu}^T \langle \mu | h | \nu \rangle + P_{\nu\mu}^\alpha F_{\nu\mu}^\alpha + P_{\nu\mu}^\beta F_{\nu\mu}^\beta]$$

I.3. دوال الأساس

I.3.1. الدوال الأساسية

يتم تقريب الدالة الموجية الجزيئية على أنها تركيب خطي للمدارات الذرية و من خلال هذا التقريب يمكن انشاء مدارات جزيئية عن طريق دمج الدوال، وهي مجموعة من الدوال تسمى بمجموعة الأساس. من أجل حل معادلات هارترى-فوك، يجب علينا نشر المدارات الجزيئية في مجموعة معروفة من الدوال الأساسية تعطى على الشكل :

$$(1.94) \quad \phi_k(r) = \sum_{\mu=1}^M \chi_{\mu k}(r)$$

أن اختيار المدارات الذرية كدوال أساسية، ما تسمى في كثير من الأحيان "تركيبية خطية من المدارات الذرية" (LCAO).

سنترك المدارات الذرية تركز على النواة. ومع ذلك ، ليس هذا ضرورياً تماماً نظراً لأن المدارات الذرية تُستخدم ببساطة كدوال أساسية ، ولا ينبغي اعتبارها مدارات تشغلها الإلكترونات. نستطيع ايجاد التوزيع الإلكتروني حول النواة باستخدام عدة طرق كاستخدام دوال أشباه الهيدروجين و التي تعتمد على حلول معادلة شرودينغر لذرة الهيدروجين، أو عن طريق الدوال متعددة الحدود ذات المعاملات القابلة للتعديل، اضافة إلى ذلك لدينا أيضا دوال سلاتر و دوال غوس (أو دوال غوسيان).

•المدارات من نوع سلاتر و تدعى STOs.

•المدارات من نوع غوسيان و تدعى GTOs.

تعتبر كل من دوال غوس و دوال سلاتر من الدوال البسيطة رياضيا و يمكن القول أن المدارات من نوع سلاتر ذات نتائج جيدة مقارنة مع المدارات من نوع غوس و لكن في المقابل المدارات من نوع غوس تعتبر ذات حل أبسط و أسرع مقارنة مع مدارات من نوع سلاتر. و لحل هذه المشكلة يمكن التعبير عن المدارات من نوع سلاتر (ذات النتائج الجيدة) من خلال تقريبها باستخدام مدارات من نوع غوس (ذات الحل الأسهل و الأسرع)

I.3.2. المدارات من نوع سلاتر (STOs)

نعرف المدارات من نوع سلاتر على الشكل [8] :

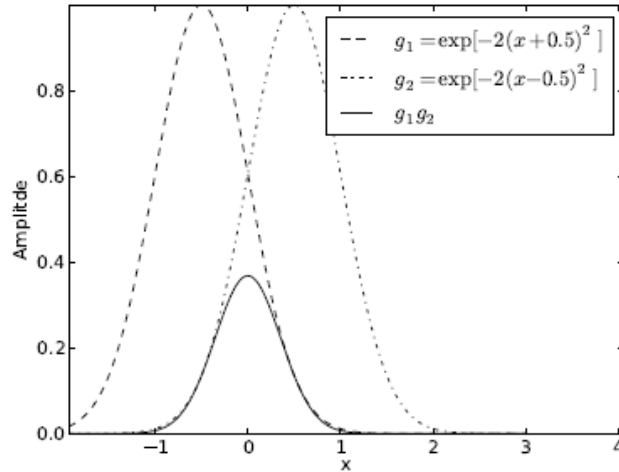
$$(1.95) \quad \chi^{STO}(r, \theta, \phi, n, l, m) = \frac{(2a)^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} \exp(-ar) Y_l^m(\theta, \phi)$$

حيث n هو العدد الكمي الرئيسي، l و m هي عدد الكمي لعزم الزاوي، $Y_l^m(\theta, \phi)$ هي التوافقات الكروية لحل معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين، a هو الأس الذي يحدد الانحلال الشعاعي للدالة. والميزة الأساسية لـ $STOs$ أنها تتناقص اسيا مع زيادة r . لهذا السبب، يتم استخدامها غالبًا في الحسابات الذرية.

لدينا مشكلة في حساب $\langle \mu\sigma | g | \nu\lambda \rangle$ و الذي يظهر في مصفوفة فوك $F_{\mu\nu}$ ليس لديها تعبير تحليلي. ويرجع ذلك إلى أن التكاملات الأسية للجداءات التي تتمحور حول نواة مختلفة من الصعب التعامل معها. يمكن بالطبع حسابها عدديًا، ولكن بالنسبة للجزيئات الكبيرة، فإنها تستغرق الكثير من الوقت.

I.3.3. المدارات نوع الغوسيان (GTOs)

يتم استخدام هذا النوع لتسهيل عملية التكامل المتعدد حيث يتم استبدال الأس $\exp(-ar)$ بجداء دوال من نوع غوس $\exp(-ar^2)$. وهذا يبسط إلى حد كبير التكاملات، في الشكل 3.I رسم توضيحي للجداء بين دالتين من نوع غوس.



الشكل 4 : رسم توضيحي لجداء غوسيان Gaussians

يُعطى الشكل العام لدالة مدار من نوع غوسيان (GTO)

$$(1.96) \quad G_{ijk}(a, r_A) = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} \left[\frac{(8a)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!} \right] x_A^i y_A^j z_A^k \exp(-ar_A^2)$$

حيث يحدد $r_A = r - A$ والأعداد الصحيحة i, j, k مقدار العزم الزاوي $l = i + j + k$.
الجداء من نوع غوسيان يعرف بشكل عام كما يلي

$$\exp(-a|r - A|^2) \cdot \exp(-b|r - B|^2) = K_{AB} \exp(-p|r - P|^2)$$

حيث

$$(1.97) \quad K_{AB} = \exp\left(-\frac{ab}{a+b} |A - B|^2\right)$$

$$P = \frac{aA + bB}{a + b}$$

$$P = a + b$$

I.3.4. تكامل التراكب S_{ab}

يعرف تكامل الترابط على أنه تكامل بين جداء دالتين من نوع غوس

$$(1.98) \quad S_{ab} = \langle G_a | G_b \rangle$$

وهذا يعطي النتيجة التالية

$$(1.99) \quad S_{ab} = E_0^{ij} E_0^{kl} E_0^{mn} \left(\frac{\pi}{p}\right)^{3/2}$$

حيث

$$(1.100) \quad E_0^{i=0,j=0} = \exp\left(-\frac{ab}{a+b} X_{AB}^2\right)$$

نحصل على المعادلات التالية

$$(1.101) \quad \begin{aligned} E_t^{i+1,j} &= \frac{1}{2p} E_{t-1}^{ij} + X_{PA} E_t^{ij} + (t+1) E_{t+1}^{ij} E_t^{i,j+1} \\ &= \frac{1}{2p} E_{t-1}^{ij} + X_{PA} E_t^{ij} + (t+1) E_{t+1}^{ij} \end{aligned}$$

I.3.5. تكامل الحركة T_{ab}

يتم حساب التكامل الحركي لهاملتون الجسم الواحد بواسطة أساسا دوال من نوع غوسيان من الشكل

$$(1.102) \quad T_{ab} = -\frac{1}{2} (T_{ij} S_{kl} S_{mn} + S_{ij} T_{kl} S_{mn} + S_{ij} S_{kl} T_{mn})$$

حيث

$$(1.103) \quad T_{ij} = 4b^2 S_{i,j+2} - 2b(2j+1) S_{i,j} + j(j+1) S_{i,j-2}$$

I.3.6. تكامل كولوم V_{ab}

تكامل كولوم في حالة أساس من نوع غوسيان يعطى بالشكل

$$(1.104) \quad V_{ab} = \left\langle G_a \left| \frac{1}{rc} \right| G_b \right\rangle$$

ومنه بتعويض بدوال غوس وبالتكامل نحصل على

$$(1.105) \quad V_{ab} = \frac{2\pi}{p} \sum_{tuv} E_{tuv}^{ab} R_{tuv}(p, R_{pc})$$

حيث

$$(1.106) \quad E_{tuv}^{ab} = E_t^{ij} E_u^{kl} E_v^{mn}$$

و $R_{tuv}(a, A)$ معرف كما يلي

$$(1.107) \quad R_{000}^n(a, A) = (-2a)^n F_n(aA^2)$$

علاقة التراجع للدوال $R_{tuv}^0(a, A) = R_{tuv}(a, A)$ معرفة كما يلي

$$\begin{aligned}
 R_{t+1,u,v}^n &= tR_{t-1,uv}^{n+1} + A_x R_{tuv}^{n+1} \\
 R_{t,u+1,v}^n &= tR_{t,u-1,v}^{n+1} + A_y R_{tuv}^{n+1} \\
 R_{t,u,v+1}^n &= tR_{t,u,v-1}^{n+1} + A_z R_{tuv}^{n+1}
 \end{aligned}
 \tag{1.108}$$

I.3.7. تكامل كولوم الثنائي g_{abcd}

تكامل كولوم الثنائي باستخدام قاعدة من نوع غوسيان معرف كما يلي

$$g_{abcd} = \left\langle G_a G_c \left| \frac{1}{r_{12}} \right| G_b G_d \right\rangle
 \tag{1.109}$$

وبتعويض بدوال غوس العامة (98.1) والمكاملة نتحصل على العلاقة التالية

$$\begin{aligned}
 &g_{abcd} \\
 (1.110) \quad &= \frac{2\pi^{5/2}}{pq\sqrt{p+q}} \sum_{tuv} \sum_{\tau\nu\phi} (-1)^{\tau+\nu+\phi} E_{tuv}^{ab} E_{\tau\nu\phi}^{cd} R_{t+\tau,u+\nu,v+\phi}(\alpha, R_{PQ})
 \end{aligned}$$

حيث

$$\alpha = \frac{pq}{p+q}
 \tag{1.111}$$

الفصل الثاني

نظرية الاضطرابات متعددة الاجسام

الفصل الثاني نظرية الاضطرابات متعددة الأجسام

تستخدم طريقة الاضطرابات متعددة الأجسام في معادلة شرودينغر للأنظمة التي لا يوجد لها حل دقيق أو تحليلي، ويتم تطبيقها على هاملتون الجسم الثنائي لتقريب الحل ومعرفة الخصائص الناتجة تقريبا من وكلما زاد الاضطراب زادت دقة الحل، وتستخدم كذلك في عدة أنظمة كتقريب التفاعل الناتج من اصطدام الجسيمات فيما بينها أو في التفاعلات الذرية بين أشباه الجسيمات. في هذا الفصل نتطرق الى طريقة الاضطرابات وتطبيقها على نظام الالكترونات المتفاعلة.

