الباب الثالث عشر
نظرية التغاير
(Variational theory)

الباب الثالث عشر
نظرية التغاير

نظرية التغاير هي طريقة بسيطة لحساب قيم الطاقة للمستويات المختلفة، (أهمها طاقة المستوى الأرضي (أدنى مستوى) لما لها من أهمية قصوى، لأي نظام فيزيائي أو كيميائي) لمقارنتها بالقيم المعملية. ويتم ذلك عن طريق تخمين واختبار دالة تجريبية (لها بعض الشروط) لنظام فيزيائي معقد.

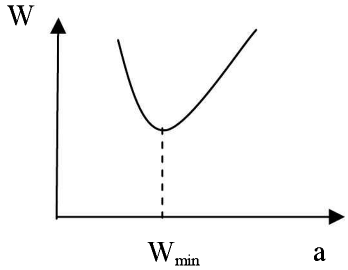
لنفترض مثلاً: أننا نود أن نحسب الطاقة المميزة للمستوى الأرضي، E_1 ، لنظام فيزيائي يوصف بالهملتونيان $\hat{H}$ ، ولكننا لا نستطيع حل معادلة شرودنجر (غير المعتمدة على الزمن) لصعوبتها، فما هي الطريقة المثلى لحل هذه المعضلة؟

١-حساب طاقة المستوى الأرضي

قبل أن نتعرف على الوصفة لهذه الطريقة نود أن نوجه النظر إلى حقيقة مهمة، وهي أن نظرية التغاير تبني على مبدأ مهم (سوف نثبته مؤخراً) وهو أنهُ لأي دالة اختيارية معايرة φ (مهما تكن هذه الدالة) فإن الطاقة المتوسطة المحسوبة لهذه الدالة تعطي قيمة أعلى من (أو تتساوى مع) طاقة المستوى الأرضي المميزة وتمثل بالمعادلة:

$$\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle \geq E_1 \qquad (١)$$

ولتطبيق نظرية التغاير نتبع الخطوات التالية:



أ- اختيار (تخمين) دالة تجريبية معيرة ($[\varphi(a,b,\cdots)]$) تحتوى على عدد من المتغيرات المجهولة $(a,b,\cdots)$. هذه الدالة يفترض أن تعبر عن الدالة الحقيقية (من حيث التماثل وتحقيق الشروط الحدودية.... الخ).

ب- تحسب القيمة المتوسطة للطاقة المطلوبة و المرتبطة بالهملتونيان $\hat{H}$ عن طريق استخدام العلاقة

$$W(a,b,\cdots) = <\varphi|\hat{H}|\varphi> \qquad (٢)$$

ج- لحساب وإيجاد القيم المثالية (optimum value) للمتغيرات $(a,b,\cdots)$ نتبع طريقتين: الطريقة الأولي تتأتى برسم المعادلة (2) لكل متغير على حدة (مثل a كما بالرسم) واختيار أقل قيمة للطاقة W_{min} من الرسم. ولكن هذه الطريقة

ليست عملية تماماً، لذلك نلجأ للطريقة الثانية، وهي أن نفاضل المعادلة (2) جزئيا بالنسبة لكل متغير على حدة، ثم نجد قيمها المثالية التي تحقق الشرط:

$$\frac{\partial W}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial b} = 0, \quad \cdots \tag{٣}$$

وذلك عند النهايات الصغرى (Lower limits).

ج- باستخدام القيم المثالية للمتغيرات بالخطوة السابقة والتعويض بها بالمعادلة (2) نحصل على القيمة المثلى للطاقة $W_{\min}$، والمفترض أن تكون قريبة من القيمة العملية (المطلوبة).

ملاحظة: في حالة كون الدالة غير معيرة، فإن مبدأ التغاير يطبق على التكامل:

$$W = \frac{<\varphi|\hat{H}|\varphi>}{<\varphi|\varphi>} \tag{٤}$$

نظرية: لأي دالة اختيارية معيرة، φ، (مهما تكن هذه الدالة) فإن الطاقة المتوسطة المحسوبة لهذه الدالة تعطي قيمة أعلى من (أو تتساوى مع) طاقة المستوى الأرضي المميزة.

الإثبات: لإثبات هذه النظرية نفترض وجود نظام فيزيائي (بسيط أو معقد) لدينا، والمؤثر الهملتوني $\hat{H}$ الخاص به معروف، وله فئة لانهائية من مستويات الطاقة المميزة $\{E_i\}$ بحيث إن $E_1 < E_2 < \cdots < E_n < \cdots$ والدوال المميزة $\{\psi_i\}$ (المعايرة و المتعامدة) التابعة لهذه المستويات بحيث إن

$$<\psi_i|\psi_j> = \delta_{ij} \tag{٥}$$

وعليه فإن معادلة شرودنجر (التي لا تعتمد على الزمن) تحكمها المعادلة التالية:

$$\hat{H}|\psi_i> = E_i|\psi_i> \tag{٦}$$

والطاقة المميزة:

$$E_i = <\psi_i|\hat{H}|\psi_i> \tag{٧}$$

ويجب أن نتذكر هنا أننا لا نستطيع غالباً حساب القيم E_i لأننا لا نعرف الدوال المميزة $\{\psi_i\}$ والمرتبطة بالمؤثر الهملتوني $\hat{H}$، ولهذا سوف نفترض دالة φ مرتبطة

بالمؤثر الهملتوني $\hat{H}$ ولا يشترط لها أن تمثل دالة موجية معينة، عدا أنها تحقق شروط الدالة المميزة كونها أحادية القيمة ومستمرة ومعيرة وفق الشرط:

$$<\varphi|\varphi>=1 \tag{٨}$$

ومن مبدأ التغاير، الذي يشكل أساس طريقتنا التقريبية هنا، نعرف القيمة المتوقعة للطاقة بالتكامل:

$$W=<\varphi|\hat{H}|\varphi> \tag{٩}$$

وسوف نختار الدالة φ كمفكوك بالدوال المميزة $\{\psi_i\}$ بالصورة:

$$|\varphi>=\sum_i a_i|\psi_i> \tag{١٠}$$

حيث a_i ثوابت. وباستعمال المعادلة (1) نجد أن:

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\varphi\rangle &= \sum_{i,j}\langle\psi_j|a_j^* a_i|\psi_i\rangle=\sum_{i,j}a_j^* a_i\delta_{ij}=\sum_i|a_i|^2\\ &=1,\end{aligned} \tag{١١}$$

و

$$W=\langle\varphi|E_i|\varphi\rangle=\sum_i|a_i|^2 E_i$$

ونعلم أن طاقة المستوى الأرضي يعطي بالعلاقة:

$$E_1=\sum_i|a_i|^2 E_1 \tag{١٢}$$

ومنه نجد أن القيمة

$$W-E_1=\sum_i\underbrace{|a_i|^2}_{positive}\underbrace{(E_i-E_1)}_{E_i>E_1} \tag{١٣}$$

ماهي إلا كمية موجبة، ومن ثم $W\geq E_1$. وهذا يعني أن الدالة المقترحة تعطينا قيمة عليا للطاقة (بمعنى أنها أكبر من الطاقة المميزة). وتكون القيمة المتوقعة للطاقة W مساوية للطاقة المميزة E_1 في حالة كون جميع الثوابت a_i مساوية للصفر ماعدا a_1 وبمعنى آخر حينما يتحقق الشرط $\varphi=\psi_1$.

