الباب الثامن

الطرق التقريبية

Approximate Methods

- مقدمة
- نظرية الاضطراب - الحالات غير المتطابقة
- نظرية التعديل
- تمارين

٨-١ مقدمة Introduction

قدمنا في الباب السابع معالجة متكاملة للتركيب الإلكتروني لذرة الهيدروجين. اشتملت هذه المعالجة على الحل الكامل والدقيق لمعادلة شرودنجر لحركة جسيم واحد (الإلكترون) وأمكننا استخلاص الطاقات والحالات المقيدة لهذا الإلكترون. وللأسف الشديد، فإن مثل هذا النجاح لا يمكن تحقيقه بسهولة لأي ذرة أخرى غير ذرة الهيدروجين. فوجود أكثر من إلكترون حول النواة يسبب ظهور قوى جديدة هي قوى التنافر بين الإلكترونات بعضها مع بعض، والتي ينتج عنها طاقة وضع تتناسب مع ($1/r_{ij}$) حيث (r_{ij}) هي المسافة بين الإلكترونين (i و j) (المعالجة الكاملة للذرات عديدة الإلكترونات سوف تقدم تفصيليًا في الباب التاسع). ويعتمد المقدار (r_{ij}) على ستة متغيرات هي إحداثيات (x, y, z) لكل إلكترون. والحل الكامل للمعادلات التفاضلية لهذا العدد من المتغيرات يصبح مستحيلاً، وخاصة إذا لم نتمكن من فصل المتغيرات كما هو الحال في الذرات عديدة الإلكترونات.

وقد يبدو ذلك للوهلة الأولى محبطًا للآمال، وخاصة أن الكيميائيين يتطلعون إلى تطبيق نظرية الكم ليس فقط على الذرات، وإنما على الجزيئات، وخاصة الكبيرة منها. ولكن لحسن الحظ، فإن العلماء استنبطوا طرقًا تقريبية يمكن استخدامها لحل معادلة شرودنجر لأي درجة مطلوبة من الدقة. وسوف نقدم في هذا الفصل أهم وسيلتين من هذه الوسائل، وهما طريقة الاضطراب (perturbation method) وطريقة التعديل (variation method) وتقدم هاتان الطريقتان آلية متكاملة وفعاله لحل معادلة شرودنجر لأكثر النظم تعقيدًا.

٨-٢ طريقة الاضطراب - الحالات غير المنقسمة
Perturbation Method - Non-Degenerate States

افترض وجود نظام A أمكننا كتابة معادلة شرودنجر الخاصة به وحلها حلاً كاملاً دقيقًا. وافترض أيضا وجود نظام آخر B مشابه من الناحية الفيزيائية للنظام الأول A ولكننا غير قادرين على إيجاد حل لمعادلة شرودنجر الخاصة به. فإذا استطعنا أن نتخيل أن النظام A يمكن أن يتحول إلى النظام B بتطبيق مقدار صغير ومستمر من الاضطراب، فإنه يبدو من المقبول أن نتخيل أن الدوال الموجية للنظام B يمكن اشتقاقها من الدوال الموجية للنظام A بإدخال ما يدل رياضيًا على مقدار الاضطراب المطلوب. إن البناء الرياضي لهذا المفهوم الفيزيائي الخلاب هو ما يعرف بنظرية الاضطراب. وفي البداية سنفترض أن النظام A (يعرف بالنظام غير المضطرب) ليس به أي انقسامات (degeneracies) ويعني هذا أن هناك تقابلاً بنسبة ١:١ بين حالات النظام A وحالات النظام B، وحيث وضعت هذه الفرضية لتبسيط التقديم الرياضي للنظرية.

والآن افترض أن معادلة شرودنجر للنظام A هي:

$$\hat{H}^{o}\Psi_{k}^{o} = E_{k}^{o}\Psi_{k}^{o} \qquad (٨-١)$$

وعلى ذلك، فإننا يمكن أن نشتق المؤثر الكمي للطاقة للنظام B في صورة:

$$\hat{H} = \hat{H}^{o} + \hat{V} \qquad (٨-١)$$

حيث $\hat{V}$ هو مؤثر الاضطراب، ويمكن تخيله على أنه حد إضافي صغير يغير أو يحور النظام من A إلى B. وفي المعادلة (٨-٢) فإن كلاً من $\hat{H}$ و $\hat{V}$ هما مؤثرين كميين هيرمشيين (Hermitian) وغير معتمدين على الزمن (time-independent) ولنرمز للدوال الذاتية والقيمة الذاتية للمؤثر $\hat{H}$ (المعادلة ٨-٢) بالرمزين (Ψ_k و E_k) على الترتيب. والآن ولأسباب رياضية فقط، فإننا سنفترض أن الاضطراب V يمكن كتابته في صورة سلسلة في معامل حقيقي هو λ أي أن

$$V = \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^{2}\hat{H}^{(2)} + ... \qquad (٨-٣)$$

ومعامل الاضطراب λ يجب اختياره بحيث أنه عند النهايات أي عند $(\lambda = 0)$ فإن $(V = 0)$ أو $(\hat{H} = \hat{H}^o)$. ومن الناحية العملية، فإن المعادلة (٨-٣) تختزل دائما إلى الحد الأول فقط، أي أن (٨-٣) تصبح:

$$V = \lambda \hat{H}^{(1)} \qquad (٨-٤)$$

ويمكننا أن نتخيل λ على أنها مفتاح للتحكم في مقدار الاضطراب المطلوب. غلق المفتاح $(\lambda = 0)$ يعني النظام غير المضطرب A. وفتح المفتاح $(\lambda \neq 0)$ يعني تغير في النظام A يتحدد مقداره على أساس قيمة λ.