II.1. نظرية الاضطرابات

يكتب هاملتون لنظام H يتكون من عدة جسيمات متشابهة على شكل مجموع هاملتون جسم وحيد H_0 وتفاعل جسيمين H_I .

$$(2.1) \quad H = H_0 + H_I$$

$$H = \sum_{\alpha} \langle \alpha | h | \alpha \rangle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta \gamma \delta} \langle \alpha \beta | V | \gamma \delta \rangle c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta}^{\dagger} c_{\delta} c_{\gamma}$$

حيث دالة القسمة القانونية معرفة بـ $Z_G = \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu N)}$ ، نقوم بنشر دالة القسمة [20]

$$(2.2) \quad \frac{Z}{Z_0} = 1 + \sum_{n=1} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^{\beta} d\tau_1 \dots \int_0^{\beta} d\tau_n T \langle H_I(\tau_1) \dots H_I(\tau_n) \rangle$$

حيث $\langle A \rangle$ قيمة المتوسطة.

$$(2.3) \quad \langle A \rangle = \frac{1}{Z_0} \text{Tr} (A e^{-\beta(H_0 - \mu N)})$$

حيث المقدار $Z_0 = \text{Tr} (A e^{-\beta(H_0 - \mu N)})$ يشير إلى دالة القسمة لهاملتون الجسم الوحيد H_0 و μ الكمون الكيميائي.

يتم تمثيل $H_I(\tau)$ بدلالة المؤثرين $C_k^{\dagger}(\tau)$ و $C_k(\tau)$

$$(2.4) \quad H_I(\tau) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle c_\alpha^+(\tau) c_\beta^+(\tau) c_\delta(\tau) c_\gamma(\tau)$$

حيث :

$$(2.5) \quad \begin{aligned} c_k(\tau) &= c_k e^{-\tau \varepsilon_k} \\ c_k^+(\tau) &= c_k^+ e^{\tau \varepsilon_k} \end{aligned}$$

مؤثر الترتيب الزمني T لـ دايسون Dyson [9] في حالة الفرميونات يمثل ترتيب المؤثرات زمنياً تصاعدياً أو تنازلياً من خلال العلاقة الرياضية التالية:

$$(2.6) \quad T(H_I(\tau_1)H_I(\tau_2)) = \begin{cases} H_I(\tau_1)H_I(\tau_2), \tau_2 > \tau_1 \\ -H_I(\tau_2)H_I(\tau_1), \tau_1 > \tau_2 \end{cases}$$

بتعويض $H_I(u)$ في (22.) ، نحصل على

$$(2.7) \quad \frac{Z}{Z_0} = 1 + \sum_{n=1}^{\beta} \frac{(-1)^n}{n! 2^n} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_n \prod_{i=1}^n \sum_{\alpha_i\beta_i\gamma_i\delta_i} \langle \alpha_i\beta_i | V | \gamma_i\delta_i \rangle G_n$$

نعرف G_n بالعلاقة

$$(2.8) \quad G_n = T \left\langle \prod_{i=1}^n c_{\alpha_i}^+(\tau_i) c_{\beta_i}^+(\tau_i) c_{\delta_i}(\tau_i) c_{\gamma_i}(\tau_i) \right\rangle$$

تتمثل المشكلة الرئيسية في حساب القيمة المتوسطة للجداء G_n للمؤثرين c أو c^+ .

II.1.1. نظرية ويك Wick

تعتبر نظرية ويك [8] مهمة بشكل خاص في الفيزياء الإحصائية ، حيث أنها تجعل من الممكن حساب قيم المتوسطات المعقدة، على سبيل المثال الارتباطات أو التفاعلات مع العديد من الجسيمات، عن طريق تحويل هذه المتوسطات إلى جداء القيم المتوسطة .

$$(2.9) \quad T \left\langle \prod_{i=1}^n c_{\alpha_i}^+(\tau_i) c_{\beta_i}^+(\tau_i) c_{\delta_i}(\tau_i) c_{\gamma_i}(\tau_i) \right\rangle = \sum_P (\mp 1)^P \prod_{i=1}^n T \langle c_{\alpha_i}^+(\tau_i) c_{\gamma_i}(\tau_{i(p)}) \rangle$$

المجموع \sum_p في العلاقة (29) يشير إلى مجموع جداء كل التبديلات الممكنة. تحول نظرية ويك القيمة المتوسطة للجداء G_n إلى $(2n)!$ إرتباط (Contraction) ، من الشكل $T \langle c^+(\tau) c(\tau) \rangle$ ، ويمكننا إيجاد جميع الارتباطات الممكنة عن طريق عملية ربط بين عدة أزمنة متعاقبة لـ n شبه جسيم. نرى أن عدد المخططات $(2n)!$ يصبح كبيراً جداً عندما يزيد n ، لذا توجد عدة طرق لتقليص هذا العدد حسب نوعية المخطط.

II.1.2. تمثيل هيجنهولتز (Hugenholtz)

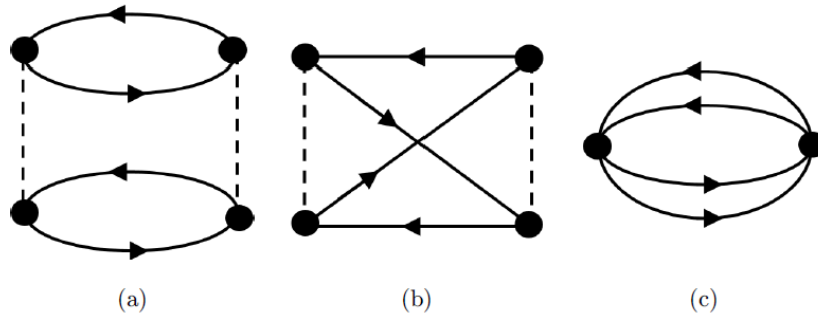
الهاملتون المعادلة (1.2) يمكن كتابته على شكل مختزل:

$$(2.10) \quad H = \sum_{\alpha} \langle \alpha | h | \alpha \rangle c_{\alpha}^+ c_{\alpha} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \{ \alpha\beta | V | \gamma\delta \} c_{\alpha}^+ c_{\beta}^+ c_{\delta} c_{\gamma}$$

حيث

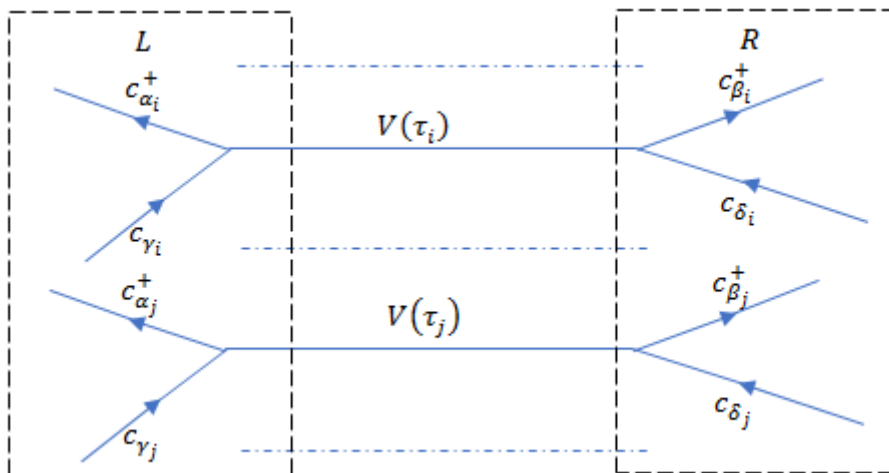
$$(2.11) \quad \{ \alpha\beta | V | \gamma\delta \} = \langle \alpha\beta | V | \gamma\delta \rangle + \epsilon \langle \alpha\beta | V | \delta\gamma \rangle$$

من اجل تسهيل دراسة النظام للهاملتون (10.2)، فإنه من المفيد استخدام مخططات التي تمثل الارتباطات الممكنة بين أشباه الجسيمات. حيث نختار تقنية مخططات هيجنهولتز (Hugenholtz) ، لأنها أقل عدداً من تقنية مخططات غولدستون (Goldstone) (عند الرتبة n ، كل مخطط لـ هيجنهولتز يوافق 2^n مخطط لـ غولدستون).



الشكل 5 : الرسوم البيانية من الدرجة الثانية حيث : (a) يمثل تفاعل مباشرة ، و (b) يمثل تفاعل المتبادل لمخططات غولدستون و(c) مخطط هيجنهولتز

يُعرف تمثيل نظام الارتباط من خلال رسم تخطيطي [10] ، حيث نرسم خطوط أفقية عددها n والتي تمثل التفاعلات $V(\tau_1), V(\tau_2), \dots, V(\tau_n)$. و نعين على الجانب الأيسر من الخطوط تفاعل المؤثرين c_α^+ و c_γ وعلى الجانب الأيمن المؤثرين c_β^+ و c_δ (الشكل II.2).



الشكل 6. تمثيل الارتباطات

II.1.3. الرسوم البيانية المتصلة وغير المتصلة

المخططات التي تتكون من عدة أجزاء غير مرتبطة بأي خط داخلي اي يكون كل مخطط منفصل على الآخر (الشكل II.3) نسميه مخطط غير متصل. والعكس بالنسبة للمخططات المتصلة.



الشكل 7. (a) يمثل الرسم بياني متصل و (b) يمثل الرسم بياني متصل

II.1.4. الكمون القانوني الاعظمي (*Potentiel grand canonique*)

الكمون الديناميكية الحرارية Ω هي دالة حالة خاصة يمكن أن تتنبأ بتطور وتوازن نظام ديناميكي حراري، والتي يمكننا من خلالها استخلاص كل الخصائص (مثل السعات الحرارية، معامل التمدد....، معامل الانضغاط، إلخ.) للنظام عند التوازن.

