الباب الثالث عشر

نظرية الاضطراب للحالات المستقرة

(Time-Independent Perturbation Theory)

إلى الآن تعاملنا مع نظام فيزيائية لها حلول تحليلية كاملة. هذا بالطبع ناتج من الشكل المبسط للجزء الخاص بجهد التفاعل بالهملتونيان (الابتدائي) والذي أدى لحل معادلة شرودنجر بدون طرق تقريبية. والآن ماهو العمل إذا لم يكن جهد التفاعل وبالتالي الهملتونيان الجديد (المعدل) ليس بالشكل البسيط؟ من السهل عادةً الاعتماد على الحلول العددية لحل المعادلات التفاضلية باستخدام الكمبيوتر. ولكن، إذا لم يكن هناك فرق كبير بين الهملتونيان المعدل والابتدائي فإننا نستطيع أن نستخدم نتائج نظرية الاضطراب لإيجاد قيم تقريبية للطاقة والدوال المميزة.

فما هي نظرية الاضطراب؟ هي نظرية تعمل بدرجة دقة عالية في حالة إضافة اضطراب (حد) صغير جداً للطاقة الكلية للنظام الفيزيائي. ويصبح الهملتونيان الكلي $\hat{H}$ ماهو إلا مجموع جزئين: الأول هو الهملتونيان غير المضطرب $\hat{H}_o$ (وهو الجزء الممكن إيجاد حل كامل له تحليلياً) والثاني هو الجزء الصغير جداً والمسؤل عن الاضطراب $\hat{H}'$:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}', \qquad \hat{H}' << \hat{H}_o \qquad \textbf{(1)}$$

وتصبح المعادلة المميزة الحقيقية هي:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \qquad \textbf{(2)}$$

وخطتنا هنا هي أن نضع الهاملتونيان الجديد (وبالتالي طاقة ودالة النظام المضطرب) على هيئة مجموعة من الحدود (أو متسلسلة شبيهة بمتسلسلة تيلور). وحيث إن الاضطراب ماهو إلا جزء بسيط، لذا فإننا سوف نحتفظ بحدين أو ثلاثة حدود من المتسلسلة لإيجاد أقرب قيمة تقريبية للطاقة الحقيقية.

نظراً للشبه بين هذه الطريقة ومتسلسلة تيلور فسوف نأخذ مثالاً بسيطا لمتسلسلة تيلور للدالة:

$$f(x) = (1+x)^{1/2}$$

حيث إن أول ثلاثة حدود من المتسلسلة حول $x=0$ هو:

$$f(x) = 1 + \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 + \ldots.$$

إذا اعتبرنا أن x هي الاضطراب بالنسبة إلى القيمة 1 (غير المضطربة). وإذا كانت $x << 1$ فإن الحدين المضافين للواحد سيكونان ملائمين لإيجاد قيمة تقريبية الدالة $f(x)$. أول حد (يحتوي على x) يقال عنه التصحيح من الدرجة الأولى و الحد الثاني (الذي يحتوي على x^2) يقال عنه التصحيح من الدرجة الثانية.

كمثال، القيمة الحقيقية للدالة عند $(x=0.2)$ هي $f(x=0.2)=1.0954451$. وباستخدام ثلاثة حدود للدالة فقط نجد أن:

$$f(0.2)=1.000+0.100-0.005=1.095$$

وهي أقل من القيمة الحقيقية بنسبة 0.04% .

وسنحاول في دراستنا التالية أن نستخدم الطريقة نفسها لإيجاد التصحيحات التقريبية لطاقة النظام المضطرب.

