الفصل الخامس

طرُق التقريب في ميكانيك الكم

-المسائل غير المتعلقة بالزمن-

Chapter five

الفصل الخامس

طرُق التقريب في ميكانيك الكم – المسائل غير المتعلقة بالزمن

Approximation Methods in Quantum Mechanics

Time-independent Problems

1. مقدمة

إن المسائل التي يمكن لميكانيك الكم أن يعالجها بصورة دقيقة قليلة جدا. فمن بين هذه المسائل الممكن حلها بدقة نذكر مسألة الهزاز التوافقي وكذا مسألة ذرة الهيدروجين أو مسألة الجسيم الحر داخل علبة حيث يكون هاملتوني كل من هذه الجمل بسيطا وهو ما يمَكّننا من حل معادلة القيم الذاتية بدقة. في واقع الأمر، تحتاج دراسة مسائل الأنظمة الفيزيائية الحقيقية في ميكانيك الكم غالبا إلى استعمال طرق تقريبية، حيث تكون كل طريقة مناسبة لفئة معينة من المسائل مما يسمح بالحصول على حلول تقريبية مُرضية. سنعالج في هذا الفصل طريقة نظرية الاضطرابات المستقرة التي تُعنى بالمسائل ذات الهاملتوني المستقر، أي المستقل عن الزمن، والتي تسمح بالحصول على التصحيحات من الرتب المختلفة اللازم إضافتها إلى مستويات الطاقة وكذا تصحيحات أشعة الحالة المستقرة للنظام والتي من المفترض أن تكون معروفة بصفة دقيقة قبل حل المسألة بوجود الاضطراب. كما سنتعرض أيضا، ولكن باختصار، للطريقة التغايرية (variational method) شائعة الاستعمال عند البحث عن خصائص الأنظمة التي تحتوي عددا كبيرا من الجسيمات، مثل البحث عن طاقة الحالة الأساسية لجملة إلكترونات جسم صلب، غير أنها تختلف عن طريقة الاضطرابات المستقرة من حيث أننا نجهل بداية في هذه الطريقة التغايرية الدوال الذاتية للجملة التي يتم تخمينها بالاعتماد على مميزات هاملتونيها.

2. نظرية الاضطرابات المستقرة (رايلي – شرودينغر Rayleigh-Schrödinger)

1.2 توضيح صورة المسألة

إن استعمال نظرية الاضطرابات المستقرة (Stationary perturbations theory)، والتي تسمى أيضا نظرية الاضطرابات لرايلي – شرودينغر، شائع جدا في ميكانيك الكم عموما فهي تسمح مثلا ب:

أ- حساب التصحيحات الناتجة عن تأثير مفعول الحدود النسبوية (relativistic effects) في هاملتوني ذرة الهيدروجين.

ب- معالجة تأثير الحقول الكهربائية والمغناطيسية الثابتة والضعيفة على مستويات طاقة نظام ما.

هذه الطريقة تطبّق على الأنظمة التي يكون فيها الهاملتوني الكلي المضطرب H غير متعلق بالزمن بشكل صريح والذي هو مجموع الهاملتوني المستقر، الذي سنرمز له بالرمز H_0، و الاضطراب الذي نرمز له بالرمز V. يجب أيضا أن يكون هذا الاضطراب مستقلا عن الزمن كما أن تأثيره يجب أن يكون صغيرا بالنسبة للهاملتوني المستقر[1] H_0. في الحقيقة، حتى يكون تطبيق هذه الطريقة مثمرا يجب طبعا أن تكون القيم الذاتية و اشعة الحالة الذاتية للهاملتوني H_0 معلومة، وعندئذ ما ستقدمه طريقة الاضطرابات المستقرة هو كيفية حساب تأثير الاضطراب V على النظام والذي يظهر على شكل تصحيحات لازمة على هذه الطاقات و الدوال الذاتية.

نكتب الهاملتوني الكلي H لمثل هذه الجملة الفيزيائية بالشكل التالي:

$$H = H_0 + V \tag{1-5}$$

حيث : H_0 هو الهاملتوني غير المضطرب (المستقر) وَ V هو الاضطراب الذي نعتبره ضعيفا أمام H_0 أي $V \ll H_0$.

[1] في الحقيقة إن معنى قولنا أن الاضطراب يجب أن يكون صغيرا أمام الهاملتوني المستقر يعود إلى حقيقة أنه يجب أن تكون عناصر مصفوفة الاضطراب مهملة أمام قيم المستويات الطاقوية (العناصر المصفوفية لـ H_0). سنوضح أكثر شرط صحة التقريب فيما سيأتي من الدرس.

إن الاضطراب V يمكن أن يكون ناتجا عن تفاعل الجملة مع حقل خارجي كالحقول الكهربائية أو المغناطيسية الساكنة (أو تأثير خارجي عن الجملة) كما يمكن أن يكون مصدره حدودٌ كانت مهملة عند دراسة الهاملتوني المستقر H_0 ونضيفها فيما بعد لإدراجها على شكل تصحيحات للنموذج الابتدائي، كإضافة تأثيرات سرعة الالكترون النسبية على كتلته وبالتالي على مستويات طاقته عند دراسة ذرة الهيدروجين، أو كإضافة التفاعل بين الجسيمات إن كان مهملا في البداية (خاصة في النموذج المسمى نموذج الجسيمات المستقلة independent particles).

بافتراض أن مسألة القيم والأشعة الذاتية للهاملتوني المستقر H_0 محلولة بدقة، أي أن لمعادلة القيم الذاتية:

$$H_0|\varphi_n^j\rangle = E_n^0|\varphi_n^j\rangle\ ;\ j = 1,2,\dots,g_n \tag{2-5}$$

حلول E_n^0 وَ $|\varphi_n^j\rangle$ معلومة، حيث : $\langle\varphi_n^j|\varphi_{n'}^{j'}\rangle = \delta_{nn'}\delta_{jj'}$ و g_n هي درجة انحلال المستوى E_n^0. في الحالة العامة، لا يكون الشعاع الذاتي $|\varphi_n^j\rangle$ للهاملتوني H_0 المستقر شعاعا ذاتيا أيضا للهاملتوني الكلي H المعطى بالعبارة (5-1) نظرا لوجود مؤثر الاضطراب في (5-1).