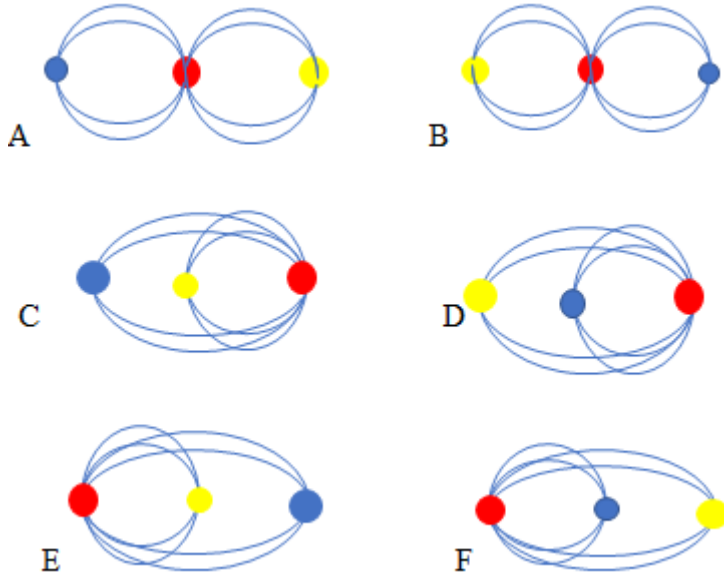
$$(2.12) \quad \Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z$$

باستخدام نظرية كليستار (cluster) [12] نتحصل :

$$(2.13) \quad -\beta\Omega = -\beta\Omega_0 + \sum \text{كل المخططات المتصلة}$$

II.1.5. المخططات المتميزة

يمكن جمع هذه المخططات في مجموعات تحتوي على $n!$ مخطط مكافئ والتي تختلف فقط عند تبديل مواضع المتغيرات الزمنية τ_1, \dots, τ_n (الشكل II..). ولذلك يجب علينا اختيار مخطط واحد من هذه المخططات وتجاهل الآخرين، وهذا ما يسمى المخطط الأساسي. يمكننا العثور على تناظر المخطط من خلال تطبيق التبديل بين القمم ثم بين نهايات هذه القمم، أي أن عامل التناظر هو عدد المخططات التي لا تتغير عند تطبيق التبديل.



الشكل 8 المخططات المتكافئة

II.1.6. النتائج

يمكن كتابة الكمون القانوني الأعظمي باستخدام البرنامج [13], والذي يعطي كل المخططات الخاصة بهذا الكمون حتى درجة n من الاضطراب، حيث تمثل قائمة الأعداد الصحيحة (Diag) مواضع القمم لهذه المخططات بينما القائمة (Sym) تمثل معاملات التناظر لكل مخطط، ومنه يمكن كتابة الكمون القانوني الاعظمي Ω على النحو التالي :

$$(2.14) \quad -\beta\Omega = -\beta\Omega_0 + \sum_{n=1} \sum_{k=1} \frac{Diag_k}{Sym_k}$$

بشكل عام القائمة $Diag_k$ تكتب على شكل أعداد صحيحة $\{l_1, r_1, l_2, r_2, \dots, l_n, r_n\}$ ويمكننا إعادة كتابتها في النموذج التالي.

$$(2.15) \quad \begin{aligned} & \{l_1, r_1, l_2, r_2, \dots, l_n, r_n\} \\ & = \sum_{\substack{p_1 \dots p_n \\ q_1 \dots q_n}} \int_0^\beta d\tau_1 \dots \int_0^\beta d\tau_2 \prod_{i=1}^n V_{p_i q_i}^{p_i, q_i} g_{p_i}(\tau_i \\ & \quad - \tau_i) g_{q_i}(\tau_i - \tau_{r_i}) \end{aligned}$$

$$V_{p_i q_i}^{p_i, q_i} = \{p_i, q_i | V | p_i, q_i\} \text{ حيث}$$

يتم تعريف الناشر (propagateur) $g_k(\tau - \tau')$ كمايلي

$$(2.16) \quad \begin{aligned} g_k(\tau - \tau') &= e^{-(\tau - \tau')\epsilon_k} [f_k^+ \theta(\tau - \tau' - 0^+) \\ & \quad + \epsilon f_k^- \theta(\tau' - \tau + 0^+)] \end{aligned}$$

حيث 0^+ في الدالة هيفيسايد (Heaviside) $\theta(x)$ للإشارة إلى أنه يجب استخدام الشكل الثاني عند $\tau = \tau'$.

الدوال f_k^- و f_k^+ هي التوزيعات العادية لفيرمي-ديراك (للفرميونات) أو بوس-آينشتاين (للبوزونات).

$$(2.17) \quad f_k^- = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - \epsilon}$$

$$(2.18) \quad f_k^+ = \frac{1}{1 - \epsilon e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}}$$

يتم تعويض الناشر في المعادلة (16.2) على شكل مجموع ماتشيبارا (Matsubara) [14]:

$$(2.19) \quad g_k(\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_m \frac{e^{(\tau-0^+)\zeta_m}}{\zeta_m - \epsilon_k}$$

$$\zeta_m = i \frac{\pi m}{\beta} + \mu \quad \text{حيث}$$

حيث الجمع على m يكون زوجي $2m$ في حالة نظام متكون من بوزونات وفردية $2m + 1$ في حالة نظام متكون من فرميونات.

باستخدام المعادلة (19.2) ، يمكن حساب التكاملات على τ بسهولة.

$$(2.20) \quad \int_0^\beta g_{p_{l_i}}(\tau_i - \tau_{l_i}) g_{q_{r_i}}(\tau_i - \tau_{r_i}) g_{p_i}(\tau_{l_i} - \tau_i) g_{q_i}(\tau_{r_i} - \tau_i) d\tau_i$$

$$= \sum_{\substack{m_1 m_2 \\ m_3 m_4}} \frac{\delta_{kr}(m_1 + m_2 - m_3 - m_4)}{(\zeta_{m_1} + \epsilon_{p_{l_i}})(\zeta_{m_2} + \epsilon_{q_{r_i}})(\zeta_{m_3} + \epsilon_{p_i})(\zeta_{m_4} + \epsilon_{q_i})}$$

حيث δ_{kr} دلتا كرونكير (delta Kronecker)

مثال : فرميونات ذات الرتبة الثانية $n = 2$ باستخدام بالبرنامج [13]

لدينا $Diag = \{\{2,1,1,2\}, \{2,2,1,1\}\}$;

$$Sym = \{-2,8\}$$

وبالتالي ، فإن الكمون القانوني الاعظمي لـ $n = 2$

$$(2.21) \quad \Omega_2 = -\frac{1}{2} \Omega_2^1 + \frac{1}{8} \Omega_2^2$$

حيث

$$(2.22) \quad \Omega_2^1 = \sum_{\substack{p_1 p_2 \\ q_1 q_2}} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 V_{p_1 q_1}^{p_2 q_1} V_{p_2 q_2}^{p_1 q_2} g_{p_2}(\tau_1 - \tau_2) g_{q_1}(0) g_{p_1}(\tau_2 - \tau_1) g_{q_2}(0)$$

$$(2.23) \quad \Omega_2^2 = \sum_{\substack{p_1 p_2 \\ q_1 q_2}} \int_0^\beta d\tau_1 \int_0^\beta d\tau_2 V_{p_1 q_1}^{p_2 q_2} V_{p_2 q_2}^{p_1 q_1} g_{p_2}(\tau_1 - \tau_2) g_{q_2}(\tau_1 - \tau_2) g_{p_1}(\tau_2 - \tau_1) g_{q_1}(\tau_2 - \tau_1)$$

يمكن رسم جميع الرسوم البيانية بواسطة البرنامج [13].

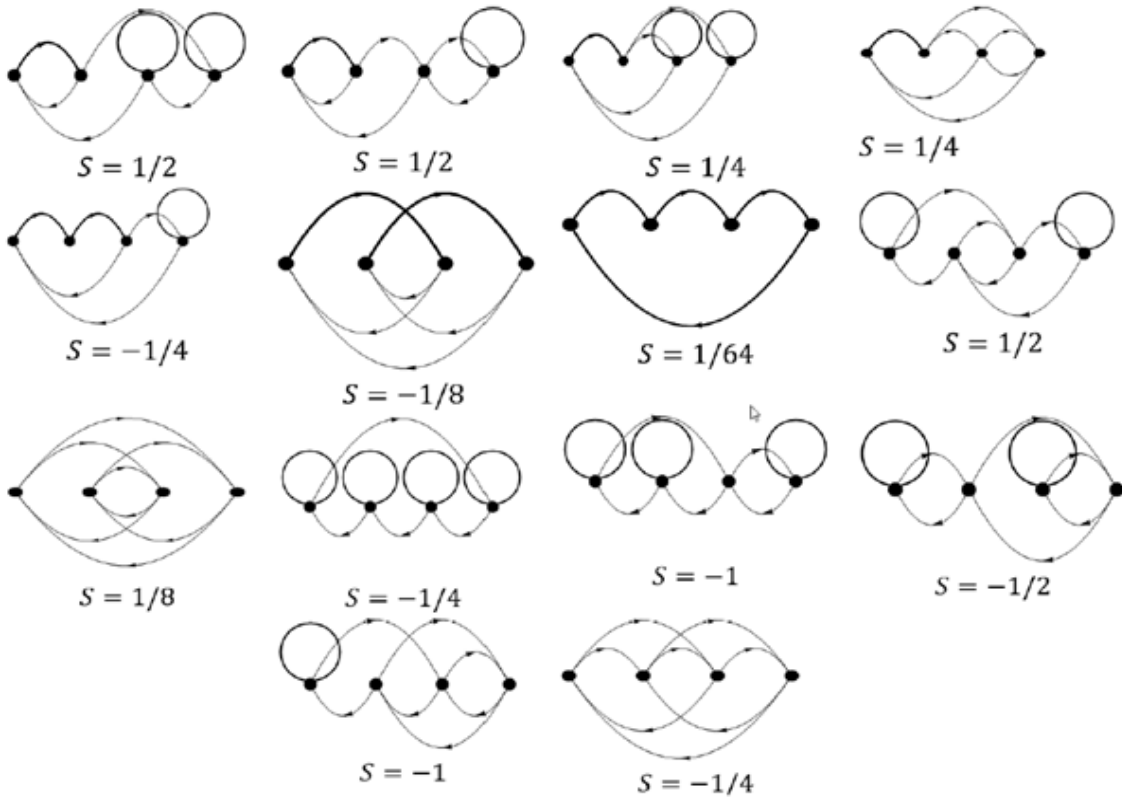
في مخططات هارترزي - فوك (HF) والتي تبدأ من قمة وتنتهي في نفس القمة يمكن تمثيلها بواسطة دائرة بسيطة. والخطوط الغليظة هي عبارة على خطين يبدان من قمة وينتهيان في قمة أخرى. في الشكل II.5. مثال على مخططات من الرتبة $n = 4$.