أ- اضطراب المستويات وحيدة الانتماء (المنفردة)

Nondegenerate States Perturbation

دعونا نعرف الدالة المميزة غير المضطربة بالرمز $\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$ حيث إن الرمز (0) يدل على الدالة المميزة للهملتونيان $\hat{H}_o$ والتي تحقق المعادلة المميزة:

$$\hat{H}_o\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \qquad (3)$$

حيث $E_n^{(0)}$ هى الطاقة المميزة للمستوى n (أحد المستويات الخاصة بالهملتونيان $\hat{H}_o$). وللتبسيط فقط سوف نضع المعادلة (3) بالصورة:

$$\hat{H}_o\left|n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^{(0)}\right\rangle \qquad (4)$$

وسنفترض هنا أن قيمة الدالة المميزة الحقيقية $\left|\psi\right\rangle$ للهملتونيان الكلي $\hat{H}$ قريبة جداً من الدالة المميزة غير المضطربة $\left|n^{(0)}\right\rangle$ بحيث بإمكاننا وضعها بالشكل المتسلسل:

$$\left|\psi\right\rangle = \left|n^{(0)}\right\rangle + \left|a\right\rangle + \left|b\right\rangle + \ldots \qquad (5)$$

حيث $\left|a\right\rangle$ هو التصحيح من الدرجة الأولى و $\left|b\right\rangle$ هو التصحيح من الدرجة الثانية للدالة $\left|n^{(0)}\right\rangle$. وبالمثل، سنفترض هنا أن قيمة الطاقة المميزة الحقيقية E قريبة جداً من الطاقة المميزة غير المضطربة $E_n^{(0)}$ بحيث نتمكن من وضعها بالشكل المتسلسل:

$$E = E_n^{(0)} + \in_1 + \in_2 + \ldots \qquad (6)$$

حيث $\in_1$ هو التصحيح من الدرجة الأولى و $\in_2$ هو التصحيح من الدرجة الثانية للطاقة $E_n^{(0)}$. والسؤال الآن هو كيف نوجد هذه التصحيحات (التعديلات)، وخصوصاً للطاقة؟ حيث إن الطاقة هي من الأوليات المطلوبة للفيزيائيين والكيميائيين. ولإعطاء أنفسنا دفعة قوية نحو إيجاد حل لهذه المعضلة، سنفترض وسيطاً صحيحاً (Integer parameter) هو λ. هذا الوسيط له قيمتان فقط وهما الصفر أو الواحد، وعند إعطاء هذا الوسيط قيمة صفرية ($\lambda=0$) فإنه يلغي أي اضطراب وبالتالي يلغي أي تعديل وعند إعطائه قيمة الواحد الصحيح ($\lambda=1$) فإنه يظهر الاضطراب وبالتالي التعديل للرتب المختلفة، ويصبح الهملتونيان الكلي بالصورة:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \lambda \hat{H}' \qquad (7)$$

المعادلتان (5) و(6) تكتبان بالشكل:

$$|\psi\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda|a\rangle + \lambda^2|b\rangle + ... \quad \textbf{(8)}$$

$$E = E_n^{(0)} + \lambda \in_1 + \lambda^2 \in_2 + ... \quad \textbf{(9)}$$

ولنا هنا ملاحظتان:

1- عندما $\lambda = 0$ فإننا نحصل على القيم المميزة للدالة والطاقة غير المضطربة فقط، وعندما $\lambda = 1$ فإننا نحصل على التصحيح المضاف للقيم المميزة للدالة والطاقة.

2- من المنطقي أن يظهر التصحيح من الدرجة الثانية باحتوائه مربع الوسيط λ^2 حيث نتوقع أن التصحيح من الدرجة الثانية (للدالة و الطاقة) سوف يحتوي على مربع $\hat{H}'$.

بالتعويض من المعادلات (7-9) بالمعادلة (2) نجد:

$$\left(\hat{H}_o + \lambda \hat{H}'\right)\left(|n^{(0)}\rangle + \lambda|a\rangle + \lambda^2|b\rangle + \cdots\right) = \left(E_n^{(0)} + \lambda \in_1 + \lambda^2 \in_2 + \cdots\right)\left(|n^{(0)}\rangle + \lambda|a\rangle + \lambda^2|b\rangle + \cdots\right) \quad \textbf{(10)}$$

وهدفنا الآن هو أن يكون التصحيح من الدرجة الأولى يعتمد على $\hat{H}'$ والتصحيح من الدرجة الثانية يعتمد على $\hat{H}'^2$. وهذا يتأتى بمساواة معاملات الوسيط λ (لنفس الدرجة) ("equating the powers of λ") **بطرفي المعادلة (10). دعونا نساوي المعاملات لأول ثلاث قوى للوسيط λ :**

مساواة معاملات λ^0 تعطي:

$$\hat{H}_o|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \quad \textbf{(11)}$$

وهي ببساطة معادلة شرودنجر للهملتونيان غير المضطرب كما كتبت بمعادلة ((4.