إن مجموعة الأشعة الذاتية $\{|\varphi_n^j\rangle\}$ للملحوظة H_0 تشكل أساسا لفضاء الحالات $\mathscr{E}$ ، وبالتالي فإن المصفوفة الممثلة للهاملتوني H_0 هي طبعا مصفوفة قطرية. لكن ماذا عن المصفوفة الممثلة للاضطراب V في هذا الأساس؟ قبل الإجابة على هذا السؤال نشير هنا إلى أن طيف القيم الذاتية E_n^0 للهاملتوني المستقر H_0 يمكن أن يحتوي على قيم بسيطة كما يمكنه أن يحتوي على قيم منحلة. نميز حالتين هنا:

- إذا كان $[H_0\ ,V] = 0$، أي أن الهاملتوني المستقر و مؤثر الاضطراب يتبادلان، فإن كانت جميع المستويات غير منحلة فإن مصفوفة الاضطراب ستكون حتما قطرية لأن الأشعة $\{|\varphi_n^j\rangle\}$ ستكون بالضرورة أشعة ذاتية أيضا للمؤثر V، وان كان طيف الطاقة يحتوي قيما منحلة ففي هذه الحالة يمكن أن نبحث عن الأشعة الذاتية المشتركة لهما وبالتالي تكون المصفوفة الممثلة للاضطراب هنا أيضا مصفوفة قطرية[2]، و تأثير هذه العناصر القطرية للاضطراب سيظهر فقط على شكل إزاحة لمستويات الطاقة، بينما لا يحدث أي تغيير لشعاع الحالة.
- أما إذا كان $[H_0\ ,V] \neq 0$، فإن المصفوفة الممثلة للاضطراب V ستكون حتما غير قطرية، أي أنها تملك عناصر لا قطرية غير معدومة، هذه العناصر اللاّقطرية هي المسؤولة عن إحداث تزاوج (coupling) أو ارتباط بين شعاع الحالة $|\varphi_n^j\rangle$ وباقي أشعة الحالة الأخرى $\{|\varphi_k^j\rangle\}$، وبالتالي إحداث تزاوج بين المستوى الطاقوي E_n^0 وبين باقي المستويات الأخرى المنتمية لنفس الطيف.

2.2 معالجة الطيف غير المنحل

سنفترض للتبسيط أن كل الطيف الخاص بالهاملتوني المستقر H_0 غير منحل. ولذلك سنتخلى عن الدليل j الذي نميز به الأشعة الذاتية المختلفة المنتمية لنفس المستوى الطاقوي. يكمُن المشكل هنا في البحث عن التغييرات المُحدثة بواسطة الاضطراب V على مستويات الطاقة المستقرة E_n^0 والاشعة الذاتية المرفقة بها $|\varphi_n\rangle$، وهذا يعود إلى حل معادلة القيم الذاتية للهاملتوني المضطرب H :

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \Rightarrow (H_0 + V)|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle \tag{3-5}$$

من أجل تثبيت معيار وطور الشعاع الذاتي $|\psi_n\rangle$، نضع الشرطين التاليين:

$$\begin{cases}\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1\\ \langle\varphi_n|\psi_n\rangle = \text{عدد حقيقي}\end{cases} \tag{4-5}$$

بما أن الاضطراب V ضعيف بالمقارنة مع الهاملتوني المستقر H_0 فإننا سنكتب:

$$V = \lambda\mathcal{W} \tag{5-5}$$

حيث λ عدد حقيقي وَ $\lambda \ll 1$. عندئذ تصبح المعادلة (3) كما يلي:

$$(H_0 + \lambda\mathcal{W})|\psi_n\rangle = E_n(\lambda)|\psi_n\rangle \tag{6-5}$$

[2] راجع جبر المؤثرات في ميكانيك الكم.

3.2 البحث عن الحل التقريبي

سنبحث في هذه الفقرة عن حل للمعادلة (6) بحيث يكون من الشكل:

$$\begin{cases} E_n(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \cdots = E_n^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots \\ |\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \cdots \end{cases} \quad (7\text{-}5)$$

وهذه الكتابة هي تعبير عن النشر إلى سلسلة قوى للوسيط λ.

نسمي على الترتيب $\left(E_n^{(1)} = \lambda\varepsilon_1\right)$ و $\left(E_n^{(2)} = \lambda^2\varepsilon_2\right)$ و ......إلخ، التصحيح من الرتبة الأولى للمستوى الطاقوي المستقر E_n^0، التصحيح من الرتبة الثانية للمستوى الطاقوي المستقر E_n^0، ..إلخ. بالنسبة للأشعة $\langle 1|$ و $\langle 2|$...، فهي التصحيحات من الرتبة الأولى والثانية و .....إلخ لشعاع الحالة المستقر $|\varphi_n\rangle$. هذه التصحيحات هي التي سنبحث عنها هنا. بإدراج المعادلات (7) في المعادلة (6) نجد:

$$\begin{aligned} &(H_0 + \lambda\mathcal{W})(|\varphi_n\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \cdots) \\ &\qquad = (\varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 + \lambda^2\varepsilon_2 + \cdots)(|\varphi_n\rangle + \lambda|1\rangle + \lambda^2|2\rangle + \cdots) \end{aligned} \quad (8\text{-}5)$$