الجدول II.1 ، يقدم العدد الإجمالي لمخططات هيجنهولتز (Hugenholtz) المتصلة والتممايزة من اجل كمون اعظمي قانوني والذي يوفره البرنامج [13] مع الزمن المستغرق حتى الرتبة العاشرة. يمكن زيادة رتبة الحساب ، مما يزيد أيضا من وقت التنفيذ.

الجدول 1. العدد الإجمالي للرسوم البيانية من نوع هيجنهولتز (Hugenholtz) المتصلة والتممايزة

(m : دقيقة ، s : ثانية).

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
عدد الرسوم البيانية	1	2	5	14	50	265	1601	11984	101884	973934
وقت التنفيذ	<1s	<1s	<1s	<1s	<1s	<1s	<1s	20s	2m	15 m

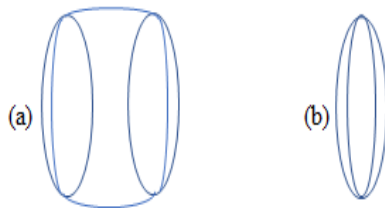


الشكل 9. المخططات الأساسية مع الكمون القانوني الاعظمي للرتبة $n = 4$.

كما هو موضح في الجدول II.1 ، على الرغم من أن عدد المخططات البيانية قد انخفض بشكل ملحوظ، إلى أنه عند زيادة الرتبة n فإن وقت التنفيذ يزداد وكذلك عدد الرسوم البيانية يزداد، وكما نلاحظ فإنه لحساب الكمون القانوني الاعظمي حتى الرتبة العاشرة نحتاج إلى حوالي مليون رسم بياني. لذلك، من أجل الوصول إلى هدفنا، نحاول إزالة الرسوم البيانية القابلة للاختزال.

II.1.7. الرسوم البيانية القابلة للاختزال

المخطط القابل للاختزال هو مخطط الذي ينقسم إلى قسمين عن طريق قطع خطين. في الشكل II.6.6. يمثل الرسم (a) رسم تخطيطي قابل للاختزال والرسم (b) يمثل رسم تخطيطي غير قابل للاختزال.



الشكل 10 مثال على مخطط قابل للاختزال (a) وغير القابل للاختزال (b)

II.1.8 .معادلة دايسون (Dyson)

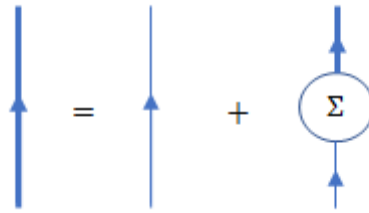
معادلة دايسون (Dyson) [9] ، هي معادلة تعطي العلاقة بين ناشر (دالة غرين) لنظام متفاعل G و ناشر غير متفاعل G_0 من خلال طاقة تسمى الطاقة الذاتية Σ .

$$(2.24) \quad \begin{aligned} G(r, t; r', t') \\ = G_0(r, t; r', t') \\ + \int dr_1 dt_1 dr_2 dt_2 G_0(r, t; r_2, t_2) \Sigma(r_2, t_2; r_1, t_1) G(r_1, t_1; r', t') \end{aligned}$$

يمكن كتابة معادلة دايسون المختزلة كما يلي

$$(2.25) \quad G = G_0 + G_0 \Sigma G$$

يتم توضيح المعادلة دايسون في التمثيل البياني التالي :



الشكل 11 التمثيل البياني لمعادلة دايسون

يمثل الخط الرفيع دالة غرين (Green) للناشر المتفاعل G ، ويمثل الخط الرقيق دالة غرين (Green) للناشر غير المتفاعل G_0

بما أنه من المفترض أن يكون G_0 معروفاً ، فقد تم تقليل حساب G إلى حساب الطاقة الذاتية Σ . حيث يمكننا إعادة كتابة الكمون الديناميكية الحرارية [21] كما يلي

$$(2.26) \quad \Omega = \Omega_0 + \frac{1}{2\beta} \int_0^1 \frac{d\lambda}{\lambda} \sum_{l,p} e^{i\zeta_l 0^+} \Sigma_\lambda^*(p, l) G_\lambda(p, l)$$

حيث $\Sigma_\lambda^*(p, l)$ هي الطاقة الذاتية الخاصة للتفاعل (λV) ، و $G_\lambda(p, l)$ دالة غرين (Green)

$$(2.27) \quad G_\lambda(p, l) = \frac{1}{\zeta_l - \varepsilon_p - \Sigma_\lambda^*(p, l)}$$

للعثور على الرسومات البيانية غير القابلة للاختزال للطاقة الذاتية، قمنا بتطوير برنامج لحذف هذه المخططات القابلة للاختزال [13].

وفي الجدول 2. ، نقدم العدد الإجمالي لمخططات الطاقة الذاتية حتى الرتبة العاشرة.

الجدول 2.II. عدد المخططات الطاقة الذاتية.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
عدد الرسومات البيانية	1	2	3	5	11	43	205	1467	12416	119857

كما هو موضح في الجدول 2.II، يتم تقليل عدد المخططات بشكل ملحوظ، فحساب الكمون القانوني الاعظمي حتى الرتبة العاشر، نحتاج إلى حوالي 120000 مخطط.

الطاقة الذاتية ليست تعبير رياضي بسيط حيث يستخدم بشكل غير مباشر للحصول على G ، ولكن لها معنى فيزيائي مباشر. تسمح قيمة الطاقة الذاتية بوصف الحالة الكمومية للإلكترون المعاد تسميته في

النظام متعدد الجسم عن طريق حل معادلة شرودينغر لأشباه الجسيمات (QP) [16]

$$(2.28) \quad (h_0(r_1) + V_H(r_1))\psi(r_1) + \int \Sigma(r_1, r_2; \varepsilon^{QP})\psi(r_2)dr_2 = \varepsilon^{QP}\psi(r_1)$$

II.1.9. طريقة التكامل

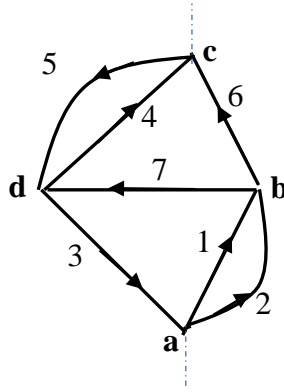
لقد رأينا فيما سبق طريقة ايجاد المخططات المتصلة والتممايزة، لكن كيف يمكن ترجمة مخطط إلى علاقة رياضية؟

توجد بعض الطرق لتحويل مخطط الى عبارة رياضية، من بين هذه الطرق: طريقة الحساب المباشر وطريقة غولدستون وطريقة قودن.

نختار في هذا العمل طريقة غودن وذلك لسهولة تطبيقها [17].

نعتبر المثال التالي لمخطط من الدرجة الرابعة (الشكل II.8).

حسب الشكل لدينا سبعة خطوط داخلية k_1, k_2, \dots, k_7 ، حيث $E_i = \varepsilon_{k_i} - \mu$



الشكل 12 مخطط من الرتبة الرابعة

في أي درجة حرارة، يمكن كتابة المساهمة الخاصة لهذا الرسم البياني Γ إلى طاقة $\Sigma_\Gamma(k, z)$ ، مع إهمال المعاملات العددية،

$$(2.29) \quad \Sigma_\Gamma(k, z) = \sum_{\zeta} \int \frac{\{kk_3|V|k_1k_2\}\{k_5k_7|V|k_3k_4\}\{k_1k_2|V|k_6k_7\}\{k_4k_6|V|k_5k\}}{\prod_{i=1}^7(\zeta_i - E_i)} d^3k_1 ..$$

حيث يتعلق المجموع بالمتغيرات المنفصلة m_i للعلاقة (19.2).

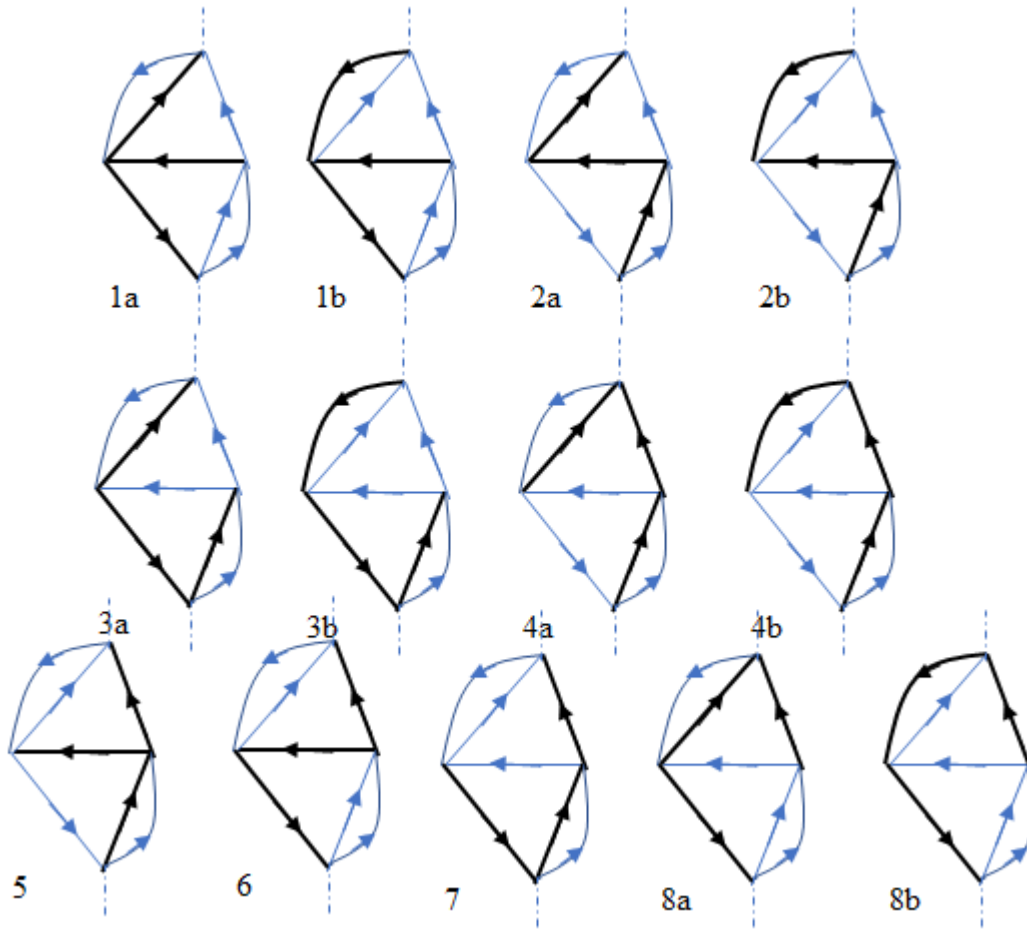
في نظرية التنظيم، نكتب $G_{k_i}(\zeta_i)$ بدلاً عن $(\zeta_i - E_i)^{-1}$ كما يلي