مثال: احسب طاقة أدنى مستوى لذرة الهيدروجين باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\varphi_{1s}(r)=Ne^{-ar}$ حيث a متغير اختياري و N ثابت المعيارية. مع ملاحظة أنه باستخدام الوحدات الذرية (انظر الملحق **A**) يكتب الهملتونيان بالصيغة التالية:

$$\hat{H}=-\frac{1}{2}\nabla_r^2-\frac{1}{r}$$

حيث $\nabla_r^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}$.

الحل: دعونا أولاً نحسب ثابت المعيارية N في الإحداثيات الكروية (r,θ,φ) باستخدام شرط المعيارية (مع ملاحظة أن $d\mathbf{r}=r^2\sin\theta d\theta d\varphi$):

$$\begin{aligned}<\varphi_{1s}|\varphi_{1s}> &=\int|\varphi_{1s}(r)|^2d\mathbf{r}\\ &=N^2\underbrace{\int_0^\infty r^2e^{-2ar}dr}_{\frac{1}{4a^2}}\underbrace{\int_0^\pi\sin\theta d\theta}_{2}\underbrace{\int_0^{2\pi}d\varphi}_{2\pi}\end{aligned}$$

وباستخدام التكامل القياسي ($\int_0^\infty r^2e^{-br}dr=\frac{2}{b^3}$). وبمساواة المعادلة السابقة بالواحد نجد أن:

$$4\pi|N|^2\frac{1}{4a^3}=1\qquad\Rightarrow\qquad N=\frac{a^{3/2}}{\sqrt{\pi}}$$

ولحساب قيمة التكامل $W=<\varphi_{1s}|\hat{H}|\varphi_{1s}>$ نعلم أن:

$$\begin{aligned}\hat{H}\varphi_{1s}&=-\frac{1}{2}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial\varphi_{1s}}{\partial r}\right]-\frac{\varphi_{1s}}{r}\\ &=-\frac{a^{3/2}}{2\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2(-ae^{-ar})\right]-\frac{\varphi_{1s}}{r}\\ &=\frac{a^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{a}{r^2}(2r-r^2a)-\frac{1}{r}\right]e^{-ar}\\ &=\frac{a^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{a-1}{r}-\frac{a^2}{2}\right]e^{-ar}\end{aligned}$$

ومنه نجد معادلة الطاقة (حيث إن التكامل على الزوايا يعطي 4π):

$$W = 4\pi\int_0^\infty \varphi_{1s}^* \hat{H} \varphi_{1s} r^2 dr = 4a^3 \int_0^\infty \left[\frac{a-1}{r} - \frac{a^2}{2}\right] e^{-2ar} r^2 dr$$
$$= 4a^3\left[(a-1)\frac{1!}{(2a)^2} - \frac{a^2}{2}\frac{2!}{(2a)^3}\right] = \frac{a^2}{2} - a$$

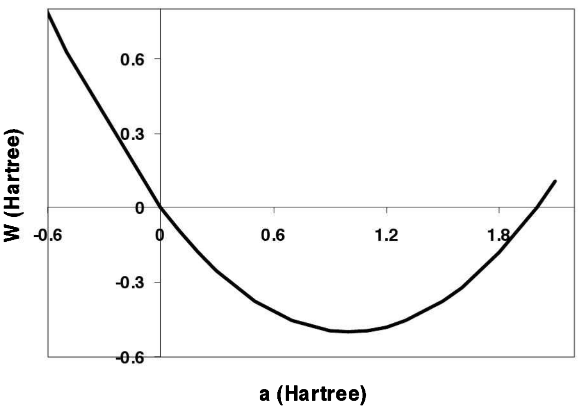
ومن ثم لحساب القيمة المثلى للمتغير a نستخدم التفاضل:

$$\frac{\partial W}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a}\left[\frac{a^2}{2} - a\right] = a - 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad a = 1$$

ولإيجاد طاقة أدنى مستوى نعوض بالقيمة $a = 1$ بمعادلة الطاقة:

$$E_1 = W_{\min} = \frac{a^2}{2} - a = \frac{1}{2} - 1 = -\frac{1}{2} \text{ Hartree}$$

نلاحظ هنا أن E_1 هي القيمة الحقيقية لهذا المستوى. السبب في ذلك يعود إلى أننا استخدمنا الدالة المميزة الحقيقية للمستوى الأرضي لذرة الهيدروجين في حساباتنا.



والآن لنتأكد من صحة الحسابات دعنا نرسم هذه الطاقة $W = \frac{a^2}{2} - a$ كدالة في المتغير a لنرى أين تقع القيمة الصغرى، التي هي القيمة المثلى (optimum value). من الواضح بالرسم المرافق أن القيمة $a = 1$ (بالوحدات الذرية) هي القيمة المثلى، التي تعطي أصغر قيمة للطاقة (كما أثبتنا رياضياً).

البرنامج التالي كُتب باستخدام البرنامج ماثيماتيكا، وذلك لحساب طاقة أدنى مستوى لذرة الهيدروجين باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\Psi 1 = Ne^{-a(1+r)}$. يمكن تنفيذ البرنامج للتأكد من الحسابات. وأيضاً بالإمكان تغيير شكل الدالة $\Psi 1$ لحساب قيم الطاقة المصاحبة لها.

```
Ψ1 = N e^(-a (1+r))
aa = Integrate[r^2 Ψ1^2, {r, 0, ∞}, Assumptions → a > 0]
Solve[ (∫_0^(2π) dϕ) * (∫_0^π Sin[θ] dθ) * (aa) == 1, N]
```

$$\left\{\left\{N\to-\frac{a^{3/2}e^{a}}{\sqrt{\pi}}\right\},\ \left\{N\to\frac{a^{3/2}e^{a}}{\sqrt{\pi}}\right\}\right\}$$

```
HΨ1 = -1/(2 r^2) ∂_r (r^2 ∂_r Ψ1) - Ψ1/r  // Simplify
W = Integrate[r^2 Ψ1 * HΨ1 , {r, 0, ∞}, Assumptions → a > 0] / aa
```

$$\frac{1}{2}(-2+a)\,a$$

```
select = Solve[∂_a W == 0, a]
```

{{a→1}}

```
b=a/.select[[1]]
```

1

```
W /. {a→ b}//N
```

-0.5

مثال: باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\varphi(x) = xe^{-ax}$ ، حيث a متغير اختياري، احسب طاقة أدنى مستوى لجسيم يتحرك في مجال جهد معرف كالتالي:

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ xV_o & x > 0 \end{cases}$$

حيث V_o هو ثابت اختياري له وحدة الطاقة على المسافة. وللتبسيط سوف نضع $V_o = 1$.