نقوم بنشر هذه العبارة بحيث تكون مكتوبة على شكل حدود لقوى الوسيط λ كما يلي:

$$\begin{aligned} &H_0|\varphi_n\rangle + (H_0|1\rangle + \mathcal{W}|\varphi_n\rangle)\lambda + (H_0|2\rangle + \mathcal{W}|1\rangle)\lambda^2 + \cdots \\ &\qquad = \varepsilon_0|\varphi_n\rangle + (\varepsilon_0|1\rangle + \varepsilon_1|\varphi_n\rangle)\lambda + (\varepsilon_0|2\rangle + \varepsilon_1|1\rangle + \varepsilon_2|\varphi_n\rangle)\lambda^2 + \cdots \end{aligned} \quad (9\text{-}5)$$

وحتى تكون هذه المساواة صحيحة بين كلا الطرفين يجب أن تكون الحدود التابعة لنفس الأس للوسيط λ في الطرفين متساوية مهما كان الوسيط λ. إذن:

- **من الرتبة صفر** بالنسبة لِـ λ:

$$H_0|\varphi_n\rangle = \varepsilon_0|\varphi_n\rangle = E_n^0|\varphi_n\rangle \quad (10\text{-}5)$$

- **من الرتبة الأولى** بالنسبة لِـ λ:

$$H_0|1\rangle + \mathcal{W}|\varphi_n\rangle = \varepsilon_0|1\rangle + \varepsilon_1|\varphi_n\rangle \quad (11\text{-}5)$$

- **من الرتبة الثانية** بالنسبة لِـ λ:

$$H_0|2\rangle + \mathcal{W}|1\rangle = \varepsilon_0|2\rangle + \varepsilon_1|1\rangle + \varepsilon_2|\varphi_n\rangle \quad (12\text{-}5)$$

بنفس الطريقة نجد المعادلات من الرتب العليا بالنسبة للوسيط λ. يُكتفي عموما في تقديم هذه النظرية بالتصحيحات من الرتبة الثانية وهو ما سنفعله هنا.

إن فكرة حل هذه المسألة تكمن في حل المعادلة من الرتبة صفر ثم باستخدام حلها نبحث عن حل المعادلة من الرتبة الأولى ثم باستعمال حل هذه الأخيرة نبحث عن حل المعادلة من الرتبة الثانية وهكذا. أي، بمعرفة الثنائية $(\varepsilon_0, |\varphi_n\rangle)$ الموافقة للتصحيح من الرتبة صفر نبحث عن الثنائية التالية $(\varepsilon_1, |1\rangle)$ الموافقة للتصحيح من الرتبة الأولى ثم بمعرفة $(\varepsilon_1, |1\rangle)$ نبحث عن $(\varepsilon_2, |2\rangle)$ الموافقة للتصحيح من الرتبة الثانية وهكذا.

ولكن يجب أن نميز حالتين حسب درجة انحلال المستويات الطاقوية المستقرة E_n^0، وهي حالة المستوى غير المنحل والمستوى المنحل.

4.2 تأثير الاضطراب على مستوى E_n^0 غير منحل (بسيط) "Non-degenerate level"

1.4.2 التصحيح من الرتبة الأولى:

حسب المعادلات (5-7) ، وإذا اكتفينا بالتصحيح من الرتبة الأولى فسنأخذ:

$$\begin{cases} E_n(\lambda) = \varepsilon_0 + \lambda\varepsilon_1 & (a) \\ |\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda|1\rangle & (b) \end{cases} \tag{13-5}$$

يعتبر كل من الحدين "$\lambda\varepsilon_1$" و "$\lambda|1\rangle$" الموجودين في المعادلتين (13-a) و (13-b) التصحيح من الرتبة الأولى للطاقة و شعاع الحالة على الترتيب.

والمطلوب إذن هو تعيين الثنائية $(\varepsilon_1\ ;\ |1\rangle)$ بمعرفة $(\varepsilon_0 = E_n^0\ ;\ |\varphi_n\rangle)$.

1.1.4.2 التصحيح من الرتبة الأولى للطاقة:

إذا قمنا بضرب المعادلة (11) بالبرا (bra) $\langle\varphi_n|$ نتحصل على:

$$\langle\varphi_n|H_0|1\rangle + \langle\varphi_n|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle = \varepsilon_0\langle\varphi_n|1\rangle + \varepsilon_1\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle \tag{14-5}$$

نعلم أن $\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle = 1$. وأيضا، بما أن الهاملتوني H_0 هرميتي فإن $\langle\varphi_n|H_0 = E_n^0\langle\varphi_n|$، فتصبح المعادلة كما يلي:

$$E_n^0\langle\varphi_n|1\rangle + \langle\varphi_n|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle = E_n^0\langle\varphi_n|1\rangle + \varepsilon_1 \Rightarrow \varepsilon_1 = \langle\varphi_n|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle \tag{15-5}$$

وبالتالي يكون التصحيح من الرتبة الأولى للطاقة هو:

$$E_n^{(1)} = \lambda\varepsilon_1 = \lambda\langle\varphi_n|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle = \langle\varphi_n|V|\varphi_n\rangle \tag{16-5}$$

أي أن التصحيح من الرتبة الأولى للمستوى E_n^0 ما هو إلا القيمة المتوسطة $\langle V\rangle_{\varphi_n}$ للاضطراب V في الحالة المستقرة $|\varphi_n\rangle$. في النهاية، وحسب المعادلة (13-a)، نكتب عبارة المستوى الطاقوي المصحح من الرتبة الأولى كما يلي:

$$\boxed{E_n = E_n^0 + \langle\varphi_n|V|\varphi_n\rangle} \tag{17-5}$$

فإذا اعتبرنا المصفوفة الممثلة للاضطراب V في الأساس المكوّن من الأشعة الذاتية $\{|\varphi_n\rangle\}$ للملحوظة H_0، فنقول أن التصحيح من الرتبة الأولى للمستوى الطاقوي E_n^0 غير المنحل هو العنصر القطري للمصفوفة V الموافق للشعاع الذاتي المستقر $|\varphi_n\rangle$ المرافق للمستوى E_n^0.