ومساواة معاملات λ^1 تعطي:

$$\hat{H}_o|a\rangle + \hat{H}'|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|a\rangle + \in_1|n^{(0)}\rangle \quad \textbf{(12)}$$

ومساواة معاملات λ^2 تعطي:

$$\hat{H}_o|b\rangle + \hat{H}'|a\rangle = E_n^{(0)}|b\rangle + \in_1|a\rangle + \in_2|n^{(0)}\rangle \quad \textbf{(13)}$$

وسنتوقف هنا حيث إن التصحيح من الدرجة الثانية يعتبر كافياً لمعظم النظم الفيزيائية المهمة لنا في هذا المنهج المبسط.

كيفية حساب <u>التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة</u>:

باستخدام الضرب القياسي للمعادلة (12) من اليسار بالدالة $\langle n^{(0)}|$ تصبح:

$$\langle n^{(0)}|\hat{H}_o|a\rangle + \langle n^{(0)}|\hat{H}'|n^{(0)}\rangle = \langle n^{(0)}|E_n^{(0)}|a\rangle + \langle n^{(0)}|\in_1|n^{(0)}\rangle \quad \textbf{(14)}$$

وباستخدام خاصية الترافق للهملتونيان $\hat{H}$ ($\hat{H} = \hat{H}^\dagger$) نجد أن:

$$\left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}_o\right|a\right\rangle = \left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}_o^{\dagger}\right|a\right\rangle \tag{15}$$

$$\begin{aligned}\left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}_o^{\dagger}\right|a\right\rangle &= \left(\left\langle a\left|\hat{H}_o\right|n^{(0)}\right\rangle\right)^* \\ &= E_n^{(0)*}\left(\left\langle a\middle|n^{(0)}\right\rangle\right)^* \\ &= E_n^{(0)*}\left\langle n^{(0)}\middle|a\right\rangle\end{aligned} \tag{16}$$

وحيث إن القيمة المميزة $E_n^{(0)}$ هي قيمة حقيقية فإن $E_n^{(0)*} = E_n^{(0)}$ لذا نستطيع أن نصل إلى المعادلة التالية:

$$\left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}_o\right|a\right\rangle = E_n^{(0)}\left\langle n^{(0)}\middle|a\right\rangle \tag{17}$$

بالإمكان أيضاً إخراج الطاقة من الأقواس بالطرف الأيمن للمعادلة (14) حيث إنها ثوابت لنصل إلي:

$$E_n^{(0)}\left\langle n^{(0)}\middle|a\right\rangle + \left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}'\right|n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left\langle n^{(0)}\middle|a\right\rangle + \in_1 \underbrace{\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(0)}\right\rangle}_{=1} \tag{18}$$

وقد أخذنا في الاعتبار أن الدالة $\left|n^{(0)}\right\rangle$ معيرة لذا فإن <u>التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة</u> $\in_1$ يعطى بالمعادلة:

$$\boxed{\in_1 = \left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}'\right|n^{(0)}\right\rangle} \tag{19}$$

كيفية حساب <u>التصحيح من الرتبة الثانية للطاقة</u> $\in_2$

حيث أننا وجدنا طريقة ناجحة لإيجاد $\in_1$ فلنحاول بنفس الطريقة إيجاد $\in_2$. باستخدام الضرب القياسي للمعادلة (13) من اليسار بالدالة $\left\langle n^{(0)}\right|$ تصبح:

$$\left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}_o\right|b\right\rangle + \left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}'\right|a\right\rangle = \left\langle n^{(0)}\left|E_n^{(0)}\right|b\right\rangle + \left\langle n^{(0)}\left|\in_1\right|a\right\rangle + \left\langle n^{(0)}\left|\in_2\right|n^{(0)}\right\rangle \tag{20}$$