وحيث إنه من المفترض أن يكون مقدار الاضطراب قليلاً، فإنه يمكننا كتابة الدوال الذاتية والقيم الذاتية للمؤثر الكمي $\hat{H}$ (النظام المضطرب B) على الصورة:

$$E = E^o + \Delta E \quad ; \quad \Psi = \Psi^o + \Delta\Psi \qquad (٨-٥)$$

بفرض أن $\Delta\Psi$ و ΔE مقدارين صغيرين جدًا، وبذلك فإن معادلة شرودنجر للنظام B: $\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi$ تصبح على الشكل:

$$(\hat{H}^o + \lambda H^1)\,(\Psi^o + \Delta\Psi) = (E^o + \Delta E)\,(\Psi^o + \Delta\Psi) \qquad (٨-٦)$$

$$\hat{H}^o\,\Psi^o + \lambda H^1\Psi^o + \hat{H}^o\,\Delta\Psi + \lambda H^1\,\Delta\Psi = E^o\,\Psi^o + E^o\,\Delta\Psi + \Delta E\Psi^o + \Delta E\Delta\Psi \qquad (٨-٧)$$

في هذه المعادلة الأخيرة فإن الحد الأول من كل طرف يلغى (راجع المعادلة (٨-١)) ويمكننا إهمال الحد الأخير في كل طرف أيضًا، حيث إنه حاصل ضرب مقادير متناهية في الصغر. وبذلك فإن (٨-٧) تصبح:

$$\lambda H^1\Psi^o + \hat{H}^o\,\Delta\Psi = E^o\Delta\Psi + \Delta E\Psi^o \qquad (٨-٨)$$

تحتوي هذه المعادلة الأخيرة على مجهولين هما ΔE و $\Delta\Psi$. لاحظ أيضًا أن جميع حدود هذه المعادلة لها نفس الدرجة، أي حاصل ضرب مقدار صغير في حد من حدود النظام غير المضطرب. ولذلك نطلق على هذه العملية تصحيحًا من الدرجة الأولى (first order correction). أما الحدان اللذان أهملناهما فهما يمثلان اضطراب من

الدرجة الثانية وهكذا. والآن فلنضرب المعادلة (٨ – ٨) من اليسار بالدالة (Ψ^{0^*}) ثم نكامل على كل الفراغ. فإننا نحصل على

$$\left\langle \Psi^{o^*} \middle| \hat{H}^o - E^o \middle| \Delta\Psi \right\rangle + \left\langle \Psi^{o^*} \middle| \lambda\hat{H}^1 \middle| \Psi^o \right\rangle = \Delta E \left\langle \Psi^{o^*} \middle| \Psi^o \right\rangle \qquad (٨-٩)$$

والتكامل في الطرف الأيمن من هذه المعادلة يساوي الوحدة، حيث إن Ψ^o هي دوال مطبعة. والأهم من ذلك هو الحد الأول من الطرف الأيسر، والذي يساوي الصفر* وعلى ذلك فإن (٨-٩) تصبح:

$$\Delta E = \left\langle \Psi^{o^*} \middle| \lambda\hat{H}^1 \middle| \Psi^o \right\rangle \qquad (٨-١٠)$$

وبذلك تصبح الطاقة الكلية للنظام المضطرب

$$E = E^o + \left\langle \Psi^{o^*} \middle| \lambda\hat{H}^1 \middle| \Psi^o \right\rangle \qquad (٨-١١)$$

ويتطلب إيجاد التصحيح من الدرجة الأولى $\Delta\Psi$ للدالة الموجية للنظام B معاملة رياضية كاملة خارج نطاق المناقشة الحالية. وكل ما سوف نستخدمه في بقية أبواب هذا الكتاب هو المعادلة (٨-١١). ويمكن الاطلاع على الاشتقاق الرياضي الكامل لنظرية الاضطراب في المراجع ١-٣ من القائمة الموجودة في نهاية هذا الكتاب.

مثال ٨-١

احسب التصحيح من الدرجة الأولى (first order correction) لطاقة جسيم يتحرك في صندوق ذي بعد واحد. إذا كانت قاعدة الصندوق مائلة كما هو مبين بالرسم.