2.1.4.2 التصحيح من الرتبة الأولى لشعاع الحالة الذاتي $|\varphi_n\rangle$ المرافق للمستوى E_n^0:

بما أن مجموعة الأشعة الذاتية $\{|\varphi_n\rangle\}$ تشكل أساسا لفضاء الحالات$\mathscr{E}$ ، فإنه يمكن اذن كتابة الشعاع $|1\rangle$ الموجود في العلاقة (13-b) كما يلي:

$$|1\rangle = \sum_k c_k|\varphi_k\rangle\ ;\ c_k = \langle\varphi_k|1\rangle \tag{18-5}$$

يجب علينا الان إيجاد معاملات النشر c_k حتى نحدد الشعاع $|1\rangle$ الذي يساهم في التصحيح من الرتبة الأولى للشعاع الذاتي $|\varphi_n\rangle$. نقوم بضرب العلاقة (11) بالبرا $\langle\varphi_k|$ من أجل $k \neq n$:

$$\underbrace{\langle\varphi_k|H_0|1\rangle}_{=E_k^0\langle\varphi_k|1\rangle} + \langle\varphi_k|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle = \varepsilon_0\underbrace{\langle\varphi_k|1\rangle}_{=c_k} + \varepsilon_1\underbrace{\langle\varphi_k|\varphi_n\rangle}_{=0} \tag{19-5}$$

لأن $\langle\varphi_k|H_0 = E_k^0\langle\varphi_k|$. نجد إذن:

$$c_k = \frac{\langle\varphi_k|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle}{E_n^0 - E_k^0}\quad ;\ (k \neq n) \tag{20-5}$$

من أجل $k = n$ يمكن أن نبرهن أن $c_n = \langle\varphi_n|1\rangle = 0$. في الحقيقة، حسب المعادلات (4) و (13-b) لدينا:

$$\langle\psi_n|\psi_n\rangle = 1 \Rightarrow (\langle\varphi_n| + \lambda\langle 1|)(|\varphi_n\rangle + \lambda|1\rangle) = 1$$
$$\Rightarrow \underbrace{\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle}_{=1} + \lambda(\langle\varphi_n|1\rangle + \langle 1|\varphi_n\rangle) + \underbrace{\lambda^2\langle 1|1\rangle}_{\text{مهمل لانه من الرتبة الثانية بالنسبة للوسيط } \lambda} = 1$$

$$\Rightarrow \langle\varphi_n|1\rangle + \langle 1|\varphi_n\rangle = 0 \tag{21-5}$$

من جهة أخرى وحسب العلاقة الثانية في المعادلة (4) فإن:

$$\underbrace{\langle\varphi_n|\psi_n\rangle}_{\text{عدد حقيقي}} = \underbrace{\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle}_{\text{عدد حقيقي } =1} + \underbrace{\lambda}_{\text{عدد حقيقي}} \langle\varphi_n|1\rangle \Rightarrow \langle\varphi_n|1\rangle \text{ هو عدد حقيقي}$$

اذن من المعادلة (21) نجد أن:

$$c_n = \langle\varphi_n|1\rangle = \langle 1|\varphi_n\rangle = 0 \tag{22-5}$$

وبالتالي فإنه حسب (18) و (20) يكون:

$$|1\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{\langle\varphi_k|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)} |\varphi_k\rangle \tag{23-5}$$

نتحصل في النهاية على التصحيح من الرتبة الأولى حيث لدينا حسب العلاقات (13-b) و (23):

$$|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \lambda \sum_{k\neq n} \frac{\langle\varphi_k|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)} |\varphi_k\rangle \tag{24-5}$$

أو بإظهار مؤثر الاضطراب $V = \lambda\mathcal{W}$ في هذه العبارة الأخيرة يكون:

$$\boxed{|\psi_n\rangle = |\varphi_n\rangle + \sum_{k\neq n} \frac{\langle\varphi_k|V|\varphi_n\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)} |\varphi_k\rangle} \tag{25-5}$$

أين نلاحظ من خلالها أن الاضطراب يحدث تزاوجا بين الحالة المستقرة $|\varphi_n\rangle$ وبين باقي الحالات مما ينجم عنه هذا التصحيح الذي تساهم فيه فقط العناصر اللاقطرية لمصفوفة الاضطراب، عكس مستوى الطاقة الذي تحدث له إزاحة سببها العناصر القطرية ل V. فإن كانت هذه العناصر اللاّ قطرية معدومة نرى أن الحد الثاني في الطرف الأيمن للعبارة (25) يصبح معدوما. نستنتج بسهولة هنا أنه لن يحدث تغيير في شعاع الحالة المستقر ان كانت مصفوفة الاضطراب قطرية لانه سيكون شعاعا ذاتيا للاضطراب نفسه بسبب كونه يتبادل مع الهاملتوني المستقر H_0 كما ذكرنا ذلك سابقا.

2.4.2 التصحيح من الرتبة الثانية:

للحصول على التصحيح من الرتبة الثانية ننطلق من المعادلات (7) و (12)، سنكتفي هنا فقط بالتصحيح من الرتبة الثانية الخاص بالمستوى الطاقوي فقط، لأننا سنرى أننا بحاجة فقط للتصحيح من الرتبة الأولى بالنسبة لشعاع الحالة إذا اكتفينا بالتصحيح من الرتبة الثانية للطاقة. في الحقيقة، انطلاقا من العبارة (12) وبضربها في البرا $\langle\varphi_n|$ نجد:

$$\underbrace{\langle\varphi_n|H_0|2\rangle}_{=E_n^0\langle\varphi_n|2\rangle} + \langle\varphi_n|\mathcal{W}|1\rangle = \varepsilon_0\langle\varphi_n|2\rangle + \varepsilon_1 \underbrace{\langle\varphi_n|1\rangle}_{=0} + \varepsilon_2 \underbrace{\langle\varphi_n|\varphi_n\rangle}_{=1} \tag{26-5}$$