الحل: حيث إن الجهد يؤول إلى ما لا نهاية عندما $x < 0$ فإن الدالة المختارة تأخذ الشكل:

$$\varphi(x)=\begin{cases}0 & x<0\\ xe^{-ax} & x>0\end{cases}$$

وحيث إن هذه الدالة غير معيرة، لذلك نحسب:

$$\langle\varphi|\varphi\rangle=\int_0^\infty x^2e^{-2ax}dx=\frac{1}{4a^3};$$

ونعلم أن الهملتونيان لجسيم يتحرك في مجال الجهد $V(x)$ هو x $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+x$

ولذلك:

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle&=\langle\varphi|-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+x|\varphi\rangle=\int_0^\infty xe^{-ax}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+x\right\}xe^{-ax}dx\\&=\int_0^\infty xe^{-ax}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}ae^{-ax}(ax-2)+x^2e^{-ax}\right\}dx\\&=-\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^\infty a^2xe^{-2ax}(ax-2)dx+\int_0^\infty x^3e^{-2ax}dx=\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{4a}+\frac{3}{8a^4}\end{aligned}$$

من ثم:

$$W(a)=\frac{<\varphi|\hat{H}|\varphi>}{<\varphi|\varphi>}=\frac{\hbar^2a^2}{2m}+\frac{3}{2a}$$

وباستخدام العلاقة $\frac{\partial W(a)}{\partial a}=0$ نجد أن قيمة a المثلى هي $\left(\frac{3m}{2\hbar^2}\right)^{1/3}$ والطاقة المثالية هي:

$$W_{\min}=\frac{\hbar^2a^2}{2m}+\frac{3}{2a}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3m}{2\hbar^2}\right)^{2/3}+\frac{3}{2}\left(\frac{2\hbar^2}{3m}\right)^{1/3}=\frac{9}{4}\left(\frac{2\hbar^2}{3m}\right)^{1/3}=\frac{3}{2}\left(\frac{9\hbar^2}{4m}\right)^{1/3}$$

مثال: احسب طاقة أدنى مستوى للمتذبذب التوافقي الخطي باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية:

$$\varphi(x)=\begin{cases}\cos(ax) & -\frac{\pi}{2a}\le x\le\frac{\pi}{2a}\\ 0 & \text{elsewhere}\end{cases}$$

حيث a متغير اختياري والهملتونيان يعرف بالمعادلة $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$ ، حيث $k = m\omega^2$. ومنها ارسم الدالة الاختيارية، وقارنها بدالة المستوى الأرضي للمتذبذب التوافقي البسيط.

الحل: لحساب القيمة $W(a) = \frac{<\varphi|\hat{H}|\varphi>}{<\varphi|\varphi>}$ نبدأ أولاً بحساب المقام وهو:

$$\langle\varphi|\varphi\rangle = \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos^2(ax)dx = \left[\frac{x}{2} - \frac{1}{4a}\sin(2ax)\right]_{-\pi/2a}^{\pi/2a}$$
$$= \frac{\pi}{4a} - \frac{1}{4a}\sin(\pi) - \left(-\frac{\pi}{4a}\right) - \frac{1}{4a}\sin(-\pi)$$
$$= \frac{\pi}{4a} + \frac{\pi}{4a} = \frac{\pi}{2a}$$

والبسط يحسب كالتالي:

$$\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = \int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos(ax)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\right\}\cos(ax)dx$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos(ax)\underbrace{\frac{d^2}{dx^2}\cos(ax)}_{-\cos(ax)}dx + \frac{1}{2}k\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}x^2\cos^2(ax)dx$$
$$= \frac{\hbar^2 a^2}{2m}\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos^2(ax)dx + \underbrace{\frac{1}{2}k\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}x^2\cos^2(ax)dx}_{I_2}$$
$$= \frac{\hbar^2 a^2}{2m}\left(\frac{\pi}{2a}\right) + I_2$$

واجب منزلي: احسب القيمة I_2 وأثبت أن:

$$I_2 = \frac{1}{2}k\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}x^2\cos^2(ax)dx = \frac{k}{a^3}\left[\frac{\pi^3}{48} - \frac{\pi}{8}\right]$$

ومنه نجد:

$$\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle = \frac{\hbar^2 a^2}{2m}\left(\frac{\pi}{2a}\right) + \frac{k}{a^3}\left[\frac{\pi^3}{48} - \frac{\pi}{8}\right] = \frac{\pi\hbar^2 a}{4m} + \frac{\pi k}{8a^3}\left[\frac{\pi^2}{6} - 1\right]$$

ومن ثم:

$$W(a)=\frac{<\varphi|\hat{H}|\varphi>}{<\varphi|\varphi>}=\frac{\frac{\pi\hbar^2 a}{4m}+\frac{\pi k}{8a^3}\left[\frac{\pi^2}{6}-1\right]}{\frac{\pi}{2a}}$$
$$=\frac{\hbar^2 a^2}{2m}+\frac{k}{4a^2}\left[\frac{\pi^2}{6}-1\right]$$

وبالتفاضل نجد أن:

$$\frac{\partial W(a)}{\partial a}=\frac{\hbar^2 a}{m}-\frac{k}{2a^3}\left[\frac{\pi^2}{6}-1\right]$$

ومساواة القيمة السابقة بالصفر نجد أن قيمة a المثلى هي:

$$a=\left\{\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)\left[\frac{\pi^2}{12}-\frac{1}{2}\right]\right\}^{1/4}$$

والطاقة المقابلة لها هي:

$$W_{\min}=\frac{\hbar^2 a^2}{2m}+\frac{k}{a^2}\left[\frac{\pi^2}{24}-\frac{1}{4}\right]$$
$$=\frac{\hbar^2\left\{\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)\left[\frac{\pi^2}{12}-\frac{1}{2}\right]\right\}^{1/2}}{2m}+\frac{k\left[\frac{\pi^2}{24}-\frac{1}{4}\right]}{\left\{\left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)\left[\frac{\pi^2}{12}-\frac{1}{2}\right]\right\}^{1/2}}$$
$$=\frac{A}{2}\hbar\omega+\frac{B}{A}\hbar\omega$$

و

$$A=\left[\frac{\pi^2}{12}-\frac{1}{2}\right]^{1/2}=0.56786,\quad B=\left[\frac{\pi^2}{24}-\frac{1}{4}\right]=0.16123,$$

ومنها نحصل على الطاقة المثلى:

$$E_o=W_{\min}=\frac{0.56786}{2}\hbar\omega+\frac{0.16123}{0.56786}\hbar\omega=0.56786\hbar\omega$$
$$=1.1357\left(\frac{1}{2}\hbar\omega\right)$$

وهى ١٤٪ أكبر من القيمة الحقيقية.

ولرسم الدالة المفترضة $\varphi(x)$ في المدى المحدد بالقيم $\{-\pi/2,\pi/2\}$ ومقارنتها بالدالة الحقيقية:

$$\psi_{\text{o}}(x)=\left(\frac{b}{\pi}\right)^{1/4}e^{-bx^2/2},\quad b=\frac{m\omega}{\hbar}$$

يجب أن نعرف الدالة المفترضة والمعيرة بالشكل:

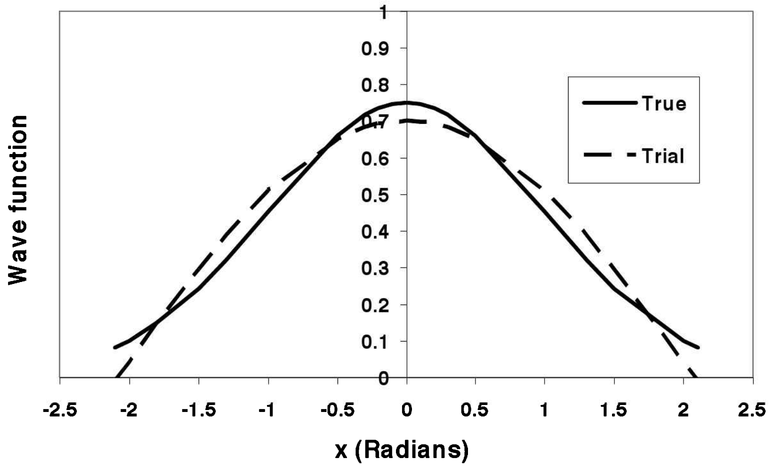
$$\varphi(x)=\begin{cases}N\cos(ax) & -\frac{\pi}{2a}\le x\le\frac{\pi}{2a}\\ 0 & \text{elsewhere}\end{cases}$$

حيث N هو ثابت المعيارية، ومن السهل حسابه (يترك كواجب منزلي)، وهو $N=\sqrt{\frac{2a}{\pi}}$ و a قد حسبت سابقاً وتعطي بالعلاقة:

$$a=\left\{\left(\frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}\right)\left[\frac{\pi^2}{12}-\frac{1}{2}\right]\right\}^{1/4}=\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2}\left[\frac{\pi^2}{12}-\frac{1}{2}\right]^{1/4}=0.7536\sqrt{b}$$

وللتبسيط بالرسم سوف نستخدم $b=1$.