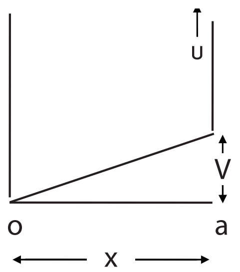
الحل

بالنسبة للنظام غير المضطرب فإن الهملتونين هو

$$\hat{H}^o = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

* تذكر أن ($\hat{H}^o E^o$) هو مؤثر هيرميشيان وبالتالي فان $\left\langle \Psi^{o^*} \middle| \hat{H}^o - E^o \middle| \Delta\Psi \right\rangle = \int \left\{ \left(\hat{H}^o - E^o\right) \Psi^{o^*} \right\} \Delta\Psi d\tau$
ولكن الطرف الأيمن مساوي للصفر بتطبيق معادلة (٨-١).

ودوال الحالة تعطى بالتعبير العام:



$$\Psi^{o}=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$$

وفي حالتنا هذه فإن مقدار الاضطراب هو:

$$\hat{H}'=\frac{V}{a}x$$

وعلى ذلك وحيث إن التصحيح من الدرجة الأولى يعطي بالتعبير

$$\Delta E=\left\langle \Psi^{o*}\middle|\hat{H}'\middle|\Psi\right\rangle$$

$$\Delta E=\left\langle \Psi^{o*}\middle|\frac{x}{a}V\middle|\Psi\right\rangle$$

فإن

$$=\frac{2V}{a^2}\int_0^a x\sin^2\frac{n\pi x}{a}dx=\frac{2V}{a^2}\ .\ \frac{a^2}{4}=\frac{V}{2}$$

وعلى ذلك فإن الطاقة الكلية المعدلة للدرجة الأولى للنظام هي

$$E=\frac{n^2h^2}{8ma^2}+\frac{V}{2}\qquad n=1,\ 2,\ 3,\ \dots$$

مثال ٨-٢

مستخدمًا طريقة التعديل، احسب الطاقة الكلية المعدلة للدرجة الأولى لإلكترون ارتقى مستوى الطاقة الثاني بجزئ خطي طوله (1.0 nm) وكانت طاقته الكامنة تساوي ($1.0x10^{-22}$ J).

الحل

بما أن هذه المسألة هي عبارة تصحيح من الدرجة الأولى لطاقة جسيم يتحرك في بعد واحد، فتعطى الطاقة الكلية له بالعلاقة:

$$E = \frac{n^2h^2}{8ma^2} + \frac{V}{2}$$

حيث $n = 2$، $a = 1\times10^{-9}m$، $V = 1.0\times10^{-22}J$. بتعويض هذه القيم والثوابت الأخرى في المعادلة أعلاه نحصل على:

$$E = \frac{4x(6.626x10^{-34})^2}{8x9.1x10^{-31}x(1.0x10^{-9})^2} + \frac{1.0x10^{-22}}{2}$$

$$E = 2.4123x10^{-19}\,J + 5.0x10^{-23}\,J = 2.4128x10^{-19}\,J$$

مثال ٨-٣

افترض وجود مهتز غير توافقي يتمتع بطاقة وضع تعطى بالتعبير

$$V_{(x)} = 1/2\ kx^2 + 1/6\gamma\, x^3$$

احسب الطاقة الكلية المعدلة للدرجة الأولى للنظام.

الحل

إن النظام غير المضطرب في هذه الحالة هو المهتز المتوافق حسب المعادلة

$$\Psi_v^o = \left[\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2^v v!}\right]^{1/2} H_v(\beta^{1/2}x)e^{-\beta x^2/2}$$

حيث $\beta = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2}$ والدوال $H_v(\beta^{\frac{1}{2}}x)$ هي متعددة حدود هيرميت. وطاقة النظام غير المضطرب هي $E = (v + 1/2)\,h\nu \quad v = 0, 1, 2, 3...$

حيث $2\pi\nu = (k/\mu)^{1/2}$. وأخيرًا فإن الهملتونين للنظام غير المضطرب يختلف عن ذلك للنظام المضطرب بمقدار $\hat{H}^1 = 1/6\ \gamma\, x^3$، وعلى ذلك فإن التعديل من الدرجة الأولى يمكن كتابته بالصورة:

$$\Delta E = \left[\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{2^v v!}\right] \frac{\gamma}{6} \int_{-\infty}^{\infty} H_v(\beta^{1/2}x)x^3 H_v(\beta^{1/2}x)e^{-\beta x^2}dx$$

وهذا التكامل يمكن تعيين قيمته لأي قيمة من قيم V إذا استعملنا خواص التماثل (عديدة حدود هيرميت إما فردية أو زوجية) وفي حالتنا هذه فإن هذا التكامل فردي وبالتالي يتلاشى. أي إن ($\Delta E = 0$)والطاقة الكلية المعدلة للدرجة الأولى للمهتز غير المتوافق هي:

$$E = (v+1/2)h\nu$$

في هذه الحالة ليس هنالك تغير في الطاقة حتى الدرجة الأولى. إذا ضممنا حدى التربيع والتكعيب في الجهد فسنجد أن ($\Delta E \neq 0$) كما في المثال (٨-٤).

مثال ٨-٤

احسب الطاقة الكلية المعدلة للدرجة الأولى للمهتز غير المتوافق المميز بطاقة وضع تعطى بالتعبير $V_x = 1/2\ kx^2 + 1/6\ \gamma x^3 + 1/24\ bx^4$

افترض التعديل للحالة المستقرة للمهتز.