يتبين بسهولة أن:

$$\varepsilon_2 = \langle\varphi_n|\mathcal{W}|1\rangle \tag{27-5}$$

يمكن أن نعوض هنا الشعاع $|1\rangle$ بعبارته المعطاة بالعلاقة (23) لنجد أن:

$$\varepsilon_2 = \langle\varphi_n|\mathcal{W}\left(\sum_{k\neq n} \frac{\langle\varphi_k|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)} |\varphi_k\rangle\right) = \sum_{k\neq n} \frac{\langle\varphi_k|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle}{(E_n^0 - E_k^0)} \langle\varphi_n|\mathcal{W}|\varphi_k\rangle \tag{28-5}$$

بما أن: $\langle\varphi_n|\mathcal{W}|\varphi_k\rangle = \langle\varphi_k|\mathcal{W}|\varphi_n\rangle^*$، فإنه يمكن كتابة (28) كما يلي:

$$\varepsilon_2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k | \mathcal{W} | \varphi_n \rangle|^2}{(E_n^0 - E_k^0)} \tag{29-5}$$

ويكون التصحيح من الرتبة الثانية للمستوى الطاقوي المستقر هو:

$$E_n^{(2)} = \lambda^2 \varepsilon_2 = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k | V | \varphi_n \rangle|^2}{(E_n^0 - E_k^0)} \tag{30-5}$$

نلاحظ من خلال عبارة $E_n^{(2)}$ أن كل العناصر اللاّقطرية (طبعا غير المعدومة) للاضطراب V هي من تساهم في التصحيح من الرتبة الثانية للطاقة. أخيرا، تكون عبارة المستوى الطاقوي بالتصحيح الثاني حسب النشر (7):

$$E_n = E_n^0 + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$$

كما يلي:

$$\boxed{E_n = E_n^0 + \langle \varphi_n | V | \varphi_n \rangle + \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \varphi_k | V | \varphi_n \rangle|^2}{(E_n^0 - E_k^0)}} \tag{31-5}$$

في الحقيقة يمكن البحث عن التصحيح من الرتبة الثانية لشعاع الحالة المستقر، لكن الحساب طويل نسبيا، نكتفي إذن بعبارة شعاع الحالة مصححا من الرتبة الأولى فقط كما في العلاقة (25)[3]. نشير مرة أخرى أنه لإيجاد التصحيح من الرتبة الثانية للمستوى الطاقوي احتجنا الى التصحيح من الرتبة الأولى لشعاع الحالة فقط كما هو ظاهر في العبارة (27).

5.2 تأثير الاضطراب على مستوى E_n^0 منحل "Degenerate level"

إذا كان المستوى الطاقوي E_n^0 منحلا ودرجة انحلاله هي g_n، فإن مجموعة الأشعة الذاتية للهاملتوني غير المضطرب H_0 المرفقة بهذا المستوى $\{|\varphi_n^i\rangle\,; i = 1,2, \dots g_n\}$ تشكل أساسا للفضاء الجزئي $\mathscr{E}(E_n^0)$ التابع للقيمة E_n^0. في هذه الحالة يكون البحث عن التصحيح من الرتبة الأولى لهذا المستوى المنحل عائدا إلى البحث عن القيم الذاتية لمؤثر الاضطراب V داخل الفضاء الجزئي $\mathscr{E}(E_n^0)$ الذي بُعده g_n. وبعبارة أخرى نقوم بتقطير المصفوفة المربعة $V^{(n)}$ الممثلة للاضطراب داخل هذا الفضاء الجزئي والتي بعدها هو $g_n \times g_n$. في الحقيقة، إن الكتابة $V^{(n)}$ نقصد بها المصفوفة المُقتطَعة من المصفوفة الكلية V الممثلة للاضطراب في فضاء الحالات الكلي. إن معنى ما قلناه هنا يعود إلى البحث عن حل لمعادلة القيم الذاتية التالية:

$$V^{(n)} |\chi_j\rangle = v_j |\chi_j\rangle \tag{32-5}$$

حيث إن القيم الذاتية v_j هي التصحيحات من الرتبة الأولى للمستوى المستقر E_n^0، أي :

$$E_n^{(1)} = v_j \tag{33-5}$$

فإن كان عدد القيم الذاتية v_j التي نتحصل عليها بحل المعادلة المميزة هو g_n قيمة، فإننا نقول بأن الاضطراب V **يرفع كليا إنحلال المستوى** E_n^0 الذي ينقسم بدوره إلى g_n قيمة جديدة من الشكل:

$$\boxed{(E_n)_j = E_n^0 + v_j} \tag{34-5}$$

حيث يرافق كل قيمة مصححة $(E_n)_j$ الشعاع الذاتي المرافق للقيمة v_j، أي $|\chi_j\rangle$، والذي سنجده على شكل تركيب خطي من الأشعة الذاتية المرفقة بالقيمة E_n^0 أي :

[3] لمن أراد الاطلاع على عبارة شعاع الحالة مصححا من الرتبة الثانية فهي موجودة مثلا في الكتاب:
Quantum mechanics – Schaum's outlines series – Yoav Peleg *et al*, Ch 10 – p 206

$$\boxed{|\chi_j\rangle = \sum_{i=1}^{g_n} c_i |\varphi_n^i\rangle} \tag{35-5}$$

وتعتبر هذه هي أشعة الحالة الجديدة التي تصف النظام بوجود الاضطراب والمرفقة بالمستوى المنحل E_n^0.

يمكن أيضا أن يكون عدد القيم الذاتية لمؤثر الاضطراب أقل من بعد الفضاء الجزئي g_n، أي نتحصل مثلا على f_n قيمة ذاتية حيث $f_n < g_n$، في هذه الحالة نقول بأن الاضطراب V **يرفع جزئيا إنحلال المستوى** E_n^0 الذي ينقسم بدوره إلى f_n قيمة جديدة من الشكل السابق (34)، كما أنه من الممكن أن لا يرفع مطلقا انحلال E_n^0 وذلك بأن نجد له قيمة ذاتية وحيدة في الفضاء الجزئي المذكور.

