المعادلة الوقتية واللاوقتية لشرودنكر:

ان المعادلة الوقتية لشرودنكر يمكن كتابتها كالاتي:

$$\hat{H}\,\Psi_{(x,y,z,t)} = (-h / 2\pi i)\,\partial\Psi_{(x,y,z,t)} / \partial t \qquad \text{--------- 1}$$

لحل المعادلة نفصل متغير الوقت عن متغير المكان (فصل المتغيرات). فنفرض ان:

$$\Psi_{(x,y,z,t)} = \Psi_{(x,y,z)} \cdot \varphi_{(t)} \qquad \text{---------- 2}$$

وبتعويض معادلة ٢ في معادلة ١ نحصل:

$$\hat{H}\,\Psi_{(x,y,z)} \cdot \varphi_{(t)} = (-h / 2\pi i)\,\partial\Psi_{(x,y,z)} \cdot \varphi_{(t)} / \partial t \qquad \text{---------- 3}$$

نلاحظ ان الدالة Ψ ثابتة نسبة الى التفاضل على متغير الوقت في الطرف الايمن، ويكون φ ثابتة بالنسبة للتفاضل على الاحداثيات في طرف اليسار. وعليه يمكن اخراجهما قبل اشارة التفاضل ، فتكون المعادلة:

$$1 / \Psi_{(x,y,z)}\,\hat{H}\,\Psi_{(x,y,z)} = (-h / 2\pi i)\,(1 / \varphi_{(t)})(d\varphi_{(t)}) / dt \qquad \text{---------- 4}$$

وعند التعويض عن الجهة اليسرى من المعادلة بالقيمة الثابتة (E) نحصل:

$$E = -h / 2\pi i\,(1/ \varphi_{(t)})\,d\varphi_{(t)}/ dt \qquad \text{---------- 5}$$

$$E\,dt = -h / 2\pi i\,(1/ \varphi_{(t)})\,d\varphi_{(t)} \qquad \text{---------- 6}$$

وعند اخذ التكامل لطرفي المعادلة نحصل على:

$$E \cdot t = -h / 2\pi i \ln\varphi_{(t)} \qquad \text{---------- 7}$$

وبالتحويل نحصل:

$$\ln \varphi_{(t)} = -E\,t\,2\pi i / h \qquad \text{-------- 8}$$

وبذلك تكون الدالة $\varphi_{(t)}$ كمايلي:

$$\varphi(t) = e^{-i\,2\pi\,E\,t\,/\,h} \qquad \text{---------- 9}$$

حيث ان $\varphi_{(t)}$ تصف الجزء الوقتي من الدالة الموجية لمادلة شرودنكر الوقتية ، اما الطرف الايسر من المعادلة (٤) والمساوية للقيمة الثابتة E ايضا فيعطي معادلة شرودنكر غير المحتوية على الوقت:

$$\hat{H}\,\Psi_{(x,y,z)} = E\,\Psi_{(x,y,z)} \qquad \text{---------- 10}$$

وهي الصيغة المعهودة لمعادلة شرودنكر اللاوقتية عند الكيميائيين ، أو تسمى احيانا معادلة الحالة الاستقرارية.

وبما ان اعتبار الوقت يعقد الحل، لذلك فان استعمال المعادلة ١٠ في الكيمياء كان كثيرا بينما انحصر استعمال المعادلة ١ في حالات قليلة جدا حتى الان.

تفسير Ψ:

ماذا تعني Ψ ؟

فسر العالم الالماني الفيزيائي ماكس بورن(Max Born) حيث قال:

ان Ψ تعطي فكرة عن احتمالية وجود الالكترون ، وليس احتمالية لان الاحتمالية تتراوح بين صفر و ١. عندما يكون صفر يعني الالكترون غير موجود واذا ١ يكون موجود حتما.

وبما ان Ψ يمكن ان تكون دالة سالبة ويمكن ان تكون دالة مركبة لذلك لا يمكن التعبير عن الاحتمالية ب Ψ. ووجد انه يمكن التعبير عن احتمالية وجود الالكترون بالدالة Ψ^2 اذا كانت Ψ دالة حقيقية. وبالدالة $\Psi\Psi^{\neq}$ اذا كانت Ψ دالة مركبة.

واذا اردنا التعبير عن احتمالية وجود الالكترون في حجم صغير dx dy dz فالتعبير الدقيق يكون :

$$\Psi\,\Psi^{\neq}\,dx\,dy\,dz$$

فرضيات ميكانيك الكم (Postulates of Quantum Mechanics)

هناك فرضيات عديدة نختار منها ما يهمنا ، وهي:

١- الفرضية الاولى:

ان النظام يمكن وصفه بواسطة دالة رياضية هي $\Psi_{(q,t)}$ تدعى بالدالة الموجية ، حيث ان $\Psi_{(q,t)}$ دالة للاحداثيات الفراغية والاحداثيات الوقتية لذلك النظام. اي اننا نستطيع ان نعبر عن حالة النظام بلغة رياضية هي الدالة الموجية.