الحل

في هذه الحالة فإن مقدار الاضطراب هو

$$\hat{H}` = 1/6\ \gamma x^3 + 1/24\ bx^4$$

دالة الحالة المستقرة للمهتز المتوافق هي $\Psi_0(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha\frac{x^2}{2}}$

حيث $\alpha = \left(k\,\mathsf{n}/\hbar^2\right)^{\frac{1}{2}}$

وعلى ذلك فإن التعديل من الدرجة الأولى للطاقة تعطى بالتعبير

$$\Delta E = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\left[\int_{-\infty}^{\infty}\left(\frac{1}{6}\gamma x^3 + \frac{1}{24}bx^4\right)e^{-\alpha x^2}dx\right]$$

في المعادلة السابقة، حيث إن التكامل الأول فردي، فإنه يساوي الصفر، ويصبح التعديل ΔE يساوي

$$\Delta E = \frac{b}{12}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\int_0^{\infty} x^4 e^{-\alpha x^2} dx$$

يمكن الحصول على التكامل أعلاه من الجداول ويساوي($3\pi^{1/2} / 8\alpha^{5/2}$)

$$\Delta E = \frac{b}{12}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \frac{3\pi^{1/2}}{8\alpha^{5/2}} = \frac{b}{32\alpha^2}$$

وعلى ذلك فإن الطاقة الكلية المعدلة للدرجة الأولى للمهتز غير المتوافق هي

$$E = (v + \tfrac{1}{2})h\nu + \frac{\hbar^2 b}{32k\mu}$$

حيث عوضنا عن قيمة $\alpha = \left(\frac{k\mu}{\hbar^2}\right)^{1/2}$

ومن ثم فإن الطاقة الكلية للحالة المستقرة هي $E = \frac{hv}{2} + \frac{\hbar^2 b}{32k\,n}$

٨-٣ قاعدة التعديل The Variation Principle

لقد أوضحنا في الفصل السابق أن حل معادلة شرودنجر يعتبر مستحيلاً لأغلب (إن لم يكن لكل) النظم ذات الأهمية التطبيقية. وقدمنا إحدى الطرق التي تمكننا من حساب الطاقة لنظام بدون الحاجة إلى حل معادلة شرودنجر الخاصة به، ألا وهي نظرية الاضطراب. ومع السهولة التي نتمكن بها من ذلك، إلا أن حصولنا على دالة الحالة يحتاج إلى مجهود أكبر وفي أحوال عديدة يكون صعب المنال.

إن حل معادلة شرودنجر للنظم الحقيقية حتى وإن تمكنا منه نعتقد أنه سوف يكون قليلاً أو عديم القيمة. هذه المقولة تعني في الحقيقة أن الحل سوف يكون معقدًا لدرجة يصعب علينا تفهمه أو تحليله وربطه بمفاهيم فيزيائية. وإذا اقتنعنا بذلك فإنه يستقر في أذهاننا أن استخدام الحلول التقريبية يعتبر ضروريًا من الناحيتين الفيزيائية والرياضية، حيث إنه من الممكن اختيار دوال الموجة بطريقة تيسر تحليلها

وربطها بالمعاني الفيزيائية. وهذه هي أحد أهم المزايا في قاعدة التعديل والدوال التي يمكننا أن نستنبطها منها.

وتنص قاعدة التعديل على الآتي: «**إنه لأي دالة موجة تقريبية تفي بمتطلبات قيود حركة النظام، فإن القيمة المتوقعة للطاقة المحسوبة من هذه الدالة تكون دائمًا وأبدًا أعلى من الطاقة الحقيقية للنظام في حالته المستقرة**». ويقترح هذا المبدأ تخمين عدة دوال موجية تقريبية للنظام، تسمى دوال تجريبية، و إيجاد القيمة المتوقعة للطاقة باستخدام هذه الدوال، ومن ثمّ اختيار الدالة التي تعطي أقل قيمة للطاقة واعتبار هذه الدالة أحسن دالة يمكن الحصول عليها من هذه الدوال التجريبية. وعمليًا فإننا نختار دالة تجريبية لها عدة متغيرات ونحاول إيجاد أقل قيمة للطاقة، وذلك بتفاضل الطاقة بالنسبة لهذه المتغيرات.

افترض وجود نظام يمكن وصفه بمعادلة شرودنجر التالية

$$\hat{H}\,\Psi_o = E_o\,\Psi_o \qquad (١٢-٨)$$

ويمكننا إيجاد القيمة المتوقعة للطاقة (بتطبيق الفرض الخامس من فروض نظرية الكم) حيث

$$\langle E_o \rangle = \frac{\langle \Psi_o^* | \hat{H} | \Psi_o \rangle}{\langle \Psi_o^* | \Psi_o \rangle} \qquad (١٣-٨)$$

إذا استطعنا أن نحصل على الدالة الموجية Ψ_o واستطعنا حل المعادلة (٨-١٣) حلاً كاملاً فإننا نحصل على القيمة الفعلية والحقيقية للطاقة. وحيث إن أي نظام يسعى دائمًا أن يكون في أقصى درجة من الثبات، مما يعني أن تكون طاقته الكلية أقل ما يمكن، فإننا يمكن أن نجزم بان E_o هي أقل طاقة ممكنة للنظام الموصوف بالمعادلة (٨-١٢).