وبحساب الحدود الخمسة نجد:

$$E_n^{(0)}\left\langle n^{(0)}\middle|b\right\rangle + \left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}'\right|a\right\rangle = E_n^{(0)}\left\langle n^{(0)}\middle|b\right\rangle + \in_1\left\langle n^{(0)}\middle|a\right\rangle + \in_2\left\langle n^{(0)}\middle|n^{(0)}\right\rangle \tag{21}$$

وبالتالي فإن <u>التصحيح من الدرجة الثانية للطاقة</u> $\in_2$ يعطي بالمعادلة:

$$\in_2 = \left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}'\right|a\right\rangle - \in_1 \underbrace{\left\langle n^{(0)}\middle|a\right\rangle}_{=0} \tag{22}$$

وذلك بفرض أن الدالتين $\left|a\right\rangle$ و $\left|n^{(0)}\right\rangle$ متعامدتان، ولهذا تؤول المعادلة (22) إلى:

$$\in_2 = \left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}'\right|a\right\rangle \tag{23}$$

لاحظ هنا أنه لحساب التصحيح من الدرجة الثانية للطاقة نحتاج لمعرفة التصحيح من الدرجة الأولى للدالة، أي $\left|a\right\rangle$، فكيف نحسبها؟ بالنظر مرةً أخرى للمعادلة (12) وإعادة ترتيبها لنحصل على الآتي:

$$\hat{H}_o\left|a\right\rangle = E_n^{(0)}\left|a\right\rangle - \left(\hat{H}' - \in_1\right)\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{24}$$

هذه معادلة تفاضلية للدالة $|a\rangle$ بالإمكان محاولة حلها لكل نظام بعينه. لكننا سوف نستخدم طريقة المتسلسلات ونضع $|a\rangle$ بدلالة الدوال المميزة للهملتونيان $\hat{H}_o$ حيث إنهم يكونون فئة كاملة (Complete set)، ولذلك:

$$|a\rangle = \sum_{\substack{m=0 \\ m\neq n}}^{\infty} c_m \left|m^{(0)}\right\rangle \qquad \textbf{(25)}$$

وهناك بعض الملاحظات على الصيغة (25):

1- الدوال $\left|m^{(0)}\right\rangle$ ماهي إلا الدوال المميزة للهملتونيان $\hat{H}_o$. ويجب أن نتذكر أن الدالة المميزة الكلية $|\psi\rangle$ قريبة جداً في الشكل من الدوال المميزة غير المضطربة $\left|n^{(0)}\right\rangle$.

2- لم تُضف الدالة $\left|n^{(0)}\right\rangle$ بالمفكوك ($m \neq n$) حيث إننا افترضنا شرط التعامد $\left\langle n^{(0)}\middle|m^{(0)}\right\rangle = 0$ وبالتالي فإنها لا تشارك في تكوين $|a\rangle$.

3- المعاملات c_m ما هي إلا

$$c_m = \left\langle m^{(0)}\middle|a\right\rangle \qquad \textbf{(26)}$$

بالتالي:

$$|a\rangle = \sum_{\substack{m=0 \\ m\neq n}}^{\infty} \left|m^{(0)}\right\rangle\left\langle m^{(0)}\middle|a\right\rangle \qquad \textbf{(27)}$$

باستخدام الضرب القياسي للمعادلة ((24 من اليسار بالدالة $\left\langle m^{(0)}\right|$ تصبح:

$$\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{H}_o\middle|a\right\rangle = \left\langle m^{(0)}\middle|E_n^{(0)}\middle|a\right\rangle - \left\langle m^{(0)}\middle|\left(\hat{H}' - \in_1\right)\middle|n^{(0)}\right\rangle \qquad \textbf{(28)}$$

$$E_m^{(0)}\left\langle m^{(0)}\middle|a\right\rangle = E_n^{(0)}\left\langle m^{(0)}\middle|a\right\rangle - \left\langle m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|n^{(0)}\right\rangle + \in_1 \underbrace{\left\langle m^{(0)}\middle|n^{(0)}\right\rangle}_{=0} \qquad \textbf{(29)}$$