اذن نستطيع ان نستخدم القواعد الرياضية المنطقية للحصول على معلومات حول النظام.

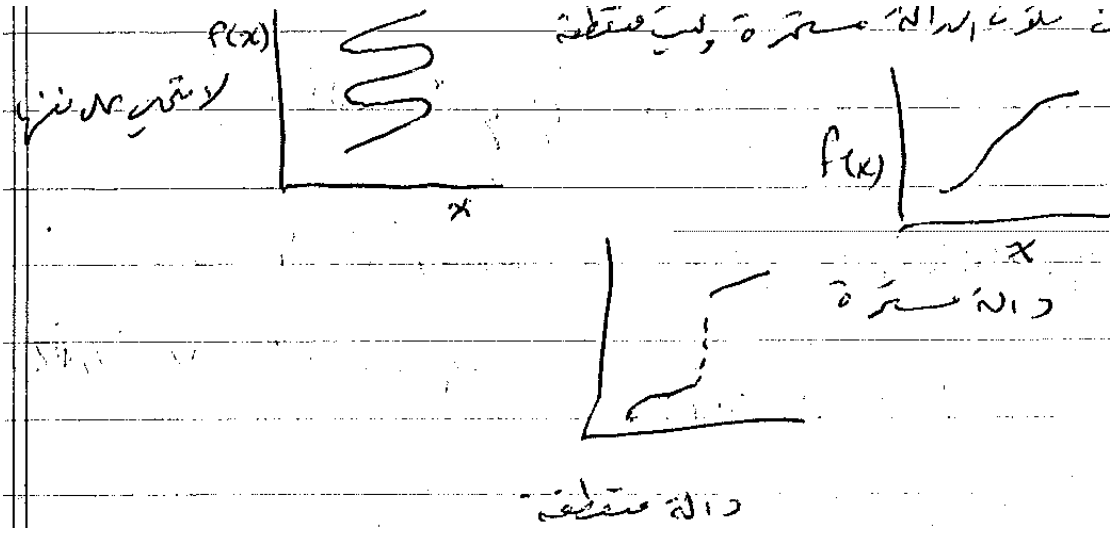
واهم شروط هذه الدالة هي ان تكون **دالة مقبولة**.

الدالة المقبولة: هي الدالة التي تنطبق عليها الشروط التالية:

أ- يجب ان تكون للدالة قيمة واحدة ، اي ان الدالة لا تنحني على نفسها

ب- يجب ان تكون الدالة مستمرة وليست متقطعة

ج- يجب ان يكون تكامل مربع القيمة المطلقة للدالة ذات قيمة حقيقية



٢- الفرضية الثانية:

يوجد لكل كمية في نظام ما عامل يدعى بالعامل الهرميتي (Hermitian Operator).

لتعريف العامل الهرميتي نستخدم التعريف الرياضي الاتي:

ان العامل مثل $\hat{A}$ يدعى هرميتي اذا كان يحقق العلاقة للدالتين Ψ_1 و Ψ_2:

$$\int \Psi_1^{\#} \hat{A} \Psi_2 \, d\tau = \int \Psi_2 \hat{A} \Psi_1^{\#} \, d\tau$$

على شرط ان Ψ_1 و Ψ_2 يمثلان دالتين مقبولتين. كما ان الخاصية الهيرميتية تضمن حصولنا دائما على اجوبة حقيقية في الحسابات(اي ان القيمة الذاتية للعامل الهيرميتي هي قيمة حقيقية).

ولايجاد العامل لاي كمية نستخدم الطريقة التقليدية لتعريف الكمية وهي الاحداثيات q_k والزخم P_k ثم نبقي الاحداثيات ونعوض عن الزخم حسب الجدول ، وبذلك نحصل على العامل.

