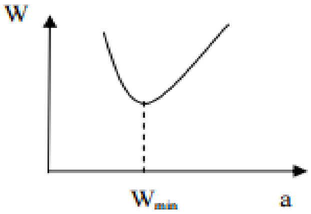
نظرية التغاير
Variational theory

نظرية التغاير هي طريقة بسيطة لحساب قيم الطاقة للمستويات المختلفة (أهمها طاقة المستوى الأرضي لما لها من أهمية قصوى لأي نظام فيزيائي أو كيميائي) ومقارناتها بالقيم المعملية. ويتم ذلك عن طريق تخمين دالة تجريبية (لها بعض الشروط) واختبارها لنظام فيزيائي معقد. لنفترض مثلاً أننا نود أن نحسب طاقة المستوى الأرضي المميزة E_1 لنظام فيزيائي يوصف بالهملتونيان $\hat{H}$، ولكننا لا نستطيع حل معادلة شرودنجر (غير المعتمدة على الزمن) لصعوبتها، فما هي الطريقة المثلى؟ وقبل 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:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq E_1 \qquad (1)$$

ولتطبيق نظرية التغاير نتبع الخطوات التالية:



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

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

$$W(a,b,\cdots) = <\varphi | \hat{H} | \varphi> \qquad (2)$$

3- لحساب وإيجاد القيم المثالية (optimum value) للمتغيرات $(a,b,\cdots)$ نتبع طريقتين: الطريقة الأولى 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 تفاضل المعادلة (3.2) جزئياً بالنسبة لكل متغير على حدة ثم نجد قيمها المثالية التي تحقق الشرط:

$$\frac{\partial W}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial b} = 0, \quad \cdots \qquad (3)$$

وذلك عند النهايات الصغرى (Lower limits) .

4- باستخدام القيم المثالية للمتغيرات بالخطوة السابقة والتعويض بها بالمعادلة (3.2) نحصل على القيمة المثلى للطاقة W_{min} والمفترض أن تكون قريبة من القيمة العملية (المطلوبة).

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

$$W = \frac{<\varphi | \hat{H} | \varphi>}{<\varphi | \varphi>} \qquad (4)$$

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 سنفترض أنه يوجد لدينا نظام فيزيائي (بسيط أو معقد) 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 والطاقة المميزة:

$$E_i = <\psi_i \,|\, \hat{H} \,|\, \psi_i> \qquad (7)$$

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:

$$<\varphi \,|\, \varphi> = 1 \qquad (8)$$

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

$$W = <\varphi \,|\, \hat{H} \,|\, \varphi> \qquad (9)$$

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

$$|\,\varphi> = \sum\nolimits_i a_i \,|\, \psi_i> \qquad (10)$$

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

$$\begin{aligned}\langle \varphi \,|\, \varphi \rangle &= \sum_{i,j} \langle \psi_j \left| a_j^* a_i \right| \psi_i \rangle = \sum_{i,j} a_j^* a_i \delta_{ij} = \sum_i |\, a_i \,|^2 \\ &= 1,\end{aligned} \qquad (11)$$

و

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

ونعلم أن طاقة المستوى الأرضي يعطى بالعلاقة:

$$E_1 \quad = \sum_i |\, a_i \,|^2 \; E_1 \qquad (12)$$

ومنه نجد أن القيمة

$$W - E_1 \quad = \sum_i \underbrace{|\, a_i \,|^2}_{positive} \underbrace{(E_i - E_1)}_{E_i > E_1} \qquad (13)$$

ماهي إلا كمية موجبة، وبالتالي $W \geq E_1$. 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 $d\mathbf{r} = r^2 \sin\theta d\theta d\varphi$):

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

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

$$\hat{H}\varphi_{1s} = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial \varphi_{1s}}{\partial r}\right] - \frac{\varphi_{1s}}{r}$$

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

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

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

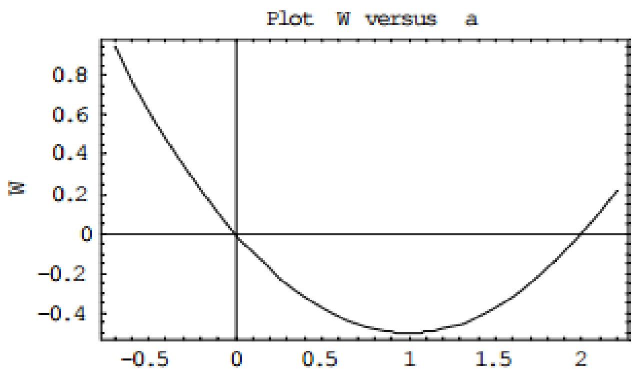
وبالتالي لحساب القيمة المثلى للمتغير a نستخدم التفاضل:

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

ولإيجاد طاقة أدنى مستوى نعوض بقيمة $a=1$ بالمعادلة:

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

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 كدالة في المتغير a لنرى أين تقع القيمة الصغرى والتي هي القيمة المثلى (optimum value). من الواضح بالرسم الأسفل أن القيمة $a=1$ (بالوحدات الذرية) هي القيمة المثلى والتي تعطي أصغر قيمة للطاقة (كما أثبتنا رياضياً).



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:

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

الحل: حيث إن الجهد يؤول إلى مالانهاية 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:

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

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

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

بالتالي:

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

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:

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

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos(ax)\underbrace{\frac{d^2}{dx^2}\cos(ax)}_{-\cos(ax)}dx+\frac{1}{2}k\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}x^2\cos^2(ax)dx$$

$$=\frac{\hbar^2a^2}{2m}\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos^2(ax)dx+\underbrace{\frac{1}{2}k\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}x^2\cos^2(ax)dx}_{I_2}$$

$$=\frac{\hbar^2a^2}{2m}\left(\frac{\pi}{2a}\right)+I_2$$