وإذا لم نتمكن من الحصول على Ψ_o أو أن التكامل (٨-١٣) باستخدام Ψ_o أصعب من قدراتنا الرياضية واخترنا دالة أخرى (تنطبق عليها نفس شروط

الحركة) لوصف النظام فإن

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Phi^* | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi^* | \Phi \rangle} \qquad (٨-١٤)$$

وحيث إن Φ هي دالة تقريبية، فإنها لن تستطيع وصف النظام وصفًا دقيقًا، وبالتالي فإن E سوف تكون دائمًا و أبدًا أكبر من E_o (أي إن Φ تعبر عن حالة أقل ثباتًا من الحالة الحقيقية للنظام). وفي أحسن الأحوال فإن $(E = E_o)$ (في حالة تطابق Φ و Ψ_o). أي إن التعبير $(E \geq E_o)$ هو تعبير عام لأي دالة Φ يتم اختيارها لوصف النظام وصفًا تقريبيًا. وعند اختيارنا للدالة Φ، فإنه يجب أن تعتمد على عدة معاملات [$\Phi(\alpha, \beta, \gamma...)$] حيث يمكن التعديل المستمر لقيم هذه المعاملات حتى تصل الطاقة ($E(\alpha, \beta, \gamma...)$) إلى أدني قيمة ممكنة وتسمى المعاملات ($\alpha, \beta, \gamma...$) بمعاملات التعديل (variational parameters). وهذه هي الفكرة وراء قاعدة التعديل. وسنقدم فيما يلي إثباتًا رياضيًا لها.

افترض أن معادلة شرودنجر

$$\hat{H}\,\Psi_n = E_n\,\Psi_n \qquad (٨-١٥)$$

تعبر عن النظام في الحالة n. حيث (Ψ_n) تكون مجموعة كاملة من الدوال المطبعة المتعامدة. وحيث إن Φ تنطبق عليها نفس شروط الحركة، فإنها تشغل نفس الفراغ (الحيز) Ψ، وبالتالي فإن Φ يمكن كتابتها في الصورة:

$$\Phi = \sum_n C_n \phi_n \qquad (٨-١٦)$$

وبالتعويض في المعادلة (٨-١٤) والأخذ في الاعتبار أن الدوال ϕ_n مطبعة ومتعامدة فإن:

$$E = \frac{\sum_n C_n^* C_n E_n}{\sum_n C_n^* C_n} \qquad (٨-١٧)$$

بطرح E_o من الطرف الأيسر وطرح المقدار $\frac{E_0 \sum_n C_n^* C_n}{\sum_n C_n^* C_n}$ من الطرف الأيمن فإن

(٨-١٧) تصبح:

$$E - E_o = \frac{\sum_n C_n^* C_n (E_n - E_o)}{\sum_n C_n^* C_n} \qquad (١٨-٨)$$

وحيث إن E_o هي طاقة الحالة المستقرة (أقل طاقة ممكنة) فإن المقدار $\left[(E_n - E_0) \geq 0\right]$ لكل قيم n ، وبالطبع فإن حاصل الضرب $C_n^* C_n$ يكون دائمًا و أبدًا موجبًا، وعلى ذلك فإن:

$$(E - E_o) \geq 0$$

وهذه هي قاعدة التعديل.

كمثال محدد، نأخذ الحالة المستقرة لذرة الهيدروجين، والتي كنا قد أوجدنا لها حلاً تحليلاً مضبوطًا، ولكن دعنا نستخدم لها طريقة التعديل. سوف نقارن نتيجة التعديل مع نتيجة الحل التحليلي المضبوط. يعطى المؤثر الهاميلتوني لهذه الحالة بالعلاقة:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (١٩-٨)$$

وكدالة تجريبية دعنا نحاول استخدام دالة على الشكل:

$$\phi_{(r)} = e^{-\alpha r^2} \qquad (٢٠-٨)$$

بتعويض المعادلتين (٨-١٩) و (٨-٢٠) في المعادلة (٨-١٤) نحصل على:

$$E_\alpha = \frac{\int \phi_{(r)}^* \hat{H} \phi_{(r)} dr}{\int \phi_{(r)}^* \phi_{(r)} dr} = \frac{4\pi\int_0^\alpha r^2 \phi_{(r)}^* \hat{H} \phi_{(r)} dr}{4\pi\int_0^\alpha r^2 \phi_{(r)}^* \phi_{(r)} dr} \qquad (٢١-٨)$$

بحساب بسيط يمكن إيضاح أن:

$$4\pi\int_0^\alpha r^2 \phi_{(r)}^* \hat{H} \phi_{(r)} dr = \frac{3\hbar^2\pi^{3/2}}{4\sqrt{2}\mu\alpha^{1/2}} - \frac{e^2}{4\varepsilon_0\alpha}$$