الرسم التالي يوضح مدى الفرق بين الدالتين، الحقيقية والمفترضة، وخصوصاً في المنتصف حول $x=0$. المنحني ذو الخط المتصل يعبر عن الدالة الحقيقية $\psi_{\text{o}}(x)$ والمنحني المتقطع يعبر عن الدالة المفترضة $\varphi(x)$.



٢- نظرية التغاير الخطية

سوف نفترض هنا أن الدالة التجريبية المقترحة φ هي عبارة عن جمع خطي (Linear combination) لبعض الدوال الاختيارية ψ_i المحددة والمعروفة، والتي لا يشترط لها أن تكون معيرة أو متعامدة. ولسهولة الإيضاح سوف نستخدم دالة تجريبية بسيطة مثل:

$$\varphi(a_1, a_2) = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \tag{١٤}$$

حيث a_n متغيرات اختيارية. ولحساب التكامل $W = \dfrac{<\varphi | \hat{H} | \varphi>}{<\varphi | \varphi>}$ ، نجد أن:

$$\begin{aligned} <\varphi | \varphi> &= <a_1\psi_1 + a_2\psi_2 | a_1\psi_1 + a_2\psi_2> \\ &= a_1 a_1^* S_{11} + a_2 a_2^* S_{22} + a_1^* a_2 S_{12} + a_2^* a_1 S_{21}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} <\varphi | \hat{H} | \varphi> &= <a_1\psi_1 + a_2\psi_2 | \hat{H} | a_1\psi_1 + a_2\psi_2> \\ &= a_1 a_1^* H_{11} + a_2 a_2^* H_{22} + a_1^* a_2 H_{12} + a_2^* a_1 H_{21} \end{aligned}$$

حيث استخدمنا الرموز:

$$\begin{aligned} H_{ij} &= <\psi_i | \hat{H} | \psi_j> = H_{ji}; \\ S_{ij} &= <\psi_i | \psi_j> = S_{ji} \end{aligned}$$

والآن نستخدم المعادلة التي تحتوي W على الصورة:

$$\begin{aligned} & a_1 a_1^* H_{11} + a_2 a_2^* H_{22} + a_1^* a_2 H_{12} + a_2^* a_1 H_{21} \\ & = W\left(a_1 a_1^* S_{11} + a_2 a_2^* S_{22} + a_1^* a_2 S_{12} + a_2^* a_1 S_{21}\right) \end{aligned} \tag{١٥}$$

وللحصول على القيمة الدنيا للطاقة W نستخدم التفاضل $\dfrac{\partial W}{\partial a_2^*} = 0,\quad \dfrac{\partial W}{\partial a_1^*} = 0,$

فنحصل على المعادلتين الآتيتين:

$$\begin{aligned} \left(H_{11} - WS_{11}\right)a_1 + \left(H_{12} - WS_{12}\right)a_2 &= 0 \\ \left(H_{21} - WS_{21}\right)a_1 + \left(H_{22} - WS_{22}\right)a_2 &= 0 \end{aligned} \tag{١٦}$$

وهما زوج من المعادلات الجبرية الخطية في المتغيرات a_1 و a_2. وتبعاً لنظرية المعادلات الجبرية الخطية فإنه يوجد حل غير صفري، (بمعنى أنه غير الحل $a_1 = a_2 = 0$) إذا ساوينا محدد المعاملات بالصفر، وهو:

$$\begin{vmatrix} (H_{11}-WS_{11}) & (H_{12}-WS_{12}) \\ (H_{21}-WS_{21}) & (H_{22}-WS_{22}) \end{vmatrix} = 0 \qquad (١٧)$$

فإننا نحصل على معادلة من الدرجة الثانية في W. وهذا يعني أن الحل النهائي سوف يعطينا جذرين أو قيمتين للطاقة؛ وبناء على مبدأ التغاير فإننا سنختار الجذر الأدنى قيمة لتمثيل طاقة المستوى الأرضي للنظام، أو على الأقل الحد الأعلى لطاقة المستوى الأرضي. الجذر الثاني: للمعادلة يعطي الحد الأعلى لطاقة المستوى المثار الأول (وهو عموماً ليس بالدقة المطلوبة).

للحالة العامة والتي تتكون فيها الدالة تجريبية بالشكل العام:

$$\varphi(a_1, a_2, \cdots) = \sum_{n=1}^{N} a_n \psi_n \qquad (١٨)$$

ونتيجةً للشروط:

$$\frac{\partial W}{\partial a_i^*} = 0, \quad i = 1, 2, \cdots N$$

سنحصل على N من المعادلات الجبرية الخطية ومنها نحصل على المحدد العام

$$\begin{vmatrix} H_{11}-WS_{11} & H_{12}-WS_{12} & \cdots & H_{1N}-WS_{1N} \\ H_{21}-WS_{21} & H_{22}-WS_{22} & \cdots & H_{2N}-WS_{2N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{N1}-WS_{N1} & H_{N2}-WS_{N2} & \cdots & H_{NN}-WS_{NN} \end{vmatrix} = 0 \qquad (١٩)$$

وهذه المعادلة عبارة عن متعددة الحدود من الدرجة N في المتغير W. بحل المعادلة واختيار أدنى قيمة، لنسميها $W_{\min}$، لتعبر عن القيمة التقريبية لطاقة النظام الكمي في المستوى الأرضي. قيم الجذور المتبقية وعددها $N-1$ تعبر عن القيم التقريبية للمستويات $N-1$ المتبقية.

مثال: لجسيم يتحرك بداخل جهد أحادي الإحداثيات يعطي بالصورة:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < 1 \\ \infty & 0 > x > 1 \end{cases}$$

احسب طاقة أدنى مستوى باستخدام طريقة التغاير الخطية للدالة الاختيارية

$$\varphi(a_1,a_2,x)=a_1\psi_1+a_2\psi_2;$$
$$\psi_1=x(1-x),\quad \psi_2=x^2(1-x)^2$$

حيث a_i متغيرات اختيارية والشروط الحدودية $\varphi(a_1,a_2,0)=\varphi(a_1,a_2,1)=0$ محققة.