3. الطريقة التغايرية

وتستخدم هذه الطريقة عند عدم معرفتنا أصلا لمستويات طاقة الجملة. وهي تعتمد على النظرية الأساسية التالية

1.3 نظرية

إذا كانت $|\varphi\rangle$ حلا تقريبيا للهاملتوني H وكانت E_0 هي طاقة المستوى الأساسي (أي أصغير قيمة من بين القيم الذاتية للهاملتوني H)، فإن

$$\langle H\rangle = \frac{\langle\varphi|H|\varphi\rangle}{\langle\varphi|\varphi\rangle} \geq E_0 \tag{36-5}$$

البرهان

إذا كانت $|\psi_n\rangle$ هي الأشعة الذاتية للهاملتوني H فإن

$$H|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle; \quad E_n \geq E_0; \quad \langle\psi_n|\psi_{n'}\rangle = \delta_{nn'} \tag{37-5}$$

يمكن دائما نشر الحل التقريبي $|\varphi\rangle$ على أشعة القاعدة $\{|\psi_n\rangle\}$ كما يلي

$$|\varphi\rangle = \sum_n c_n|\psi_n\rangle \Rightarrow \langle\varphi|\varphi\rangle = \sum_n |c_n|^2 \tag{38-5}$$

حيث

$$c_n = \langle\psi_n|\varphi\rangle \tag{39-5}$$

نجد إذن أن

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = \sum_n E_n|c_n|^2 \geq \sum_n E_0|c_n|^2 = E_0\langle\varphi|\varphi\rangle \tag{40-5}$$

وهو المطلوب.

2.3 نظرية ريتز

بصفة عامة، تكون القيمة المتوسطة $\langle H\rangle$ مستقرة بجوار القيم الذاتية للهاملتوني. أي

$$\delta\langle H\rangle = \delta\langle\psi|H|\psi\rangle = 0 \tag{41-5}$$

حسب (5-41)، فإن $|\psi\rangle$ شعاع ذاتي للهاملتوني مرفق بالقيمة الذاتية $\langle H\rangle$. تستعمل طريقة ريتز لتحديد مستويات الطاقة للجملة بصورة تقريبية وذلك بواسطة ما نسميه أشعة الحالة التجريبية. فإذا كانت القيمة المتوسطة $\langle H\rangle(\alpha)$ التي نتحصل عليها باستعمال شعاع الحالة التجريبي $|\psi(\alpha)\rangle$ كدالة في الوسيط α تُظهر عدّة قيم حدّية، فإّن هذه الأخيرة تمثل القيم التقريبية لبعض مستويات طاقة الجملة E_n.

3.3 تطبيق الطريقة التغايرية

نحاول في هذه الفقرة تطبيق الطريقة التغايرية على مثال بسيط وهو الهزاز التوافقي في بعد واحد لنوضح كيفية العمل بها. عبارة هاملتوني هذا الهزاز هي كالتالي

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2 \tag{42-5}$$

إن الحلول الدقيقة لهذه المسألة عبر الحل المباشر لمعادلة شرودينغر معروفة، وهي تعطي المستويات الطاقوية التالية

$$E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right)\ ;n=0,1,2,\dots \tag{43-5}$$

وبالتالي فإن المستوى الأساسي للجملة هو

$$E_0=\frac{\hbar\omega}{2} \tag{44-5}$$

سنحاول إيجاد هذه المستوى الأساسي باستعمال الطريقة التغايرية، ونختار كدالة موجية تجريبية الدالة التالية

$$\psi_\alpha(x)=e^{-\alpha x^2}\ ;\ \alpha>0 \tag{45-5}$$

نحسب القيمة المتوسطة $\langle H\rangle$ حسب العبارة (5-36) ونكتب

$$\langle H\rangle(\alpha)=\frac{{}_\alpha\langle\psi|H|\psi\rangle_\alpha}{{}_\alpha\langle\psi|\psi\rangle_\alpha} \tag{46-5}$$

حسب (5-45) نجد

$${}_\alpha\langle\psi|\psi\rangle_\alpha=\int_{-\infty}^{+\infty}dxe^{-2\alpha x^2}=\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \tag{47-5}$$

كما أننا نجد حسب (5-42) ما يلي

$${}_\alpha\langle\psi|H|\psi\rangle_\alpha=\int_{-\infty}^{+\infty}dxe^{-\alpha x^2}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}m\omega^2x^2\right)e^{-\alpha x^2}$$

وبإجراء العمليات الحسابية اللازمة نتوصل إلى النتيجة

$${}_\alpha\langle\psi|H|\psi\rangle_\alpha=\left(\frac{\alpha\hbar^2}{2m}+\frac{1}{8\alpha}m\omega^2\right)\sqrt{\frac{\pi}{2\alpha}} \tag{48-5}$$

وبتعويض كل من (5-47) و (5-48) في (5-46) نجد

$$\langle H\rangle(\alpha)=\frac{\alpha\hbar^2}{m}+\frac{1}{4\alpha}m\omega^2 \tag{49-5}$$

وبتطبيق نظرية ريتز نجد

$$\delta\langle H\rangle(\alpha_0)=0\Rightarrow\frac{\hbar^2}{m}-\frac{1}{4\alpha_0^2}m\omega^2=0\Rightarrow\alpha_0=\frac{m\omega}{2\hbar} \tag{50-5}$$

وبتعويض α_0 في (5-49) نجد أن

$$\boxed{\langle H\rangle(\alpha_0) = \frac{\hbar\omega}{2} = E_0} \tag{51-5}$$

ونرى إذن أنه يتفق مع القيم الدقيقة (5-44).