و أن: $$4\int_0^\alpha r^2 \phi_{(r)}^* \phi_{(r)} dr = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{3/2}$$

ولذا فإن المعادلة (٨-٢١) تصبح كالآتي:

$$E_\alpha = -\frac{3\hbar^2\alpha}{3\mu} - \frac{e^2\alpha^{1/2}}{2^{1/2}\varepsilon_0\pi^{3/2}} \qquad (٨-٢٢)$$

إذا ما فاضلنا $(E_{(\alpha)})$ بالنسبة للمتغير (α) ومساواة ذلك بالصفر $\left(\frac{dE_\alpha}{d\alpha}=0\right)$ للحصول على:

$$\alpha = \frac{\mu^2e^4}{18\pi^3\varepsilon_0^2\hbar^4} \qquad (٨-٢٣)$$

كقيمة للمتغير (α) تخفض (E_α) إلى الحد الأدنى. إذا عوضنا المعادلة (٨-٢٣) في المعادلة (٨-٢٢) نحصل على:

$$E_\alpha = -\frac{4}{3\pi}\left(\frac{\mu e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) = -0.424\left(\frac{\mu e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) \qquad (٨-٢٤)$$

مقارنة بالقيمة الحقيقية:

$$E_0 = -\frac{1}{2}\left(\frac{\mu e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) = -0.500\left(\frac{\mu e^4}{16\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2}\right) \qquad (٨-٢٥)$$

لاحظ أن $(E_\alpha \rangle E_0)$ كما تؤكد لنا القاعدة التعديل. إذن نرى أن طريقة التعديل تعطى نتيجة جيدة.

مثال ٨-٥

افترض داله التعديل $(\Phi = \cos \lambda x)$ حيث λ هو معامل تعديل

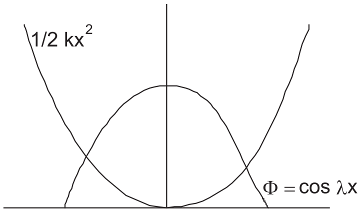
$$-\pi/2\lambda < \lambda < \pi/2\lambda$$

استخدم هذه الدالة لوصف المهتز المتوافق. واحسب طاقة الحالة المستقرة.

الحل

يوضح الشكل رقم (٨-١) العلاقة بين السلوك المثالي للمهتز المتوافق وسلوك دالة التعديل.

للمهتز المتوافق يمكننا كتابة $\hat{H}$ بالصورة



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

ولحساب الطاقة فإن:

$$E = \frac{<\Phi^*\left|\hat{H}\right|\Phi>}{<\Phi^* \mid \Phi>}$$

$$\text{البسط} = \int_{-\pi/2\lambda}^{\pi/2\lambda} \cos\lambda x \left|\frac{-\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + 1/2kx^2\right| \cos\lambda x dx$$

$$= \frac{\pi\hbar^2\lambda}{4\mu} + \left(\frac{\pi^3}{48} - \frac{\pi}{8}\right)\frac{k}{\lambda^3}$$

في حين يمكن كتابة المقام بالصورة:

$$\text{المقام} = \int_{-\pi/2\lambda}^{\pi/2\lambda} \cos^2\lambda x dx = \frac{\pi}{2\lambda}$$

وبالتالي فإن الطاقة E هي:

$$E_\lambda = \frac{\hbar^2\lambda^2}{2\mu} + \left(\frac{\pi^2}{24} - 1/4\right)\frac{k}{\lambda^2}$$

والآن علينا أن نجد قيمة λ التي تجعل E أقل ما يمكن أي إن:

$$\left(\frac{dE}{d\lambda} = 0\right)$$

وبتفاضل المعادلة الأخيرة بالنسبة للمعامل λ ومساواتها بالصفر، فإن

$$\lambda^2 = \left(\frac{\pi^2}{24} - \frac{\pi}{4}\right)\frac{k\mu}{\hbar^2}$$

وبالتعويض بقيم λ فإن E_{min} تصبح:

$$E_{min} = 2^{3/2}\left(\frac{\pi^2}{24} - \frac{1}{4}\right)^{1/2} \frac{\hbar}{2}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} = (1.14)\frac{1}{2}h\nu$$

والتي يمكن مقارنتها بالقيمة الحقيقية $E_o = \frac{1}{2}h\nu$ للمهتز المتوافق.

وأيضًا واضعين في الاعتبار بساطة الدالة التجريبية فقد حصلنا على توافق جيد مع النتيجة الحقيقية.

مثال ٨-٦

استخدم الدالة التجريبية: $\phi = (1-c\alpha x^2)e^{-\alpha x^2}$ حيث (c) هو معامل التعديل وأن العامل (α) الذي ضرب في (cx^2) قد استعمل لمجرد التبسيط بجعل (c) بدون وحدات، لحساب طاقة الحالة المستقرة للمهتز التوافقي البسيط بطريقة التعديل، واحسب النسبة المئوية للفرق بين قيمة الطاقة المحسوبة بهذ الطريقة والقيمة العملية.