الحل: لهذا المثال نعلم أن المؤثر الهملتوني هو $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$ ومستويات الطاقة المميزة هي $E_n=n^2\pi^2\frac{\hbar^2}{2m}$ وللتبسيط سوف نستخدم $\frac{\hbar^2}{2m}=1$ وعليه فإن التكاملات تحسب كالتالي:

$$S_{11}=\int_0^1\psi_1^2dx=\int_0^1 x^2(1-2x+x^2)dx=1/30;$$
$$S_{22}=\int_0^1\psi_2^2dx=\int_0^1 x^4(1-2x+x^2)dx=1/630;$$
$$S_{12}=\int_0^1\psi_1\psi_2dx=\int_0^1 x^3(1-2x+x^2)dx=1/140;$$

$$H_{11}=\int_0^1\psi_1\hat{H}\psi_1dx=-\int_0^1\psi_1\frac{d^2\psi_1}{dx^2}dx=2\int_0^1 x(1-x)dx=1/3;$$

$$H_{22}=\int_0^1\psi_2\hat{H}\psi_2dx=-\int_0^1\psi_2\frac{d^2\psi_2}{dx^2}dx$$
$$=-2\int_0^1 x^2(1-8x^2+19x^4-18x^4+6x^5)dx=2/105;$$
$$H_{12}=\int_0^1\psi_1\hat{H}\psi_2dx=-\int_0^1\psi_1\frac{d^2\psi_2}{dx^2}dx$$
$$`=-2\int_0^1 x(1-7x+12x^2-6x^3)dx=1/15$$

وطاقة أدنى مستوى هي أصغر جذر للمحدد:

$$\begin{vmatrix}\left(\frac{1}{3}-\frac{W}{30}\right) & \left(\frac{1}{15}-\frac{W}{140}\right)\\ \left(\frac{1}{15}-\frac{W}{140}\right) & \left(\frac{2}{105}-\frac{W}{630}\right)\end{vmatrix}=0$$

حيث W يأتي من مفكوك المحدد بالمعادلة

$$W^2 - 112W + 1008 = 0$$

التي لها الجذور:

$$W_{\min} = 9.8698 \text{ and } 102.13$$

وهمـا متفقتـان للمسـتوى الأرضـي $n = 1$ بـالرغم مـن سـهولة الدالـة المفترضـة. ونجـد هنـا أن الاخـتلاف بـين الطاقـة المحـسوبة بواسـطة طريقـة التغـاير الخطيـة والقيمـة الحقيقيـة للمسـتوى الأول المثـار $n = 2$ كـبيرة (انظـر الجـدول التـالي للمقارنة).

n	$W_{\min}$	$W_{\text{exact}} = \pi^2 n^2$
١	٩,٨٦٩٨	٩,٨٦٩٦
٢	١٠٢,١٣	٣٩,٤٧٨٤

البرنـامج التـالي كتـب باسـتخدام البرنـامج ماثيماتيكـا لحـساب قـيم الطاقـة للمثـال الـسابق بواسـطة طريقـة التغـاير الخطيـة. يمكـن تنفيـذ البرنـامج للتأكد من الحسابات. وأيضاً بالإمكـان تغيير شـكل الـدوال $\Psi1$ و $\Psi2$ لحساب قيم الطاقة.

$\Psi 1 = x\,(1 - x)\;;\; \Psi 2 = x^2\,(1 - x)^2;$

$s11 = \int_0^1 \Psi 1^2\, dx$

$s22 = \int_0^1 \Psi 2^2\, dx$

$s12 = \int_0^1 \Psi 2\, \Psi 1\, dx$

s21=s12

$h11 = \int_0^1 \Psi 1 * (-\partial_{\{x,2\}} \Psi 1)\, dx$

$h12 = \int_0^1 \Psi 1 * (-\partial_{\{x,2\}} \Psi 2)\, dx$

h21=h12

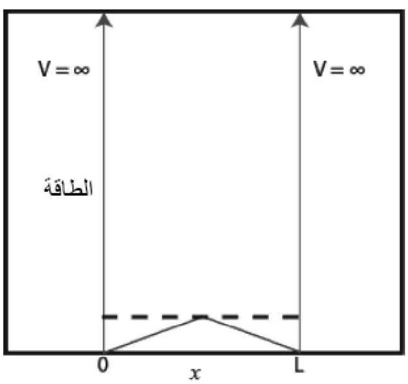
$h22 = \int_0^1 \Psi 2 * (-\partial_{\{x,2\}} \Psi 2)\, dx$

$AA = \begin{pmatrix} h11 - W\, s11 & h12 - W\, s12 \\ h21 - W\, s21 & h22 - W\, s22 \end{pmatrix}$

$\left\{\left\{\frac{1}{3} - \frac{W}{30}, \frac{1}{15} - \frac{W}{140}\right\}, \left\{\frac{1}{15} - \frac{W}{140}, \frac{2}{105} - \frac{W}{630}\right\}\right\}$

```
Solve[Det[AA]==0 ,W] //N
{{W→9.86975},{W→102.13}}
```

مثال: جسيم محصور في صندوق لا نهائي الجهد عرضه L يتحرك بداخل جهد أحادي الإحداثيات يعطي بالصورة:



$$V(x) = \begin{cases} Ax & 0 \le x \le \frac{L}{2} \\ A(L-x) & \frac{L}{2} \le x \le L \end{cases}$$

احسب طاقة ودوال أدنى مستويين باستخدام طريقة التغاير الخطية للدالة الاختيارية:

$$\varphi(a_1,a_2,x) = a_1\psi_1 + a_2\psi_2; \qquad \psi_i = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(i\frac{\pi x}{L}),$$

حيث a_i متغيرات اختيارية والشروط الحدودية $\varphi(a_1,a_2,0) = \varphi(a_1,a_2,L) = 0$ محققة.

الحل: استخدم الهملتونيان الذي يكتب على الصورة:

$$\hat{H}(x) = \begin{cases} \hat{H}_1(x) = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2} + Ax & 0 \le x \le \dfrac{L}{2} \\ \hat{H}_2(x) = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2} + A(L-x) & \dfrac{L}{2} \le x \le L \end{cases}$$

لحساب التكاملات الآتية:

$$S_{11} = \int_0^L \psi_1^2 dx = 1; \quad S_{22} = \int_0^L \psi_2^2 dx = 1; \quad S_{12} = S_{21} = \int_0^L \psi_1\psi_2 dx = 0;$$

$$H_{11} = \int_0^L \psi_1\hat{H}\psi_1 dx = \int_0^{L/2} \psi_1\hat{H}_1\psi_1 dx + \int_{L/2}^L \psi_1\hat{H}_2\psi_1 dx = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} + AL\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\pi^2}\right);$$

$$H_{22} = \int_0^L \psi_2\hat{H}\psi_2 dx = \int_0^{L/2} \psi_2\hat{H}_1\psi_2 dx + \int_{L/2}^L \psi_2\hat{H}_2\psi_2 dx = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} + \frac{AL}{4};$$

$$H_{12} = H_{21} = \int_0^L \psi_1\hat{H}\psi_2 dx = \int_0^{L/2} \psi_1\hat{H}_1\psi_2 dx + \int_{L/2}^L \psi_1\hat{H}_2\psi_2 dx = 0$$

ومنها أوجد معادلة المحدد العام:

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} + AL\left(\dfrac{1}{4} + \dfrac{1}{\pi^2}\right) - W & 0 \\ 0 & \dfrac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} + \dfrac{AL}{4} - W \end{vmatrix} = 0$$

و منها نجد أن:

$$E_1 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2} + AL\left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\pi^2}\right), \qquad E_2 = \frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2} + \frac{AL}{4}$$