$$(2.30) \quad G_k(\zeta) = \int \frac{\rho(k, \varepsilon)}{\varepsilon - \zeta} d\varepsilon$$

حيث

$$(2.31) \quad \rho \geq 0 \quad \text{et} \quad \int \rho(k, \varepsilon) d\varepsilon = 1$$

كما نلاحظ فإننا يجب حساب المجموع على المتغيرات ζ ، وهو جداء للمقدار $\prod_i^7(\zeta_i - E_i)^{-1}$. باستخدام الطريقة الكلاسيكية للتكامل سيقودنا إلى حساب 4 قيمة من المساهمات المشتركة في المخططات وهنا نستغرق وقت كبير، لذلك قودن يقترح طريقة عملية لإختصار الوقت. نعرض الآن تطبيق القواعد المقترحة من طرف قودن كما يلي.



الشكل 13 الاشجار الممتدة الممكنة للمخطط Γ

1- نرسم على المخطط Γ كل الخطوط الخارجية ، وجميع الأشجار الممكنة ، أي الرسومات البيانية ذات الصلة بدون حلقات من أربعة قمم وثلاثة خطوط يتم اختيارها من بين خطوط Γ . هناك 13 شجرة ممتدة \mathcal{A} على Γ . نسمي Σ_{Γ} مجموع المساهمات $\Sigma_{\mathcal{A}}$ المرتبطة بكل شجرة

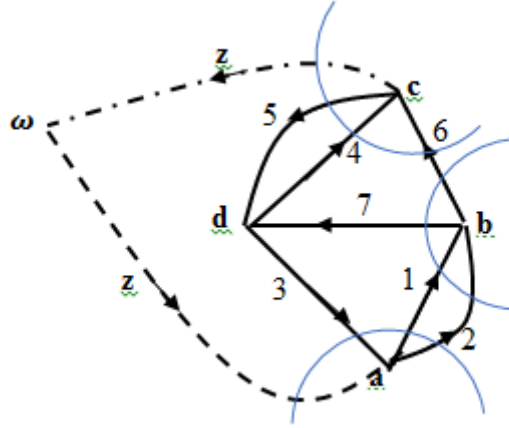
$$(2.32) \quad \Sigma_{\Gamma}(k, z) = \text{مجموع على } \Sigma_{\mathcal{A}}(k, z)$$

نوضح الان قاعدة الحساب $\Sigma_{\mathcal{A}}$ لشجرة معينة ، على سبيل المثال (a1) من الشكل 9.II

2- مساهمة الشجرة (a1) \mathcal{A} كما يلي:

في خطوط الشجرة $\mathcal{A}(E_3, E_4, E_7)$ ترتبط بقواسم الطاقة في الحالات الوسيطة التي يحددها A ؛ في الخطوط الأخرى من Γ ، لا تنتمي إلى \mathcal{A} ، وتشكيل مجموعة $B(E_1, E_2, E_5, E_6)$ ترتبط بالمعاملات الإحصائية $f^+(E)$ أو $f^-(E)$. وتبقى كيفية تحديد المعاملات f^+ و f^- لكل سطر من B ، وكيفية بناء قواسم الطاقة بالنسبة لخطوط \mathcal{A} .

3- قواسم الطاقة (Dénominateurs d'énergie). يبين الشكل II.10 كيفية تعريف القواسم الثلاثة D_3, D_7, D_4 المتعلقة بالخطوط E_3, E_7, E_4 .



الشكل 14. مثال على ثلاثة قواسم للطاقة الذاتية

لايجاد القاسم D_3 يتم إزالة السطر E_3 من شجرة \mathcal{A} . وهذا له تأثير لقطع الشجرة إلى شجرتين وفصل القمم Γ إلى مجموعتين. في هذه الحالة ، لدينا مجموعة مكونة من قمة الرأس المنفرد ، وتتكون المجموعة الأخرى من قمم b, c, d . الخط المرسوم l هو الخط الفاصل بين المجموعتين: خط التقسيم l يقطع الخطوط التالية من Γ والخط الخارجي: E_3, E_1, E_2, z . حيث القاسم هو:

$$D_3 = +E_3 + z - E_1 - E_2 \quad (2.33)$$

حيث توضع علامة (+) أمام الطاقة E_3 ، من خط واحد من \mathcal{A} الذي يقطع l ، والعلامات الأخرى عكس اتجاه E_3 .

نقرأ على القسم الخاص l ، التحويل الكلي للطاقة الذي يمثل الحالة المتوسطة المحددة بواسطة l . وبالمثل ، فيما يتعلق بمقاطع الخطوط E_7 بواسطة l' أو E_4 بواسطة l'' :

$$D_7 = E_7 + E_6 - E_1 - E_2 \quad (2.34)$$

$$D_7 = E_7 + E_6 - E_1 - E_2 \quad (2.35)$$

4- المعاملات الإحصائية. لتحديد المعامل $f(E_6)$ المتعلق بالخط E_6 من B . نلاحظ أن الإضافة خط للخط E_6 إلى الشجرة \mathcal{A} تنشأ حلقة واحدة فقط تشكلت من الخطوط E_7 و E_4 و E_6 . نحدد الاتجاه الكلي لهذه الحلقة بالطريقة التالية: نجري دورة في الاتجاه الموجه بسهم للخط 6. العدد الكلي للسهم التي تمت توجيهها في نفس اتجاه السطر 6 ، و عدد الاسهم موجهة يتناقص في الاتجاه المعاكس 6 ، هو عدد صحيح يشير إلى علامة. لدينا بعد ذلك معامل $sf^s(E)$ ،

$$s = -1. \text{ حيث } \left(\begin{matrix} + & - & - \\ 6 & 4 & 7 \end{matrix} \right) \text{ الحلقة 6 :}$$

$$s = +1. \text{ حيث } \left(\begin{matrix} + & + \\ 5 & 4 \end{matrix} \right) \text{ الحلقة 5 :}$$

$$s = +1. \text{ حيث } \left(\begin{matrix} + & + & + \\ 1 & 7 & 3 \end{matrix} \right) \text{ الحلقة 1 و 2 :}$$

حيث المعامل :

$$(2.36) \quad -f^-(E_6)f^+(E_5)f^+(E_1)f^+(E_2)$$

قد يحدث أن بعض الحلقات يكون لها اتجاه إجمالي صفري. والقاعدة إذن هي إزالة الغموض من خلال تعزيز تعسفي ، مرة وإلى الأبد في رسم بياني معين ، خطوط معينة من الرسم البياني الذي يمكن أن نربط به سهمين ، أو ثلاثة أسهم ، إلخ. على سبيل المثال في حالة الشكل 9.II ، يؤدي السطر 2 المضاف إلى العمود (2a) \mathcal{A} إلى إنشاء اتجاه إجمالي لحلقة (1 ، 2). نرفع الغموض عن طريق وضع سهمين على الخط 1 مرة واحدة للجميع. الحالة دائماً تحدث للخطوط المزدوجة. جمع العوامل الإحصائية وقواسم الطاقة ، نحصل على مساهمة الشجرة (1a) \mathcal{A}

$$(2.37) \quad \begin{aligned} & \Sigma_{\mathcal{A}(1a)}(k, z) \\ &= \int \{kk_3|V|k_1k_2\}\{k_5k_7|V|k_3k_4\}\{k_1k_2|V|k_6k_7\}\{k_4k_6|V|k_5. \\ & \frac{-f^-(E_{k_6})f^+(E_{k_5})f^+(E_{k_1})f^+(E_{k_2})d^3k_1d^3k_2d^3k_5d^3k_6}{D_3D_4D_7} \end{aligned}$$

نلاحظ أن المتغيرات التي تظهر في العوامل الإحصائية يمكن اختيارها كمتغيرات مستقلة للتكامل. والحقيقة هي عامة. لهذا السبب كتبنا $E_{K_1+k_2-k} \perp E_{k_3}$ ، وهكذا.

الدالة $\Sigma_{\Gamma}(k, z)$ هي مجموع 13 مصطلحًا متشابهًا. يمكن ملاحظة عدد المعاملات الأربعة لرسم تخطيطي من سبعة خطوط. بشكل عام ، في الرسم البياني لترتيب n من p خطوط لدينا معاملات الإحصائية $1 - n + p$

II.1.10. خوارزمية لتقييم الرسوم البيانية

قمنا بتطوير برنامج في Mathematica [13] الذي قام بتقييم جميع المخططات بالطريقة السابقة ، وينقسم إلى أربع مراحل:

- 1- البحث عن جميع الأشجار التي تغطي A .
- 2- تحديد كل القواسم لكل شجرة.
- 3- استخراج العوامل الإحصائية لكل شجرة B .
- 4- نستنتج مجموع الشجرة $\Sigma_{\mathcal{A}}(z)$ ومجموع الإجمالي $\Sigma_{\Gamma}(k, z)$.