الحل

لإيجاد الطاقة بطريقة التعديل نعوض في المعادلة:

$$E_c = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi^2 d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \qquad (١)$$

تعويض المؤثر الكمي ($\hat{H}$) للجسيم الذي يعطى بالعلاقة: $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2\right)$

والدالة التجريبية ($\phi = (1-c\alpha x^2)e^{-\alpha x^2}$) في المعادلة أعلاه:

$$E_c = \frac{\int \phi^* \left| -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2} - \alpha^2 x^2\right)\right| \phi dx}{\int (1-c\alpha x^2)e^{-\alpha x^2}.(1-c\alpha x^2)e^{-\alpha x^2} dx} \qquad (٢)$$

$$E_c = \frac{\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\alpha}^{\alpha}(1+c\alpha x^2)e^{-\alpha x^2} x\left(-\frac{d^2}{dx^2} + \alpha^2 x^2\right)(e^{-\alpha x^2} + x^2 c\alpha e^{-\alpha x^2})dx}{\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{c}{2} + \frac{3}{16}c^2\right)} \qquad (٣)$$

$$E_c = \frac{\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{43}{128}c^2 - \frac{1}{16}c + \frac{5}{8}\right)}{\left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{c}{2} + \frac{3}{16}c^2\right)} = h\upsilon\frac{(43c^2 - 8c + 80)}{(24c^2 + 64c + 128)} \qquad (٤)$$

ثم نفاضل (E_c) بدلالة (c) لنحصل على قيمة (c) عند أقل قيمة للطاقة (E_c):

$$\frac{\partial}{\partial c}\left[h\upsilon\frac{43c^2 - 8c + 80}{24c^2 + 64c + 128}\right] = \frac{(24c^2 + 64c + 128)(86c - 8) - (43c^2 - 8c + 80)(48c + 64)}{(24c^2 + 64c + 128)^2} = 0$$

$$\therefore 23c^2 + 56c - 48 = 0$$

$$\therefore c = -3.107 \quad , \quad +0.6718 \qquad (٥)$$

تعويض الجذرين في المعادلة (٥) نجد أن الجذر (0.6718) يعطي القيمة الأقل،

ومن ثم فإن: $E_c = 0.517\ h\upsilon$

أما القيمة الحقيقية فهي $E_0 = 0.500\ h\upsilon$

ومن ثم فإن نسبة الخطأ هي: $\frac{0.517h\upsilon - 0.5h\upsilon}{0.5h\upsilon} x100\% = 3.4\%$

مثال ٨-٧

تعطى دالة التعديل التجريبية التي تحقق حالات الحدود لجسيم يتحرك داخل صندوق طوله (ℓ) بالعلاقة: $\phi = x(\ell - x)$ حيث $(0 \le x \le \ell)$، و $(\phi = 0)$ خارج الصندوق. احسب الطاقة لهذا الجسيم بطريقة التعديل وقدر النسبة المئوية للفرق بين قيمة الطاقة المحسوبة بهذه الطريقة والقيمة العملية.

الحل

يعطى المؤثر الهاميلتون داخل الصندوق بالعلاقة:

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

ودالة الحركة لهذا الجسيم بالعلاقة: $\phi = x(\ell - x)$

تعويض هاتين القيمتين في المعادلة:

$$E_\phi = \frac{\int \phi^* \hat{H}\phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int x(\ \ -x)^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right) x(\ \ -x)dx}{\int x(\ \ -x)^* x(\ \ -x)dx}$$

$$E_\phi = \frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^e (x^2 - \ \ x)dx}{\int_0^e x^2(\ \ -x)^2 dx} = \frac{\hbar^2\ \ ^3}{6m} x \frac{30}{\ \ ^5} = \frac{5h^2}{4\pi^2\ \ ^2 m} = \left(\frac{5}{4\pi^2}\right)\frac{h^2}{\ \ ^2 m}$$

تعطى القيمة العملية لطاقة الجسيم داخل الصندوق ذي البعد الواحد بالعلاقة:

$$E_0 = \frac{h^2}{8m\ \ ^2}$$

تعطى نسبة الخطأ في حساب القيمة بطريقة التعديل كالآتي:

$$\left[\frac{\left(\frac{5}{4\pi^2}\right)\frac{h^2}{\ \ ^2 m} - \frac{1}{8}\frac{h^2}{m\ \ ^2}}{\frac{1}{8}\frac{h^2}{m\ \ ^2}}\right] x100\% = 1.3\%$$

مثال ٨-٨

استخدم دالة تجريبية لها الشكل العام $\Phi = e^{-\alpha x^2/2}$

لحساب طاقة الحالة المستقرة للمهتز الذي يتميز بطاقة وضع $V_x = Cx^4$

الحل

نستخدم المعادلة (٨-١٤) لحساب الطاقة:

$$\text{البسط} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2/2}\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dx^2} + Cx^4\right)e^{-\alpha x^2/2}dx$$

$$= \frac{\hbar^2}{4\mu}(\alpha\pi)^{1/2} + \frac{3c\pi^{1/2}}{4\alpha^{5/2}}$$

$$\text{المقام} = \int_{-\infty}^{+\infty} C^{-\alpha x^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{\alpha^{1/2}}$$