ومن المعادلة (29) نجد أن:

$$\left\langle m^{(0)}\middle|a\right\rangle = -\frac{\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|n^{(0)}\right\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \qquad \textbf{(30)}$$

أخيراً نستطيع أن نجمع نتائجنا بالتعويض من (30) في (23) لنحصل على التصحيح الأول للدالة بالشكل:

$$\boxed{|a\rangle = -\sum_{\substack{m=0 \\ m\neq n}}^{\infty} \left|m^{(0)}\right\rangle \frac{\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|n^{(0)}\right\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}} \qquad \textbf{(31)}$$

بالتعويض من (31) في (23) نحصل على:

$$\in_2 = \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| - \sum_{\substack{m=0 \\ m\neq n}}^{\infty} \middle| m^{(0)} \right\rangle \frac{\left\langle m^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| n^{(0)} \right\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} \rangle$$

$$= -\sum_{\substack{m=0 \\ m\neq n}}^{\infty} \frac{\left\langle n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| m^{(0)} \right\rangle \left\langle m^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| n^{(0)} \right\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

وأخيراً

$$\boxed{\in_2 = -\sum_{\substack{m=0 \\ m\neq n}}^{\infty} \frac{\left| \left\langle n^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| m^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}}} \qquad (32)$$

وهذا هو التصحيح من الدرجة الثانية للطاقة.

لاحظ هنا مايلي:

1- **المعادلة (32) تحتوي على مربع الاضطراب $\hat{H}'$ كما افترضنا مسبقاً.**

2- **التجميع في المعادلات (31) و(32) يحتوي على عدد لانهائي من الحدود، ولكن عملياً، ونظراً لبعض الشروط، فإننا نأخذ في الاعتبار عدداً قليلاً من الحدود (وخصوصاً القريبة من بعضها البعض) للحصول على قيمة تقريبية للتصحيح.**

3- **$E_m^{(0)}$ لا يمكن أن تتساوى مع $E_n^{(0)}$ وإلا فإن $\in_2 \to \infty$، وقد وضع الشرط $m \neq n$ حتى نتجنب هذه الحالة.**

في المستويات متعددة الانتماء (Degenerate states) لا نستطيع تجنب الشرط الثالث حيث نجد أنه لبعض المستويات $E_m^{(0)} = E_n^{(0)}$. لذلك فإن هذه الطريقة لا تصلح للمستويات متعددة الانتماء وسنضطر للتعامل مع هذه الحالة بطريقة أخرى.

ب- اضطراب المستويات متعددة الانتماء

Degenerate State Perturbation

هي الحالة التي تكون فيها الطاقة المميزة للنظام لها أكثر من دالة مميزة، بمعنى أن المعادلة (11) تؤول إلى:

$$\begin{aligned} \hat{H}_o \left| n_1^{(0)} \right\rangle &= E_n^{(0)} \left| n_1^{(0)} \right\rangle \\ \hat{H}_o \left| n_2^{(0)} \right\rangle &= E_n^{(0)} \left| n_2^{(0)} \right\rangle \\ &\vdots \\ \hat{H}_o \left| n_p^{(0)} \right\rangle &= E_n^{(0)} \left| n_p^{(0)} \right\rangle \end{aligned} \qquad (33)$$

ولإيجاد التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة* نجد أننا يجب أن نبحث عن حل معادلة المحدد العام:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\in_1 & H_{12} & \cdots & H_{1p} \\ H_{21} & H_{22}-\in_1 & \cdots & H_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ H_{p1} & H_{p2} & \cdots & H_{pp}-\in_1 \end{vmatrix} = 0 \qquad \textbf{(34)}$$