وهما أقل طاقتين ويعتمدان على قيم الجهد المؤثر A . ومن قيم الطاقة المحسوبة يمكن حساب الدوال المميزة بالحصول على المعادلات العامة وهما:

$$a_1\left\{\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}+AL\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{\pi^2}\right)-W\right\}+a_2\times(0)=0$$
$$a_1\times(0)+a_2\left\{\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}+\frac{AL}{4}-W\right\}=0$$

ولحساب الدالة المميزة المناظرة للقيمة E_1 ، نعوض بالقيمة E_1 بالمعادلتين السابقتين فنجد أن جميع الحدود تؤول للصفر ماعدا الحد الأخير. ولتصبح المعادلة الأخيرة مساوية للصفر كالأولى فإنه يتوجب علينا وضع $a_2=0$. ولكن إذا وضعنا $a_2=0$ فما هو الحال بالنسبة إلى a_1؟ الحل هو أي قيمة ماعدا الصفر، وإذا أردنا دالة معيرة فيجب أن نختار $a_1=1$. وبالنسبة إلى القيمة الثانية E_2 نجد أن $a_1=0$ و $a_2=1$.
ومن ثم نحصل على الجدول التالي:

الدالة المميزة	القيمة المميزة
$\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{\pi x}{L})$	$E_1=\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}+AL\left(\frac{1}{4}+\frac{1}{\pi^2}\right)$
$\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{2\pi x}{L})$	$E_2=\frac{2\pi^2\hbar^2}{mL^2}+\frac{AL}{4}$

ولنا ملاحظة مهمة هنا وهي أن التغيير في الجهد (وهو متماثل بالنسبة إلى النقطة $x=\frac{L}{2}$) بهذا المثال لم يخلط بين المستويين لأنهما غير متماثلين (الدالة ψ_1 دالة زوجية و الدالة ψ_2 دالة فردية) بالنسبة لمحور التماثل الذي يمر بالنقطة $x=\frac{L}{2}$.

٢- تمارين عامة

١- لجسيم في بئر جهد لانهائي مربع، ذي بعد واحد وسعة L ، وضح لماذا لا تصلح الدالة $\psi(x)=\sqrt{\frac{3}{L^3}}x$ لحساب طاقة المستوى الأرضي بطريقة التغاير.

٢- باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\psi_a=x^a(1-x)^a$ حيث a متغير اختياري احسب طاقة أدنى مستوى لجسيم في بئر جهد لانهائي مربع، ذي بعد واحد وسعة 1.

أ- أثبت أن $W=\frac{<\psi_a|\hat{H}|\psi_a>}{<\psi_a|\psi_a>}=\frac{2a(4a+1)}{2a-1}$

ب- أثبت أن $a = 1.11237$

ومنها أثبت أن $W_{\min} = 9.90$

٣- باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\psi_{1s}(r) = \sqrt{\dfrac{y^5}{3\pi}}\, re^{-yr}$ حيث y متغير اختياري احسب طاقة أدنى مستوى لذرة الهيدروجين.

أ- أثبت أن $<\psi_{1s} | \hat{H} | \psi_{1s}> = \dfrac{4}{3}\left\{\dfrac{y^2}{8} - \dfrac{3}{8}y\right\}$

ب- أثبت أن $y = \dfrac{3}{2}$

ج- أثبت أن $W_{\min} = -0.375\,\mathrm{H}$

٤- باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\psi_{1s}(r) = Ce^{-a(1+r)}$ حيث a متغير اختياري احسب طاقة أدنى مستوى لذرة الهيدروجين.

أ- أثبت أن $C = \dfrac{a^{3/2}e^{a}}{\sqrt{\pi}}$

ب- أثبت أن $<\psi_{1s} | \hat{H} | \psi_{1s}> = a + \dfrac{a^2}{2}$

ج- احسب القيمة المثالية للمتغير a ومنه أثبت أن $W_{\min} = -0.5\,\mathrm{H}$

٤- باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\psi_{1s}(r) = Ce^{-ar^2}$ حيث a متغير اختياري احسب طاقة أدنى مستوى لذرة الهيدروجين.

أ- أثبت أن $C = \left(\dfrac{2a}{\pi}\right)^{3/4}$

ب- أثبت أن $<\psi_{1s} | \hat{H} | \psi_{1s}> = \dfrac{3a}{2} - 2\left(\dfrac{2a}{\pi}\right)^{1/2}$

ج- احسب القيمة المثالية للمتغير a ومنه أثبت أن $W \geq E_1$

٥- لحساب طاقة أدنى مستوى للمتذبذب التوافقي الخطي استخدم طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\psi(x) = Ce^{-ax^2}$ حيث a متغير اختياري والهملتونيان $\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2} + \dfrac{1}{2}kx^2$.

أ- أثبت أن $C = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{1/4}$

ب- أثبت أن $W = \frac{a\hbar^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{8a}$ ومنه أثبت أن القيمة المثالية $a = \frac{m\omega}{2\hbar}$.

ج- أثبت أن طاقة أدنى مستوى للمتذبذب التوافقي هي $E_0 = W_{\min} = \frac{\hbar\omega}{2}$.

٦- لحساب طاقة أدنى مستوى للمتذبذب التوافقي الخطي استخدم طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\psi(x,a) = c\frac{1}{x^2 + a^2}$ حيث a متغير اختياري و

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2$$

أ- أثبت أن $C = \left(\frac{2a^3}{\pi}\right)^{1/2}$

ب- أثبت أن $W = \frac{\hbar^2}{4ma^2} + \frac{m\omega^2 a^2}{2}$ ومنه أثبت أن القيمة المثالية $a = \sqrt{\frac{\hbar}{\sqrt{2}m\omega}}$.

ج- أثبت أن طاقة أدنى مستوى للمتذبذب التوافقي هي $E_o = W_{\min} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} > \frac{\hbar\omega}{2}$

ومن ثم نسبة الخطأ $\frac{\hbar\omega/\sqrt{2} - \hbar\omega/2}{\hbar\omega/2} = \sqrt{2} - 1 \approx 0.41 = 41\%$ وهى نسبة كبيرة.

٧- لجسيم يتحرك في صندوق أحادي البعد وبوجود دالة الجهد دلتا بالصورة:

$$V(x) = -V_o\delta(x)$$

حيث V_o ثابت وله وحدات الطاقة. باستخدام الدالة الاختيارية:

$$\psi(x) = A\,e^{-\lambda x^2}$$

حيث λ متغير اختياري، تحقق من القيم التالية:

i- $\frac{d\psi}{dx} = -2\lambda x\psi$

ii- $\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\left(2\lambda - 4x^2\lambda^2\right)\psi$

iii- $A^2\sqrt{\dfrac{\pi}{2\lambda}} = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \left(\dfrac{2}{\pi}\right)^{1/4} \lambda^{1/4}$

iv- $\langle K.E.\rangle = A^2 \langle\psi| - \dfrac{1}{2}\dfrac{d^2}{dx^2}|\psi\rangle = \lambda / 2$

v- $P.E. = A^2 \langle\psi|V(x)|\psi\rangle = -\left(\dfrac{2\lambda}{\pi}\right)^{1/2} V_o$

vi- $\lambda. = -\dfrac{2V_0^2}{\pi}$

vii- $\dfrac{K.E.}{P.E.} = -\dfrac{1}{2}$

٨- - لجسيم يتحرك في صندوق أحادي البعد وبوجود دالة الجهد دلتا بالصورة:

$$V = -V_0 e^{-\alpha x^2}$$

حيث V_o ثابت وله وحدات الطاقة. باستخدام الدالة الاختيارية:

$$\psi(x) = Ne^{-\lambda x^2}$$

حيث λ متغير اختياري، تحقق من القيم التالية:

viii- $T\psi = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi = \dfrac{\hbar^2}{2m} e^{-\lambda x^2} \lambda(1 - 2x^2\lambda)$

ix- $\langle\psi|\psi\rangle = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\lambda x^2} dx = N^2 \sqrt{\dfrac{\pi}{2\lambda}} = 1 \qquad \Rightarrow \qquad N = \left(\dfrac{2\lambda}{\pi}\right)^{1/4}$

x- $\langle\psi|T|\psi\rangle = -\dfrac{\hbar^2}{2m} N^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\lambda x^2} \lambda(1 - 2x^2\lambda) dx = \dfrac{\hbar^2}{2m}\lambda$

xi- $\langle\psi|V|\psi\rangle = -N^2 \int_{-\infty}^{\infty} V_0 e^{-\alpha x^2} e^{-2\lambda x^2} dx = -V_0 \sqrt{\dfrac{2\lambda}{2\lambda + \alpha}}$

xii- $W = \langle\psi|T|\psi\rangle + \langle\psi|V|\psi\rangle = \dfrac{\hbar^2}{2m}\lambda - V_0\sqrt{\dfrac{2\lambda}{2\lambda + \alpha}},$

xiii- Using $\hbar = V_o = \alpha = 1$, then the condition

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda} = 0, \qquad \text{gives} \quad \lambda_1 = 0.374, \quad \lambda_2 = -1.109$$

و

$$W(\lambda) = -1.903$$

٩- لجسيم يتحرك بداخل جهد أحادي الإحداثيات يعطي بالصورة:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < 1 \\ \infty & 0 > x > 1 \end{cases}$$

احسب طاقة أدنى مستوى باستخدام طريقة التغاير الخطية للدالة الاختيارية

$$\varphi(a_1, a_2, x) = a_1\psi_1 + a_2\psi_2;$$
$$\psi_1 = x(1-x), \quad \psi_2 = x^2(1-x)$$

حيث a_i متغيرات اختيارية والشروط الحدودية $\varphi(a_1, a_2, 0) = \varphi(a_1, a_2, 1) = 0$ محققة.

للمساعدة: احسب التكاملات الآتية:

$$S_{11} = \int_0^1 \psi_1^2 dx = \int_0^1 x^2(1-2x+x^2)dx = 1/30;$$
$$S_{22} = \int_0^1 \psi_2^2 dx = \int_0^1 x^4(1-2x+x^2)dx = 1/105;$$
$$S_{12} = \int_0^1 \psi_1\psi_2 dx = \int_0^1 x^3(1-2x+x^2)dx = 1/60;$$

$$H_{11} = \int_0^1 \psi_1 \hat{H} \psi_1 dx = -\int_0^1 \psi_1 \frac{d^2\psi_1}{dx^2} dx = 2\int_0^1 (x-x^2)dx = 1/3;$$
$$H_{22} = \int_0^1 \psi_2 \hat{H} \psi_2 dx = -\int_0^1 \psi_2 \frac{d^2\psi_2}{dx^2} dx = -\int_0^1 x^2(2-8x+6x^2)dx = 2/15;$$
$$H_{12} = \int_0^1 \psi_1 \hat{H} \psi_2 dx = -\int_0^1 \psi_1 \frac{d^2\psi_2}{dx^2} dx = -\int_0^1 x(2-8x+6x^2)dx = 1/6$$

ومنها أوجد:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{1}{3} - \frac{W}{30}\right) & \left(\frac{1}{6} - \frac{W}{60}\right) \\ \left(\frac{1}{6} - \frac{W}{60}\right) & \left(\frac{1}{15} - \frac{W}{105}\right) \end{vmatrix} = 0$$

واحسب منها جذور المعادلة: $W^2 - 52W + 420 = 0$

٨- جسيم محصور في صندوق لانهائي الجهد عرضه L يتحرك بداخل جهد أحادي الإحداثيات يعطي بالصورة:

$$V(x) = \begin{cases} Ax & 0 \le x \le \dfrac{L}{2} \\ A(L-x) & \dfrac{L}{2} \le x \le L \end{cases}$$

احسب طاقة ودوال أدنى مستويين باستخدام طريقة التغاير الخطية للدالة الاختيارية

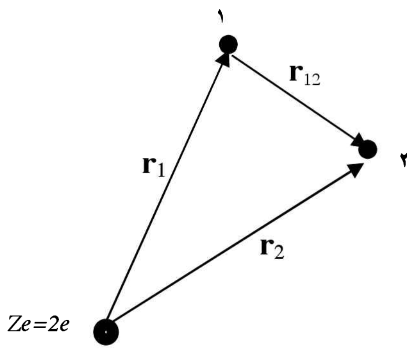
$$\varphi(a_1, a_2, x) = a_1\psi_1 + a_2\psi_3; \qquad \psi_i = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin(i\frac{\pi x}{L}),$$

حيث a_i متغيرات اختيارية والشروط الحدودية $\varphi(a_1, a_2, 0) = \varphi(a_1, a_2, L) = 0$ محققة.

ملحق (13.A)

ذرة الهيليوم باستخدام طريقة التغاير

المثال التالي ما هو إلا تطبيق مباشر لنظرية التغاير العامة لحساب طاقة أدنى مستوى لذرة الهيليوم (He). وتتكون ذرة الهيليوم من إلكترونين (١و٢) مرتبطين بنواة شحنتها $Ze = 2e$ ، انظر الرسم المرافق.



سوف نستخدم هنا الدالة الاختيارية:

$$\psi_{1s}(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$$

حيث:

$$\psi_{1s}(r_i) = \sqrt{\frac{a^3}{\pi}}\, e^{-a r_i}$$

هي الدالة المميزة لإلكترون ذرة الهيدروجين بالمستوى الأرضي و a متغير اختياري سوف تحسب قيمته باستخدام نظرية التغاير. الهملتونيان لهذه الذرة، باستخدام الوحدات الذرية (انظر الملحق ١) واعتبار أن النواة ساكنة، يأخذ الصورة:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \qquad \textbf{(A.1)}$$

ولحل هذة المسألة فمن المناسب أن نضع الهملتونيان بالصورة:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{a}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{a}{r_2} + \frac{(a-2)}{r_1} + \frac{(a-2)}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \qquad \textbf{(A.2)}$$

وباستخدام معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين (بالوحدات الذرية) بالصورة:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{a}{r_i}\right)\psi(r_i) = -\frac{a^2}{2}\psi(r_i) \qquad \textbf{(A.3)}$$

نجد أن:

$$W(a) = \frac{a^6}{\pi^2}\iint e^{-a(r_1+r_2)}\left[-\frac{a^2}{2} - \frac{a^2}{2} + \frac{(a-2)}{r_1} + \frac{(a-2)}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right] e^{-a(r_1+r_2)} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2$$

$$W(a) = -a^2 + \frac{2a^6(a-2)}{\pi}\int \frac{e^{-2ar}}{r}dr + \frac{a^6}{\pi^2}\int\int \frac{e^{-2a(r_1+r_2)}}{r_{12}}dr_1 dr_2$$
$$= -a^2 + 2a(a-2) + \frac{5a}{8} = a^2 - \frac{27}{8}a$$

وقد استخدمنا التكاملات القياسية بالملحق **B**. ولإيجاد القيم المثلى للمتغير Z نستخدم العلاقة $\frac{\partial W(a)}{\partial a} = 0$ فنجد أن $a = \frac{27}{16} \equiv Z - \frac{5}{16}$ و طاقة أدنى مستوى:

$$E_1 = W_{\min} = a^2 - \frac{27}{8}a = \left(\frac{27}{16}\right)^2 - \left(\frac{27}{8}\right)\left(\frac{27}{16}\right) = -\left(\frac{27}{16}\right)^2$$
$$= -2.8477 \text{ H} = -77.45 \text{ eV}$$

وهي قيمةً مقبولة (٢٪ فرق) مقارنةً بالقيمة العملية $-2.905 \text{ H} = -78.98 \text{ eV}$.