بالنسبة للخطوة الأولى ، هناك العديد من الخوارزميات التي تم تطويرها لحل هذه المشكلة في مجال الكمبيوتر ، ونقتبس منها خوارزمية Winter [18] و خوارزمية Chakra borty [19].

الفصل الثالث

حساب الكمون القانوني الاعظمي

الفصل الثالث حساب الكمون القانوني الاعظمي

III.1. حساب الكمون القانوني الاعظمي حتى الدرجة الرابعة

III.1.1. مساوات لتنغر وورد (Luttinger Ward) :

يمكن استخدام معادلة لتنغر وورد من أجل حساب الكمون القانوني، حيث تعرف هذه المعادلة بعلاقتها مع المخططات الغير قابلة للإختزال والطاقة الذاتية. وتعرف بـ

$$(3.1) \quad -\beta\Omega = \text{Trln}G^{-1} + \text{Tr}(\Sigma G) - \beta\Phi$$

حيث يمثل المقدار Φ كل المخططات الغير قابلة للإختزال أو ما يعرف بالمخططات الهيكلية. و G هي دالة غرين وهي تمثل انتشار أشباه الجسيمات والثقوب وهي دالة عامة تصف حالة أشباه الجسيمات عند درجة حرارة معينة. و المقدار المهم في هذه المعادلة هو الطاقة الذاتية Σ حيث تربطها ب دالة غرين ب معادلة دايسون معادلة دايسون (Dyson) :

$$(3.2) \quad G^{-1} = G_0^{-1} - \Sigma$$

ويتم تعريف دالة الطاقة الذاتية Σ كتالي :

$$(3.3) \quad \Sigma = \beta \frac{\delta\Phi}{\delta G}$$

نشر مساوات ليتنغر لمعرفة العلاقة التي تربط بين مساوات ليتنغر و نظرية الاجسام المتعددة نقوم بنشر المساوات لتنغر وورد وبالتعويض نحصل :

$$(3.4) \quad -\beta\Omega = \text{Trln}(G_0^{-1} - \Sigma) + \text{Tr}\left(\frac{\Sigma}{G_0^{-1} - \Sigma}\right) - \beta\Phi$$

وبالتالي:

$$(3.5) \quad -\beta\Omega = -\beta\Omega_0 + \text{Trln}(1 - G_0\Sigma) + \text{Tr}\left(\frac{G_0\Sigma}{1 - G_0\Sigma}\right) - \beta\Phi$$

نحصل على

$$(3.6) \quad -\beta\Omega = -\beta\Omega_0 + \sum_{n=1} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \text{Tr}(G_0\Sigma)^n - \beta\Phi$$

III.1.2. الطاقة الذاتية في حالة هارترى - فوك (*Hartree Fock*):

من التقريب الأول في المساوات لسعر وارد لدينا

$$(3.7) \quad \beta\Phi = \frac{1}{2} G\Sigma$$

$$\beta\Phi = \frac{1}{2} \text{Diagram}$$

أو

حيث Σ الطاقة الذاتية لهارترى - فوك هي :

$$\Sigma = \beta \frac{\delta\Phi}{\delta G} = \text{Diagram}$$

ومعادلة دايسون هي :

$$(3.8) \quad G = \frac{1}{G_0^{-1} - \Sigma} = \frac{G_0}{1 - G_0\Sigma} = G_0 + G_0\Sigma G_0 + \dots$$

لدينا :

$$(3.9) \quad \Sigma = GV = \frac{V}{G_0^{-1} - \Sigma} = \frac{V}{G_0^{-1} - \frac{V}{G_0^{-1} - \Sigma}} = \dots$$

لذلك فإن الطاقة الذاتية لهارترى فوك هي كسر مستمر من الكمون V

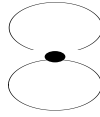
$$(3.10) \quad \Sigma = \frac{V}{G_0^{-1} - \frac{V}{G_0^{-1} - \frac{V}{G_0^{-1} - \dots}}}$$

III.1.3. المخططات الغير قابلة للإختزال حتى الدرجة 6

لحساب المخططات حتى الدرجة السادسة نقوم باستخدام البرنامج [13,15].
 نحصل على المخططات التالية
 من اجل $n = 1$

$$Diag = \{\{1,1\}\};$$

$$Sym = \{-2\};$$



من اجل $n = 2$

$$LL = \{\{2,1\}\};$$

$$RR = \{\{2,1\}\};$$

$$Sym = \{8\};$$

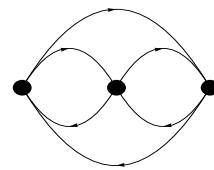
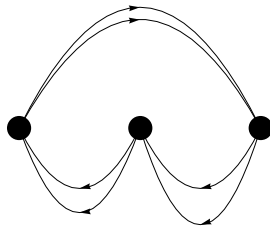


من اجل $n = 3$

$$LL = \{\{3,1,2\}, \{3,1,2\}\};$$

$$RR = \{\{3,1,2\}, \{2,3,1\}\};$$

$$Sym = \{-24, -6\};$$

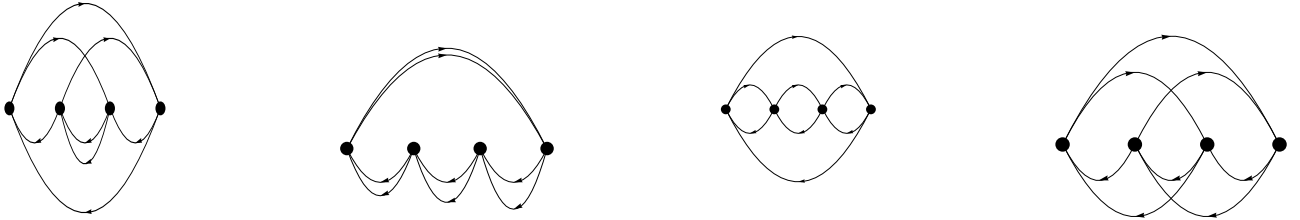


من اجل $n = 4$

$$LL = \{\{4,1,2,3\}, \{4,1,2,3\}, \{2,1,4,3\}, \{4,1,2,3\}\};$$

$$RR = \{\{3,4,2,1\}, \{4,1,2,3\}, \{4,3,2,1\}, \{3,4,1,2\}\};$$

$$Sym = \{4,6,4,8, -4\};$$



من اجل $n = 5$

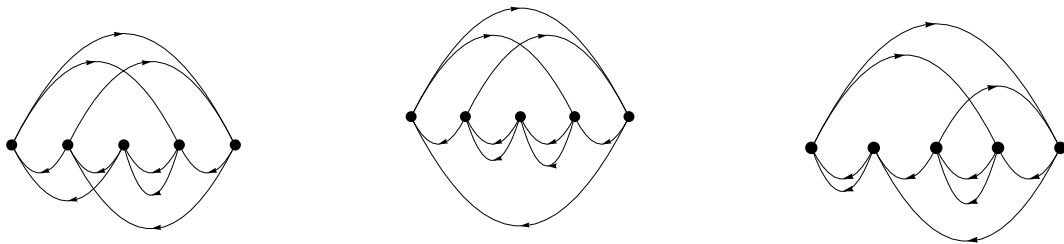
$$LL =$$

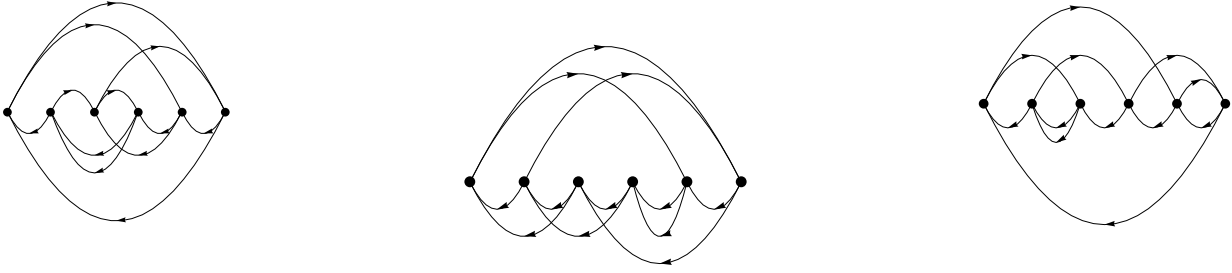
$$\{\{5,1,2,3,4\}, \{5,1,2,3,4\}, \{5,1,2,3,4\}, \{5,1,2,3,4\}, \{2,1,5,3,4\}, \{5,3,2,1,4\}, \{5,1,2,3,4\}, \{5,1,2,3,4\}, \{2,1,5,3,4\}, \{5,1,2,3,4\}\};$$

$$RR =$$

$$\{\{4,5,1,3,2\}, \{4,5,2,3,1\}, \{4,1,5,3,2\}, \{5,1,2,3,4\}, \{5,4,2,3,1\}, \{4,1,5,3,2\}, \{4,3,5,2,1\}, \{4,5,1,2,3\}, \{4,3,2,5,1\}, \{2,3,4,5,1\}\};$$