والذي يمكن وضعه بالصورة المدمجة:

$$\left| H_{ij} - \delta_{ij} \in_1 \right| = 0,$$

حيث عناصر المصفوفة H_{ij} تعرف كالتالي:

$$H_{ij} = \left\langle n_i^{(0)} \right| \hat{H}' \left| n_j^{(0)} \right\rangle \qquad \textbf{(35)}$$

ونظراً لأهمية وصعوبة هذا الموضوع فإننا نوجه نظر القارئ إلى أننا افردنا الملحق (A) لدراسة ظاهرة من أهم تطبيقات المستويات متعددة الانتماء وهي ظاهرة العالِم شتارك.

واجب منزلي: إثبت المعادلة (34).

الحل: نفترض لكل منسوب n عدداً من المستويات $\left| n_i^{(0)} \right\rangle$ حيث $i = 1, 2, \cdots, p$، بالتالي فإن المعادلة(33) يمكن وضعها بالصورة المبسطة:

$$\hat{H}_o \left| n_i^{(0)} \right\rangle = E_n^{(0)} \left| n_i^{(0)} \right\rangle, \qquad i = 1, 2, \cdots, p$$

وباستخدام مفكوك الدوال:

$$\left| n^{(0)} \right\rangle = c_1 \left| n_1^{(0)} \right\rangle + c_2 \left| n_2^{(0)} \right\rangle + \cdots,$$
$$\left| a \right\rangle = a_1 \left| n_1^{(0)} \right\rangle + a_2 \left| n_2^{(0)} \right\rangle + \cdots,$$

بالمعادلة (12)، نحصل على:

$$\hat{H}_o \left[a_1 \left| n_1^{(0)} \right\rangle + a_2 \left| n_2^{(0)} \right\rangle + \cdots \right] + \hat{H}' \left[c_1 \left| n_1^{(0)} \right\rangle + c_2 \left| n_2^{(0)} \right\rangle + \cdots \right]$$
$$= E_n^{(0)} \left[a_1 \left| n_1^{(0)} \right\rangle + a_2 \left| n_2^{(0)} \right\rangle + \cdots \right] + \in_1 \left[c_1 \left| n_1^{(0)} \right\rangle + c_2 \left| n_2^{(0)} \right\rangle + \cdots \right]$$

وبضرب المعادلة الأخيرة بالدوال:

$$\left\langle n_j^{(0)} \right|, \qquad j = 1, 2, \cdots, p$$ **،**

بالترتيب، واستخدام خاصتي التعامد والعيارية للدوال متعددة الانتماء بالصورة:

$$\left\langle n_j^{(0)} \middle| n_i^{(0)} \right\rangle = \delta_{ji}$$

نحصل على المعادلات الآنية التالية:

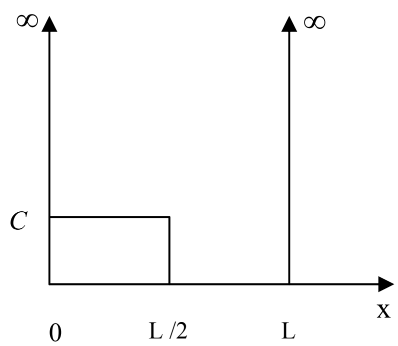
$$
\begin{aligned}
c_1\left(H_{11}-\in_1\right)+c_2 H_{12}+\cdots+c_p H_{1p} &= 0 \\
c_1 H_{21}+c_2\left(H_{22}-\in_1\right)+\cdots+c_p H_{2p} &= 0 \\
&\vdots \\
c_1 H_{p1}+c_2 H_{p2}+\cdots+c_p\left(H_{pp}-\in_1\right) &= 0
\end{aligned}
$$

ولإيجاد قيم c_p يجب أن يتحقق شرط المحدد المعرف بالمعادلة (34) ، وهو المطلوب إثباته.