والطاقة إذًا يمكن التعبير عنها بالصورة:

$$E = \frac{\hbar^2 \alpha}{4\mu} + \frac{3C}{4\alpha^2}$$

نفاضل الآن بالنسبة للمؤثر α ونضع $(dE / d\alpha) = 0$ لنوجد قيمة α التي تجعل الطاقة أقل ما يمكن، وفي هذه الحالة فإن $\alpha = (6C\mu / \hbar^2)^{1/3}$

وبالتالي فإن أقل طاقة ممكنة

$$E_{min} = \frac{3}{8}\left(\frac{6Ch^4}{\mu^2}\right)^{1/3}$$

تمـــــارين

١) عيّن $\hat{H}_o$ و $\hat{H}$ و Ψ_o و E_o لكل مما يأتي:

أ) حركة اهتزازية تحكمها طاقة وضع

$$V_{(x)} = \frac{k}{2}x^2 + \frac{\gamma}{6}x^3 + \frac{b}{24}x^4$$

ب) جسيم مقيد الحركة في المنطقة $0 \le x \le a$ بطاقة وضع

$$V_{(x)} = 0 \qquad 0 < x < a/2$$
$$V(x) = b \qquad a/2 < x < a$$

ج) ذرة هيدروجين موضوعة في مجال كهربائي شدته ε. علما بأن الهملتونين في هذه الحالة هو

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o r} + e\,\varepsilon\, r\, \cos\theta$$

د) دوار صلد له عزم ثنائي قطب μ وضع في مجال كهربائي ε، علما بأن الهملتونين في هذه الحالة هو

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I}\nabla^2 + \mu\varepsilon\cos\theta$$

٢) استخدم المهتز المتوافق لنظام غير مضطرب لإيجاد الطاقة المعدلة للدرجة الأولى للحالة المستقرة للنظام الموصوف في التمرين ١ - أ.

٣) استخدم حالة جسيم في صندوق ذي اتجاه واحد لإيجاد الطاقة المعدلة للدرجة الأولى للنظام الموصوف في التمرين ١ - ب.

٤) احسب الطاقة المعدلة للدرجة الأولى لذرة الهيدروجين الموجودة في المجال الكهربائي الموصوف في التمرين ١ - ج.

٥) احسب أقل طاقة يمكن الحصول عليها للحالة المستقرة لذرة الهيدروجين باستخدام داله تجريبية $\Phi = \exp(-\alpha r^2)$، قارن النتيجة مع القيمة الحقيقية

لطاقة الحالة المستقرة لذرة الهيدروجين.

٦) إذا استخدمنا داله تجريبية لها الصورة العامة

$$\Phi = C_1 e^{-\alpha r} + C_2 e^{-\beta r^2}$$

لحساب طاقة الحالة المستقرة لذرة الهيدروجين. هل يمكنك (بدون إجراء أي حسابات) معرفة القيم النسبية المتوقعة لكل من $C_1, C_2, \alpha, E_{min}$.

٧) استخدم داله تجريبية بالصورة العامة $\exp(-\beta x^2)$ حيث β هو معامل تعديل لحساب طاقة الحالة المستقرة للمهتز المتوافق. قارن نتائجك مع القيمة الفعلية لطاقة المهتز المتوافق $\left(\frac{h\upsilon}{2}\right)$. لماذا يعزى الاتفاق الجيد بين القيمتين؟

٨) إذا استخدمنا الدالة التجريبية المطبعة:

$$\Phi = \left(\frac{3}{\ell^3}\right)^{1/2} x \qquad ; \quad 0 \le x \le \ell$$

لحساب طاقة الحالة المستقرة لجسيم داخل صندوق ذي اتجاه واحد، فإن تكامل التعديل (٨-١٤) يكون مساويًا للصفر أي إنه أقل من القيمة الحقيقية للطاقة. علل وبين الخطأ.

٩) احسب التصحيح من الدرجة الأولى لطاقة الحالة المستقرة لجسيم في صندوق ثلاثي الأبعاد له اضطراب يعطى بالعلاقة:

$$\hat{H}^{(1)} = V \qquad \frac{a}{4} \le x \le \frac{3a}{4}$$

$$\frac{b}{4} \le y \le \frac{3b}{4}$$

$$\frac{c}{4} \le z \le \frac{3c}{4}$$

وفي أي مكان آخر V تساوي صفر.

حيث (V) هي ثابت.

١٠) استخدم أنموذج الجسيم داخل صندوق البعد الواحد للمركبات (HC_kN). إذا كان (k) هو عدد ذرات الكربون (عدد فردي)، فإن طول الصندوق المؤثر يعطى بالعلاقة: $\ell = (k + 1)a$

حيث (a) تساوي ($1.4\overset{0}{A}$) تقريبًا. إذا حسَّنا هذا الأنموذج عبر إدخال جهد الاضطراب ($V_{(x)}$) الذي يعطى بالعلاقة: $V_{(x)} = A\left(x - \frac{1}{2}\right)^2$

أوجد التصحيح من الدرجة الأولى لمستويات الطاقة للإلكترون في هذا النوع من الجزيئات بجهد الاضطراب المشار إليه.