$$Sym = \{2, -8, -8, -160, -4, 2, -2, -5, -2, -10\};$$

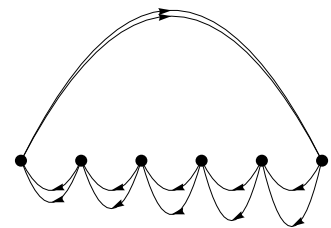
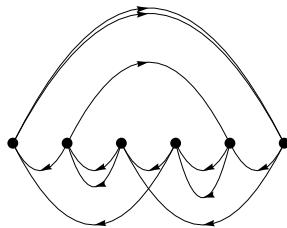
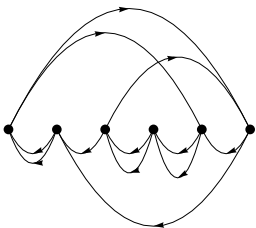
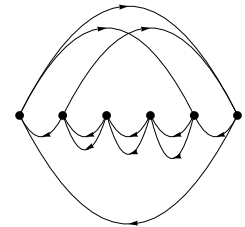
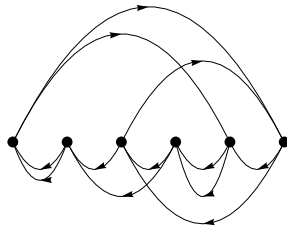
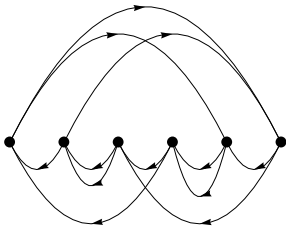
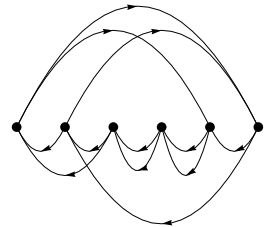
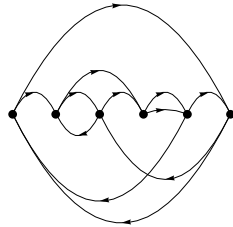
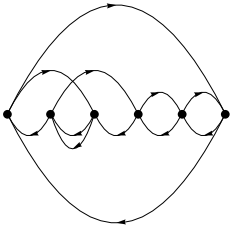
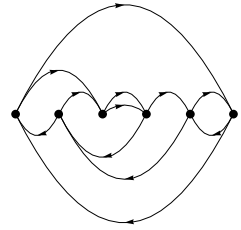
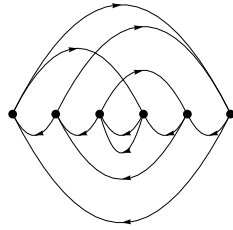
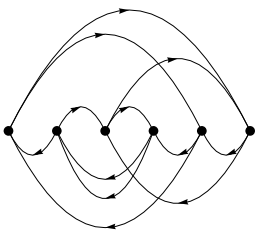


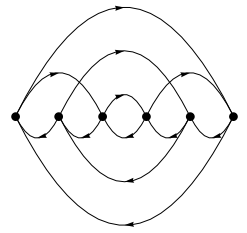
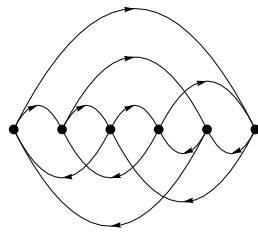
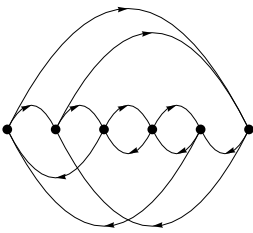
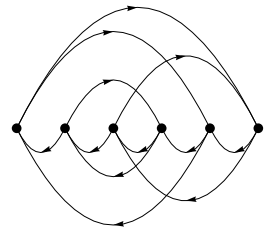
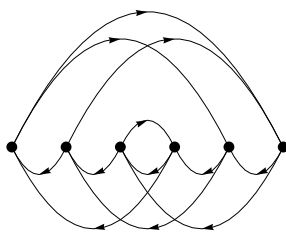
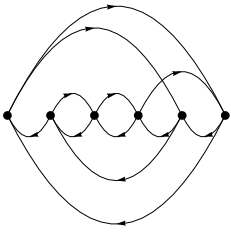
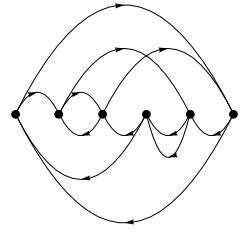
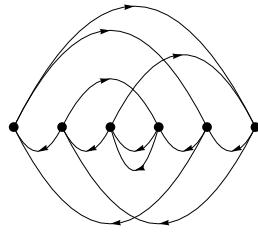
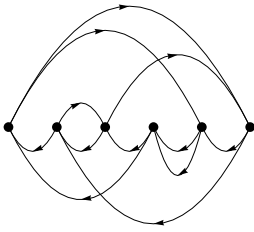
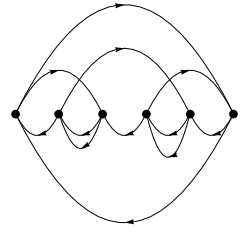
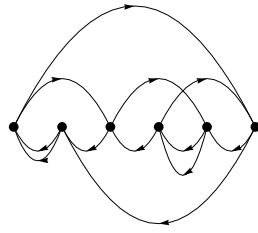
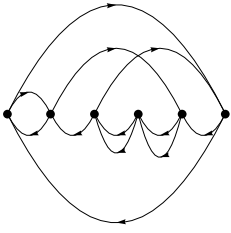


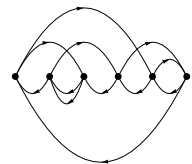
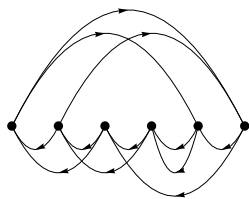
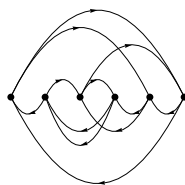
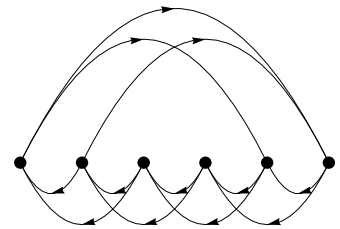
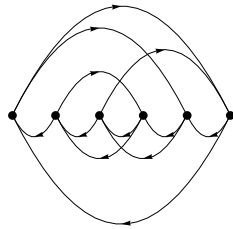
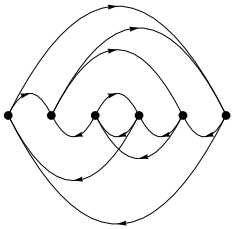
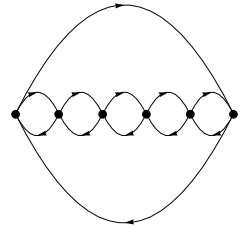
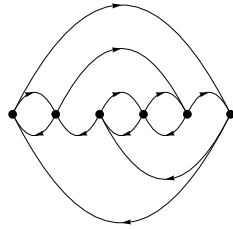
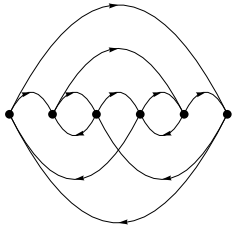
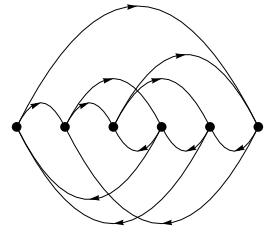
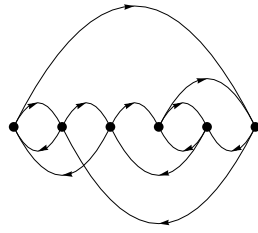
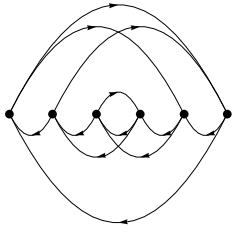
$RR =$

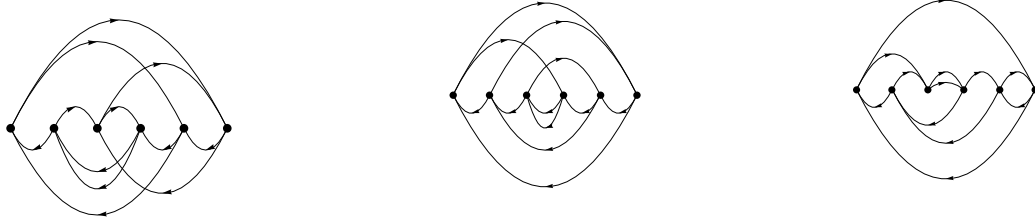
{ {5,3,6,2,4,1}, {5,6,1,2,4,3}, {5,4,2,3,6,1}, {5,1,6,2,4,3}, {6,1,2,3,4,5}, {3,1,4,2,6,5}, {3,4,2,5,6,1}, {2,3,4,5,6,1}, {5,6,1,3,4,2}, {5,6,2,1,4,3}, {5,1,6,2,4,3}, {5,6,2,3,4,1}, {5,1,6,3,4,2}, {6,5,2,1,4,3}, {6,1,2,3,4,5}, {6,5,2,3,4,1}, {6,1,5,3,4,2}, {6,5,2,3,4,1}, {5,1,6,3,4,2}, {5,1,6,3,4,2}, {6,5,2,3,4,1}, {5,3,2,6,4,1}, {5,6,2,1,4,3}, {5,4,6,2,1,3}, {2,6,4,3,1,5}, {6,5,1,2,4,3}, {6,5,4,3,2,1}, {5,6,2,3,4,1}, {6,1,4,5,3,2}, {2,3,6,1,4,5}, {6,3,2,5,4,1}, {6,1,2,5,4,3}, {6,1,2,3,4,5}, {6,5,2,3,4,1}, {5,4,6,2,3,1}, {5,6,1,2,3,4}, {5,4,2,6,3,1}, {6,3,2,5,4,1}, {2,3,5,6,4,1}, {2,4,5,6,3,1}, {3,5,6,2,4,1}, {6,5,4,3,2,1} };

$Sym = \{2,2,4,2,2,2,4,4,-4,-4,-8,16,8,48,384,8,16,8,-2,-2,-4,2,1,2,2,-24,-6,8,4,4,6,4,12,-1,-1,-6,-1,-2,-1,-1,-3,-6\};$









III.1.4. حساب الكمون الكلي حتى الدرجة الرابعة

باستخدام طريقة الاشجار الممتدة يمكننا ترجمة المخططات السابقة وذلك باستخدام برنامج خاص بواسطة Mathematica [15,13].