تمرين

1- استخدم الدالة الموجية التالية لإيجاد المستوى الأساسي للهزاز التوافقي أحادي البعد

$$\psi_\alpha(x) = \frac{1}{x^2+\alpha}\ ;\ \alpha > 0$$

2- قارن النتيجة مع المثال السابق

3- استعمل الدالة الموجية التالية لحساب المستوى الطاقوي الثاني

$$\psi_\alpha(x) = xe^{-\alpha x^2}\ ;\ \alpha > 0$$

تمـاريـــــن

التمرين الأول – محلول -

نعتبر نظاما فيزيائيا فضاء حالاته $\mathscr{E}$ منسوب إلى الأساس المتعامد والمقنّن $\{|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle\}$. تُعطى المصفوفة الممثلة للهاملتوني الكلي H في هذه القاعدة كما يلي:

$$H = \begin{pmatrix} -1 & \eta \\ \eta & 1 \end{pmatrix}$$

حيث: $\eta \ll 1$. في الحقيقة، يمكن اعتبار هذا الهاملتوني الكلي H كهاملتوني غير مضطرب H_0 نضيف له اضطرابا V غير متعلق بالزمن. أي يمكن كتابته على الشكل $H = H_0 + V$ حيث:

$$H_0 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad\qquad V = \eta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

.1 أوجد بدون حساب القيم الذاتية E_n^0 والأشعة الذاتية المرفقة بها للهاملتوني المستقر H_0 مع تبيين درجة انحلال كل مستوى.

.2 أ- أحسب طاقة المستوى الأساسي مُصَححَّةً إلى الرتبة الثانية.

ب -أحسب شعاع الحالة للمستوى الأساسي مصحّحًا إلى الرتبة الأولى.

.3 أحسب طاقة المستوى المثار مُصَححَّةً إلى الرتبة الثانية.

نريد الان حساب مستويات طاقة الجملة بدون استعمال نظرية الاضطرابات، أي حساب العبارة الدقيقة لها، لذلك سنعتبر المصفوفة الكلية الممثلة للهاملتوني الكلي H المعطاة أعلاه.

.4 أحسب قيم طاقة الجملة انطلاقا من هذه المصفوفة (لا داعي لحساب أشعة الحالة المرفقة).

.5 إذا أخذنا في الاعتبار أنّ $\eta \ll 1$، فباستعمال التقريب التالي:

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} \quad if \quad x \ll 1$$

أثبت أن قيم الطاقة الدقيقة تؤول إلى القيم المحسوبة باستعمال نظرية لاضطرابات.

❖ الحـــل

.1 القيم الذاتية E_n^0 والأشعة الذاتية للهاملتوني المستقر H_0

بما أن المصفوفة الممثلة للهاملتوني المستقر هي مصفوفة قطرية فإن:

$$\begin{cases} E_1^0 = -1 \rightarrow \text{المستوى الأساسي} \rightarrow \text{بسيطة} \rightarrow |\varphi_1\rangle \\ E_2^0 = +1 \rightarrow \text{المستوى المثار} \rightarrow \text{بسيطة} \rightarrow |\varphi_2\rangle \end{cases}$$

.2 أ- حساب طاقة المستوى الأساسي E_1^0 مُصَححَّةً إلى الرتبة الثانية

$$E_1 \cong E_1^0 + E_1^{(1)} + E_1^{(2)}$$

حسب مصفوفة الاضطراب فإن التصحيح من الرتبة الأولى معدوم:

$$E_1^{(1)} = \langle\varphi_1|V|\varphi_1\rangle = 0$$

أما التصحيح من الرتبة الثانية:

$$E_1^{(2)} = \sum_{k\neq 1} \frac{|\langle\varphi_k|V|\varphi_1\rangle|^2}{E_1^0 - E_k^0} = \frac{|\langle\varphi_2|V|\varphi_1\rangle|^2}{E_1^0 - E_2^0} = -\frac{\eta^2}{2}$$

وبالتالي يكون تصحيح المستوى الأساسي إلى الرتبة الثانية هو:

$$E_1 = -1 + 0 - \frac{\eta^2}{2} = -\left(1 + \frac{\eta^2}{2}\right)$$

ب -حساب شعاع الحالة للمستوى الأساسي مصحّحًا إلى الرتبة الأولى

$$|\psi_1\rangle = |\varphi_1\rangle + \sum_{k\neq 1} \frac{\langle\varphi_k|V|\varphi_1\rangle}{E_1^0 - E_k^0}|\varphi_k\rangle$$
$$= |\varphi_1\rangle + \frac{\langle\varphi_2|V|\varphi_1\rangle}{E_1^0 - E_2^0}|\varphi_2\rangle$$

إذن:

$$|\psi_1\rangle = |\varphi_1\rangle - \left(\frac{\eta}{2}\right)|\varphi_2\rangle$$

3. حساب طاقة المستوى المُثار E_2^0 مُصَحَحَّةً إلى الرتبة الثانية

$$E_2 \cong E_2^0 + E_2^{(1)} + E_2^{(2)}$$

حسب مصفوفة الاضطراب فإن التصحيح من الرتبة الأولى معدوم:

$$E_2^{(1)} = \langle\varphi_2|V|\varphi_2\rangle = 0$$

أما التصحيح من الرتبة الثانية:

$$E_2^{(2)} = \sum_{k\neq 2} \frac{|\langle\varphi_k|V|\varphi_2\rangle|^2}{E_2^0 - E_k^0} = \frac{|\langle\varphi_1|V|\varphi_2\rangle|^2}{E_2^0 - E_1^0} = \frac{\eta^2}{2}$$

وبالتالي يكون تصحيح المستوى المثار إلى الرتبة الثانية هو:

$$E_2 = 1 + 0 + \frac{\eta^2}{2} = \left(1 + \frac{\eta^2}{2}\right)$$

4. حساب قيم طاقة الجملة انطلاقا من المصفوفة الممثلة للهاملتوني الكلي

يمكن إيجاد القيم الذاتية بحل المعادلة المميزة للهاملتوني:

$$\text{Dét}(H - E_n I) = 0 \Rightarrow \begin{vmatrix} -1 - E_n & \eta \\ \eta & 1 - E_n \end{vmatrix} = 0$$
$$\Rightarrow 1 - E_n^2 + \eta^2 = 0 \Rightarrow \begin{cases} E_1 = -\sqrt{1+\eta^2} \\ E_2 = +\sqrt{1+\eta^2} \end{cases}$$