المتغير التقليدي	**عامل ميكانيك الكم**
الطاقة E	$(- \hbar/i)\, d / dt$
الزمن t	t
الاحداثيات (x,y,z)	x, y, z
الزخم P_x, P_y, P_z	$(\hbar / i)\, \partial/\partial x, (\hbar /i)\, \partial/\partial y, (\hbar /i)\, \partial/\partial z$

٣- الفرضية الثالثة:

ان الدالة الموجية $\Psi_{(q,t)}$ تحقق معادلة ذات صيغة:

$$\hat{H}\, \Psi_{(q,t)} = (- \hbar / i)\, d\Psi_{(q,t)} / dt$$

حيث ان $\hat{H}$ يمثل العامل الخاص بطاقة النظام ويدعى عامل هاملتون وهذه المعادلة تسمى معادلة شرودنكر الوقتية التي تعتمد على الزمن وهي لا تستخدم كثيرا في الكيمياء بل تستخدم المعادلة اللاوقتية التي تتعامل مع الحالة الاستقرارية وتسمى معادلة شرودنكر اللاوقتية وصيغتها:

$$\hat{H}\, \Psi_{(q)} = E\, \Psi_{(q)}$$

٤- الفرضية الرابعة:

عند قياس قيمة a_i لكمية باستخدام العامل $\hat{A}$ يجب ان تكون النتيجة تحقق المعادلة:

$$\hat{A}\, \Psi_i = a_i\, \Psi_i$$

حيث ان : Ψ_i هي الدالة الذاتية ، a_i هي القيمة الذاتية .

المعادلة تعني ان العامل $\hat{A}$ المؤثر على الدالة Ψ_i يعطي الدالة نفسها مضروبة بكمية ثابتة هيa_i . ان هذه المعادلة معروفة في الرياضيات وتسمى بمعادلة القيمة الذاتية.

ان هذه الفرضية تعني انه عند القيام بقياس واحد لكمية معينة بواسطة العامل $\hat{A}$ فان القيم الممكن الحصول عليها هي القيم الذاتية ai .

٥- الفرضية الخامسة:

اذا كان Ψ_1 و Ψ_2 تمثلان الدالتين الذاتيتين و a_1 و a_2 تمثلان القيمتين الذاتيتين للعامل $\hat{A}$ ، فيمكن كتابة الدالة العامة للنظام Ψ بالشكل الاتي:

$$\Psi = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2$$

حيث ان C_1 و C_2 هما ثابتين وتسمى (المعامل).

٦- الفرضية السادسة:

اذا كان النظام ممثلا بالدالة Ψ وان عدة قياسات اجريت للمتغير فان القيمة المتوقعة (Expectation Value) a^- تكون:

$$\mathbf{a^- = \int \Psi^{\#}\, \hat{A}\, \Psi\, d\tau \,/\, \int \Psi^{\#} \Psi\, d\tau}$$

واذا افترضنا ان الدالة الموجية دالة تناسقية (normalized) فان قيمة التكامل في المقام يساوي واحد. وعليه:

$$\mathbf{a^- = \int \Psi^{\#}\, \hat{A}\, \Psi\, d\tau}$$

واذا كانت Ψ دالة ذاتية الى العامل $\hat{A}$ وذات قيمة ذاتية a_i نحصل:

$$\mathbf{a^- = \int \Psi^{\#}\, (\hat{A}\, \Psi)\, d\tau = \int \Psi^{\#}\, a_i\, \Psi\, d\tau}$$

$$\mathbf{a^- = a_i \int \Psi\# \, \Psi\, d\tau = a_i}$$

وهذا يعني ان القيمة المتوقعة a^- تساوي القيمة الذاتية a_i .

لكن وبصورة عامة لا تكون الدالة Ψ تمثل الدالة الذاتية للعامل $\hat{A}$ ، ولكن بالامكان التعبير عنها بواسطة عدة دالات ذاتية Xi:

$$\boldsymbol{\Psi = \sum_i Ci\, Xi}$$

حيث ان : $\mathbf{\hat{A}\, X_i = a_i\, X_i}$ وهذه المعادلة تعني ان X_i دالة ذاتية للعامل $\hat{A}$.

وعليه يكون:

$$\mathbf{a^{-} = \int (\sum_j CjXj)\#\ \hat{A}\ (\sum_i CiXi)\, d\tau}$$

$$\mathbf{a^{-} = \sum_{i,j} C\#j\ Ci \int X^{\#}_{j}\ (\hat{A}\ X_i)\ d\tau}$$

$$\mathbf{a^{-} = \sum_{i,j} C\#j\ Ci\ \ ai \int X^{\#}_{j}\ X_i\ d\tau}$$

فاذا كان $i \neq j$ فان قيمة التكامل تساوي صفر (دالات متعامدة)

اما اذا كان $i = j$ فان قيمة التكامل تساوي واحد (دالة تناسقية)

وبذلك نحصل على:

$$\mathbf{a^{-} = \sum_{i,i} Ci\ C_i^{\#}\ a_i}$$

وهذا يعني اننا عرفنا القيمة المتوقعة a^{-} بطريقة احصائية. حيث انه عند قياس المتغير مرة واحدة فان النظام يجب ان يكون في حالة تمثل بواحدة من القيم الذاتية a_i .