في هذا العمل قمنا بترجمة المخططات حتى الدرجة الرابعة فقط. لإختصار العلاقات، يمكننا كتابة العلاقة العامة للكون الكلي على الشكل

$$\Phi = \frac{V}{\text{sym}} \left(\frac{N}{D} \right)$$

من اجل $n = 1$

$$\Phi_1 = -\frac{V_t}{2} f_{p_1}^+ f_{p_2}^+$$

حيث :

$$V_t = \langle P_1 P_2 | V | P_1 P_2 \rangle$$

من اجل $n = 2$

$$\Sigma = \frac{V_t}{8} \left(\frac{2f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ + 2f_{p_1}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+}{\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_4}} \right)$$

حيث :

$$V_t = \langle P_1 P_2 | V | P_3 P_4 \rangle \langle P_3 P_4 | V | P_1 P_2 \rangle$$

من اجل $n = 3$

$$\Sigma = -\frac{V_t}{6} \left(\frac{N}{(\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_4} - \varepsilon_{p_5})(\varepsilon_{p_2} + \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_5} - \varepsilon_{p_6})} \right)$$

$$N = -f_{p_5}^+ f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ + 2f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ f_{p_2}^+ f_{p_4}^+ - f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ - f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ \\ + 2f_{p_3}^+ f_{p_5}^+ f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ - f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_5}^+ f_{p_2}^+ + 2f_{p_2}^+ f_{p_4}^+ f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ - f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ \\ - f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_5}^+$$

حيث :

$$V_t = \langle p_1 p_2 | V | p_5 p_6 \rangle \langle p_3 p_4 | V | p_1 p_2 \rangle \langle p_5 p_6 | V | p_3 p_4 \rangle$$

من اجل $n = 4$

$$\Sigma = \frac{V_t}{4} \left(\frac{N_1}{D_1} + \frac{N_2}{D_2} + \frac{N_3}{D_3} + \frac{N_4}{D_4} + \frac{N_5}{D_5} + \frac{N_6}{D_6} + \frac{N_7}{D_7} + \frac{N_8}{D_8} + \frac{N_9}{D_9} \right)$$

حيث :

$$\begin{aligned} N_1 &= -f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^- f_{p_2}^+ f_{p_1}^+ + f_{p_7}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_1}^- + f_{p_1}^- f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ - f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^- \\ N_2 &= -f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_5}^+ f_{p_2}^+ f_{p_1}^+ - f_{p_3}^+ f_{p_6}^+ f_{p_5}^+ f_{p_2}^+ f_{p_1}^+ + f_{p_7}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_5}^+ f_{p_1}^- + f_{p_7}^+ f_{p_3}^+ f_{p_6}^+ f_{p_5}^+ f_{p_1}^- \\ &\quad + f_{p_1}^- f_{p_4}^+ f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ - f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_4}^+ f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ + f_{p_1}^- f_{p_3}^+ f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ \\ &\quad - f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ \\ N_3 &= -f_{p_8}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^- f_{p_2}^+ f_{p_1}^+ - f_{p_8}^+ f_{p_3}^+ f_{p_6}^- f_{p_2}^+ f_{p_1}^+ + f_{p_8}^+ f_{p_7}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_1}^+ + f_{p_8}^+ f_{p_7}^+ f_{p_3}^+ f_{p_6}^+ f_{p_1}^+ \\ &\quad + f_{p_1}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ f_{p_8}^- - f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^- f_{p_8}^+ + f_{p_1}^+ f_{p_3}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ f_{p_8}^+ \\ &\quad - f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_6}^- f_{p_8}^+ \\ N_4 &= f_{p_7}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_2}^+ + f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ \\ N_5 &= -f_{p_8}^- f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^- f_{p_2}^+ + f_{p_8}^+ f_{p_7}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ + f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ f_{p_8}^+ - f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^- f_{p_8}^- \\ N_6 &= f_{p_2}^+ f_{p_4}^+ f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ + f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_5}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ \\ N_7 &= f_{p_8}^+ f_{p_7}^+ f_{p_4}^+ f_{p_6}^- f_{p_2}^+ + f_{p_8}^+ f_{p_7}^+ f_{p_3}^+ f_{p_6}^- f_{p_2}^+ + f_{p_2}^- f_{p_4}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ f_{p_8}^+ + f_{p_2}^- f_{p_3}^+ f_{p_6}^+ f_{p_7}^+ f_{p_8}^+ \\ N_8 &= f_{p_7}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_2}^+ f_{p_1}^+ + f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_4}^+ f_{p_7}^+ \\ N_9 &= f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_4}^+ f_{p_7}^+ f_{p_8}^+ + f_{p_1}^+ f_{p_2}^+ f_{p_3}^+ f_{p_7}^+ f_{p_8}^+ \end{aligned}$$

9

$$\begin{aligned} D_1 &= (\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_7})(\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_8} - \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_4})(\varepsilon_{p_5} + \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_4}) \\ D_2 &= (\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_7})(\varepsilon_{p_3} + \varepsilon_{p_4} - \varepsilon_{p_5} - \varepsilon_{p_6})(\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_8} - \varepsilon_{p_5} - \varepsilon_{p_6}) \\ D_3 &= (\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_7})(\varepsilon_{p_3} + \varepsilon_{p_4} - \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_8})(\varepsilon_{p_5} + \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_8}) \\ D_4 &= (\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_7})(\varepsilon_{p_6} + \varepsilon_{p_7} + \varepsilon_{p_8} - \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_4})(\varepsilon_{p_5} + \varepsilon_{p_6} \\ &\quad - \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_4}) \\ D_5 &= (\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_8} - \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_4})(\varepsilon_{p_5} + \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_4})(\varepsilon_{p_2} + \varepsilon_{p_3} + \varepsilon_{p_4} - \varepsilon_{p_6} \\ &\quad - \varepsilon_{p_7} - \varepsilon_{p_8}) \\ D_6 &= (\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_7})(\varepsilon_{p_3} + \varepsilon_{p_4} - \varepsilon_{p_5} - \varepsilon_{p_6})(\varepsilon_{p_7} + \varepsilon_{p_8} - \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_5}) \\ D_7 &= (\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_7})(\varepsilon_{p_2} + \varepsilon_{p_3} + \varepsilon_{p_4} - \varepsilon_{p_6} - \varepsilon_{p_7} - \varepsilon_{p_8})(\varepsilon_{p_2} + \varepsilon_{p_5} \\ &\quad - \varepsilon_{p_7} - \varepsilon_{p_8}) \\ D_8 &= (\varepsilon_{p_6} + \varepsilon_{p_7} - \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_2})(\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_8} - \varepsilon_{p_3} - \varepsilon_{p_4})(\varepsilon_{p_1} + \varepsilon_{p_2} + \varepsilon_{p_5} - \varepsilon_{p_3} \\ &\quad - \varepsilon_{p_4} - \varepsilon_{p_7}) \\ D_9 &= (\varepsilon_{p_6} + \varepsilon_{p_7} - \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_2})(\varepsilon_{p_3} + \varepsilon_{p_4} - \varepsilon_{p_1} - \varepsilon_{p_8})(\varepsilon_{p_2} + \varepsilon_{p_5} - \varepsilon_{p_7} - \varepsilon_{p_8}) \end{aligned}$$

حيث :

$$V_t = \langle p_1 p_2 | V | p_7 p_6 \rangle \langle p_3 p_4 | V | p_1 p_8 \rangle \langle p_5 p_6 | V | p_3 p_4 \rangle \langle p_7 p_8 | V | p_5 p_2 \rangle$$

ومنه يمكننا حساب الطاقة الذاتية حتى الدرجة الرابعة وذلك بإعطاء عبارة V_t فقط. ولحساب الطاقة الأساسية فإننا نقوم بتعويض درجة الحرارة الموجودة في الدوال f^+ و f^- بدرجة الحرارة صفر $T \rightarrow 0$ وبذلك فإن

$$f_p^- \rightarrow \theta(E_p - \mu)$$

$$f_p^+ \rightarrow \theta(\mu - E_p)$$

الاستنتاج العام

الاستنتاج العام

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية الأجسام المتعددة وكيفية تطبيقها باستخدام الكمون القانوني الأعظمي و مخططات فينمان في درجة حرارة متغيرة وذلك من أجل تسهيل تطبيقها على الأكاسيد أو أي مركب كيميائي آخر. قمنا بتطبيق مساواة ليتنغر من أجل حفظ عدد مخططات فينمان للمخططات الغير قابلة للإختزال فقط. وقمنا بإيجاد كل هذه المخططات السابقة حتى الدرجة السادسة. كذلك قمنا بحساب عبارة هذه المخططات حتى الدرجة الرابعة وذلك باستخدام طريقة الاشجار الممتدة، والتي تمكنا هذه الطريقة من اختصار عدد الحالات الواجب حسابها من $n!$ إلى 4^n . قمنا كذلك بتطوير برنامج خاص لحساب هذه المخططات باستخدام تطبيق خاص بلغة Mathematica. في هذا العمل كذلك وجدنا عبارة الطاقة الحرة في اي درجة حرارة وذلك على العكس مع طريقة هارترى التي تستخدم من أجل درجة حرارة معدومة.

المراجع

- [1] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.*, 389:457, 1927.
- [2] W. Pauli. The connection between spin and statistics. *Phys. Rev.*, 58:716, 1940.
- [3] G.C. Wick. The evaluation of the collision matrix. *Phys. Rev.*, 80:268, 1950.
- [4] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field.
part i. theory and methods. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24:89, 1928.
- [5] V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems.
Z. Phys, 61:126, 1930.
- [6] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69, 1951.
- [7] J. A. Pople and R. K. Nesbet. Self-consistent orbitals for radicals. *J. Chem. Phys.*, 22:571, 1954.
- [8] C.J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. Wiley, 2002.
- [9] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* 82, 428 (1951).
- [10] N. M. Hugenholtz, *Physica* 23, 481 (1957).
- [11] M. Gaudin, *Nucl. Phys.* 20, 513-532 (1960).
- [12] K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* 100, 36 (1955).
- [13] M. A. Tag and S. Khène, *Int. J. Mod. Phys. C* 28, 1750113 (2017).
- [14] T. Matsubara, *Prog. Theor. Phys.* 14, 351 (1955).

- [16] J. Schwinger, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 37, 452 (1951).
- [17] M. Gaudin, Nuov. Cim. 38, 844 (1965).
- [18] P. Winter, BIT Numer. Math. 26, 44–62 (1986).
- [19] M. Chakraborty and R. Mehera, Adv. Comp. Sys. Sec. 567, 19-36 (2017).
- [20] J. M. Luttinger and J. C. Ward, Phys. Rev 118, 1417-1427 (1960).
- [21] A. L. Fetter and J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Courier Corporation (2012).