5. إثبات أن قيم الطاقة الدقيقة تؤول إلى القيم المحسوبة باستعمال نظرية لاضطرابات

إذا أخذنا في الاعتبار أنّ $\eta \ll 1$ فباستعمال التقريب التالي:

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} \;\; if \;\; x \ll 1$$

نجد أن:

$$\begin{cases} E_1 = -\sqrt{1+\eta^2} \approx -\left(1 + \frac{\eta^2}{2}\right) \\ E_2 = +\sqrt{1+\eta^2} \approx +\left(1 + \frac{\eta^2}{2}\right) \end{cases}$$

وهي نفس القيم المحسوبة باستعمال نظرية لاضطرابات

التمرين الثاني

في تمثيل الموضع $\{x\}$، تُعطى عبارة هاملتوني جسيم كتلته m مشحون بشحنة q خاضع لكمون هزاز توافقي في بعد واحد كما يلي:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

إن قيم الطاقة التي هي حلول لمعادلة القيم الذاتية لهذا الهاملتوني المستقر $H_0|n\rangle = E_n^0|n\rangle$ تعطى بالعبارة:

$$E_n^0 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad ; \quad n = 0,1,2, \dots$$

حيث إن الاشعة الذاتية $\{|n\rangle\}$ متعامدة ومقننة. إذا طبقنا على هذا الجسيم المشحون حقلا كهربائيا ثابتا $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ اتجاهه وفق المحور (Ox)، فإن هاملتوني الجملة يصبح $H = H_0 + V$، حيث V هي طاقة التفاعل الكهروستاتيكي المعطاة بالعبارة:

$$V = -q\mathcal{E}X$$

حيث X هو مؤثر الموضع.

1. بإجراء التغيير $x = x' + (q\mathcal{E}/m\omega^2)$ في الهاملتوني المستقر H_0 أثبت أن العبارة الدقيقة لمستويات الطاقة الجديدة الموافقة للهاملتوني المضطرب H تعطى ب:

$$E_n = E_n^0 - (q^2\mathcal{E}^2/2m\omega^2)$$

2. باعتبار طاقة التفاعل الكهروستاتيكي V كاضطراب مستقر للجملة، أثبت باستعمال نتائج نظرية الاضطرابات المستقرة أننا نجد نفس العبارة الدقيقة E_n كما في السؤال الأول.

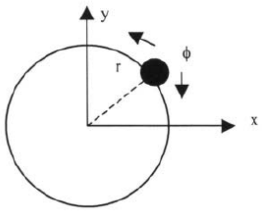
3. أوجد عبارة شعاع الحالة $|\psi_n\rangle$ المصحح من الرتبة الأولى والمرافق للمستوى الطاقوي المضطرب E_n.

معطيات:

$$X|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\{\sqrt{n+1}|n+1\rangle + \sqrt{n}|n-1\rangle\}$$

التمرين الثالث

إن مسألة دوران جزيء ثنائي الذرة يمكن ردها إلى المسألة المكافئة لها فيزيائيا المتمثلة في جسيم (وهمي) يدور حول مركز الكتل لهذا الجزيء (الذي نعتبره مبدأ الاحداثيات) عبر مسار دائري نصف قطره r. في الحقيقة، البعد r هو المسافة الفاصلة بين ذراتي هذا الجزيء. إن عزم عطالة الجسيم الوهمي إذن هو $I = \mu r^2$. حيث μ هي الكتلة المختصرة للجزيء. تسمى هذه المسألة المكافئة مسألة الدوار الصلد "Rigid rotator" كما في الشكل أدناه. سنفترض أن هذا الجسيم الدوّار يمتلك شحنة $(q < 0)$ (ربما تكون ناشئة مثلا عن استقطاب أحد ذرات الجزيء لالكترونات الذرة الأخرى، فنقول أن الجزيء يملك عزم ثنائي قطب كهربائي دائم $\boldsymbol{\mathcal{D}} = q r \boldsymbol{u}_r$)



1. باستخدام عبارة مؤثر اللابلاسيان Δ المعطاة في الاحداثيات القطبية أسفله، اكتب عبارة الهاملتوني المستقر H_0 بدلالة L_z^2.

2. أثبت أن القيم الذاتية و الدوال الذاتية المرفقة بهذا الهاملتوني تعطى بالعبارات التالية:

$$\begin{cases} \chi_m(\varphi) = \langle\varphi|\chi_m\rangle = \left(1/\sqrt{2\pi}\right)exp(im\varphi); \ 0 \le \varphi < 2\pi \\ E_m^0 = (\hbar^2/2I)m^2; \qquad m = 0, \pm1, \pm2, .. \end{cases}$$

3. ما هي درجة انحلال هذه المستويات الطاقوية E_m^0؟

نطبق الان على هذا الجزيء اضطرابا ضعيفا V مصدره حقل كهربائي ثابت وفق المحور (Ox). يمكن أن نبرهن بسهولة أن عبارة طاقة التفاعل الكهروستاتيكي بين الحقل والجسيم الدوار المشحون هي:

$$V = -\boldsymbol{\mathcal{D}} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} = \lambda \cos(\varphi)$$

4. أعط عبارة الوسيط λ.

5. علما أن $\lambda \ll 1$، أوجد عبارة المستوى الطاقوي الأساسي مصححا إلى الرتبة الثانية.

6. أحسب التصحيح من الرتبة الأولى للمستوى المثار الأول مع أشعة الحالة المرافقة له.

معطيات:

$$\langle \chi_m | \cos(\varphi) | \chi_n \rangle = \frac{1}{2}\left(\delta_{m,n+1} + \delta_{m,n-1}\right)$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$