وعملياً نستطيع أن نقارن النتائج المقربة مع جهد التأين الأول (IP) ، وهي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من المدار $1s$ إلى خارج الذرة، لإتمام التفاعل:

$$\text{He} \rightarrow \text{He}^+ + e^-$$

حيث عرفنا:

$$(\text{IP})_{\text{He}} \rightarrow E_{\text{He}^+} - E_{\text{He}}$$

وتحسب من العلاقة:

$$(\text{IP})_{\text{He}} = (Z - \tfrac{5}{16}) - \tfrac{1}{2}Z^2 \quad \text{eV}$$

ونحن نعلم تماماً أن

$$E_{\text{He}^+} = -2.0 \text{ H} = -54.4 \text{ eV}$$

لذا فإن القيمة النظرية تعطينا

$$(\text{IP})_{\text{He}} = -2.0 \text{ H} + 2.905 \text{ H} = 0.905 \text{ H} = 23.05 \text{ eV}$$

وهي أصغر من القيمة العملية ($0.904 \text{ H} = 24.6 \text{ eV}$) بحوالي ٦٪.

ونلاحظ هنا ما يلي:

أ- إن طريقة التغاير أعطت قيمة قريبة من القيمة العملية بالرغم من الصيغة المبسطة للدالة المقترحة. باستعمالنا دالة أكثر تعقيداً نستطيع الحصول على

قيمة قريبةٍ جداً من القيمة العملية (انظر الجدول التالي، وذلك باستخدام الرموز $t = r_1 - r_2$ ، $u = r_1 + r_2$). الطاقة والخطأ لهم الوحدات هارتري

الخطأ	المستوى الأرضي	الدالة المقترحة
0.1537	−2.7500	e^{-2u}
0.0560	−2.8477	$e^{-au}, \quad a = 27/16$
0.0283	−2.8754	$e^{-au}\cosh(ct), \quad a = 1.67, c = 0.48$
0.0269	−2.8768	$e^{-au}(1+ct^2), \quad a = 1.69, c = 0.142$

ب- القيمة $a < 2$ تفسر بأنها الشحنة المؤثرة (Effective charge) للنواة. وذلك ناتج من أن كل إلكترون يحجب النواة، بحيث إن الإلكترون الثاني يتأثر بشحنة من النواة مقدارها أقل من القيمة ٢.

ج- يوجد قيم عملية لجهد التأين الأول (IP) لبعض الذرات التي نزعت منها جميع الإلكترونات ماعدا إلكترونين يتواجدان بالمستوي $1s$ ، وهي كالتالي:

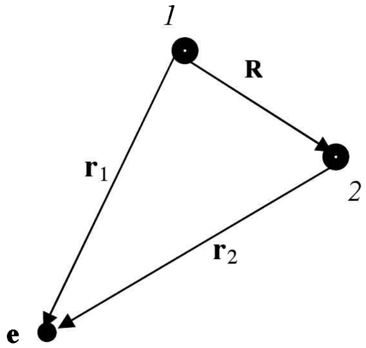
النسبة المئوية للخطأ %	القيمة العملية (eV)	القيمة النظرية (eV)	الذرة	العدد الذري Z
5.31	24.5	23.2	He	2
1.98	75.6	74.1	Li^{+}	3
0.91	153.6	152.2	Be^{++}	4
0.76	393	390	C^{4+}	6
0.14	738	737	O^{6+}	8

من الجدول نلاحظ أن النسبة المئوية، التي عبرنا عنها (بالفرق بين القيمة العملية والقيمة النظرية مقسمةً على القيمة العملية) ضرب ١٠٠، تقل مع زيادة العدد الذري Z.

ملحق (13.B)

أيون جزيء الهيدروجين H_2^+

المثال التالي ماهو إلا تطبيق مباشر لنظرية التغاير الخطية لأيون جزيء الهيدروجين (H_2^+) الذي يتكون من بروتونين (١و٢) متماسكين بإلكترون وحيد e. انظر الرسم المرافق.



مثال : ناقش (بدون حساب التكاملات) طاقة أدنى مستويين ودالتهما لأيون جزيء الهيدروجين باستخدام طريقة التغاير الخطية باستخدام الدالة الاختيارية

$$\varphi = a_1\psi_1 + c_2\psi_2 ;$$
$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_1}, \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_2} \tag{B.1}$$

حيث a_i متغيرات اختيارية. ترمز ψ_i للدالة المميزة لحالة أدنى طاقة لإلكترون مترابط مع بروتون i.

الحل: لأيون جزيء الهيدروجين نعرف الهملتونيان التقريبي (حيث تم إهمال الجزء الخاص بحركة النواة)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \tag{B.2}$$

و التكاملات

$$H_{ij} = <\psi_i | \hat{H} | \psi_j> = H_{ji};$$
$$S_{ij} = <\psi_i | \psi_j> = S_{ji}$$

ومنه نحصل على المحدد

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - W) & (H_{12} - WS) \\ (H_{21} - WS) & (H_{22} - W) \end{vmatrix} = 0 \tag{B.3}$$

ومنه نجد أن

$$H_{11} - W = \pm (H_{12} - WS) \tag{B.4}$$

ومنه نحصل على جذرين يعبران عن طاقة أدنى مستويين ودالاتهما وهما

$$W_+ = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S}$$
$$W_- = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S} \qquad \textbf{(B.5)}$$

ولحساب الدالتين المرتبطتين بهما نستخدم المعادلة

$$a_1(H_{11}-W)+a_2(H_{11}-SW)=0 \qquad \textbf{(B.6)}$$

وباستخدام الجذر $W_+ = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S}$ نجد أن $a_1 = a_2$ و $\varphi_+ = a_1(\psi_1+\psi_2)$ ،

وباستخدام الجذر $W_- = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S}$ نجد أن $a_1 = -a_2$ و $\varphi_- = a_1(\psi_1-\psi_2)$.

واجب منزلي: باستخدام خاصية التعامد $<\varphi_+|\varphi_+> = 1$ أثبت أن $a_1 = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$.

وباستخدام $<\varphi_-|\varphi_-> = 1$ أثبت أن $a_2 = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$ ولهذا تأخذ مستويات الطاقة والدوال المرتبطة بها الشكل:

$$W_+ = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S}, \quad \varphi_+ = \frac{\psi_1+\psi_2}{\sqrt{2+2S}}$$
$$W_- = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S}, \quad \varphi_- = \frac{\psi_1-\psi_2}{\sqrt{2-2S}} \qquad \textbf{(B.7)}$$