أمثلة محاولة

مثال: جسيم محصور في صندوق لانهائي الجهد ذو بعد واحد طوله L اثر عليه باضطراب معطي كالأتي:

$$\hat{H}'(x) = \begin{cases} C & \text{for} \quad 0 \le x < L/2 \\ 0 & \text{for} \quad L/2 \le x < L \end{cases}$$



حيث C ثابت وله وحدات الجهد كما هو موضح بالرسم.

أ- احسب التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع للطاقة،

ب- احسب التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع لدالة المستوى الأرضي وعلق على الفرق بيانياً.

ت- احسب التصحيح من الدرجة الثانية المتوقع للطاقة.

وذلك بمعلومية أن الدوال والطاقة غير المضطربة تُعطى بالمعادلات:

$$\left|n^{(0)}\right\rangle = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(k_n x\right), \qquad k_n = \frac{n\pi}{L}$$

$$E_n^{(0)} = n^2\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right) = n^2 E_1^{(0)}, \qquad n = 1, 2, \cdots$$

الحل:

أ- التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع للطاقة للمستوى الأرضي($n=1$) يحسب من المعادلة:

$$\in_1 = \left\langle 1^{(0)}\right|\hat{H}'\left|1^{(0)}\right\rangle = \left(\frac{2}{L}\right)C\int_0^{L/2}\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)dx$$

$$= \left(\frac{2}{L}\right)C\left(\frac{L}{4}\right) = \frac{C}{2}$$

ب- التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع لدالة المستوى الأرضي تحسب من المعادلة:

$$|a\rangle = -\sum_{\substack{m=0\\ m\neq n}}^{\infty}\left|m^{(0)}\right\rangle\frac{\left\langle m^{(0)}\right|\hat{H}'\left|n^{(0)}\right\rangle}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = -\sum_{m=2}^{\infty}\left|m^{(0)}\right\rangle\frac{\left\langle m^{(0)}\right|\hat{H}'\left|1^{(0)}\right\rangle}{m^2E_1^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

$$= -\left|2^{(0)}\right\rangle\frac{\left\langle 2^{(0)}\right|\hat{H}'\left|1^{(0)}\right\rangle}{2^2E_1^{(0)} - E_1^{(0)}} - \left|3^{(0)}\right\rangle\frac{\left\langle 3^{(0)}\right|\hat{H}'\left|1^{(0)}\right\rangle}{3^2E_1^{(0)} - E_1^{(0)}} - \left|4^{(0)}\right\rangle\frac{\left\langle 4^{(0)}\right|\hat{H}'\left|1^{(0)}\right\rangle}{4^2E_1^{(0)} - E_1^{(0)}} - \cdots$$

نلاحظ هنا: أن التجميع لكل قيم m من $m=2$ إلى $m=\infty$, ومع زيادة قيمة m نجد أن المقام يزداد وبالتالي قيم الحدود تقل تدريجياً. ولهذا السبب، كقيمة تقريبية، سوف نكتفي بالقيمة $m=2$ فقط ويصبح التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع لدالة المستوى الأرضي هو:

$$|a\rangle \approx -|2^{(0)}\rangle \frac{\langle 2^{(0)}|\hat{H}'|1^{(0)}\rangle}{2^2 E_1^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

وأخيرا ان يتبقى لنا غير إجراء التكامل وهو:

$$\langle 2^{(0)}|\hat{H}'|1^{(0)}\rangle = \frac{2C}{L}\int_0^{L/2} \sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)dx$$

وباستخدام التعويض $y=\frac{\pi}{L}x$ **و** $dy=\frac{\pi}{L}dx$ **فإن حدود التكامل تصبح** $\{0,\pi/2\}$ **ولذا:**

$$\langle 2^{(0)}|\hat{H}'|1^{(0)}\rangle = \frac{2C}{\pi}\int_0^{\pi/2} \sin(2y)\sin(y)dy \; = \frac{2C}{\pi}\frac{2}{3}\sin^3 y\Big|_0^{\pi/2}$$

$$= \frac{4C}{3\pi},$$

وبالتالي نجد:

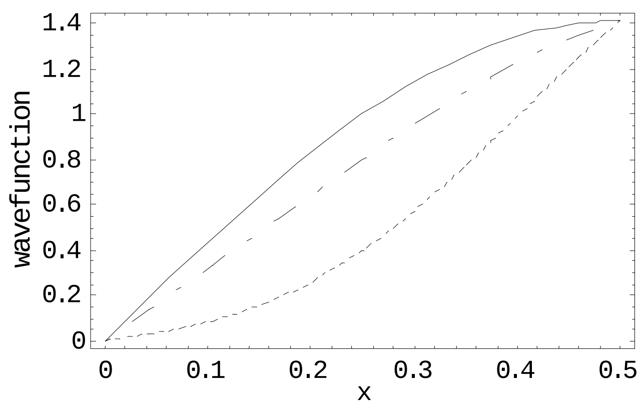
$$|a\rangle = -\frac{\frac{4C}{3\pi}}{4E_1^{(0)} - E_1^{(0)}}|2^{(0)}\rangle = -\frac{4}{9}\frac{C}{\pi E_1^{(0)}}|2^{(0)}\rangle$$

$$= -\frac{4}{9}\frac{C}{\pi E_1^{(0)}}\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)$$

لرسم الدالة الكلية المضطربة $|\psi\rangle = |1^{(0)}\rangle + |a\rangle$ **في المدى المعرف فيه الاضطراب فقط وهو** $\{0, L/2\}$ **ومقارنتها بالدالة الحقيقية:**

$$|1^{(0)}\rangle = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$$

تم وضع $\frac{C}{E_1^{(0)}}=1$ **، وهذا يعنى أن الاضطراب** C **يتساوى مع الطاقة المميزة للمستوى الأرضي. للتبسيط بالرسم استخدمنا القيمة** $L=1$ **. بالرسم التالي، المنحني ذو الخط المستمر يعبر عن الدالة الحقيقية والمنحني ذو الخط المتقطع يعبر عن الدالة المضطربة. والشكل يوضح جلياً مدى تأثير الاضطراب على الدالة. والرسم أيضاً يحتوى على الحالة** $\frac{C}{E_1^{(0)}}=3$ **(للخط المنقط) ومنها نجد أن الفرق بين الدالتين يزداد بزيادة النسبة** $\frac{C}{E_1^{(0)}}$ **وينعدم عندما تؤول هذه النسبة للصفر، كما هو متوقع.**

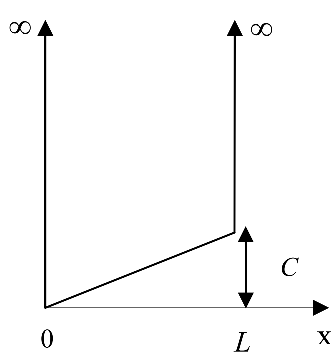


ت- التصحيح من الدرجة الثانية المتوقع للطاقة للمستوى الأرضي($n=1$) يحسب من المعادلة:

$$\in_2=-\sum_{\substack{m=0\\m\neq n}}^{\infty}\frac{\left|\langle n^{(0)}|\hat{H}'|m^{(0)}\rangle\right|^2}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}\approx-\frac{\left|\langle 2^{(0)}|\hat{H}'|1^{(0)}\rangle\right|^2}{E_2^{(0)}-E_1^{(0)}}=-\frac{\left(\frac{4C}{3\pi}\right)^2}{4E_1^{(0)}-E_1^{(0)}}$$

$$=-\frac{16C^2}{27\pi^2E_1^{(0)}}$$

مثال: احسب التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع لطاقة المستوى الأرضي($n=1$) لجسيم بداخل جهد يعطي كما بالشكل:



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

الحل: نعلم أن الحل الصفري العام للدالة المميزة و الطاقة المصاحبة لها لجسيم بداخل صندوق جهد بدون اضطراب هو:

$$|n^{(0)}\rangle=\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(k_nx\right),\qquad k_n=\frac{n\pi}{L}$$

$$E_n^{(0)}=n^2\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right)=n^2E_1^{(0)},\qquad n=1,2,\cdots$$

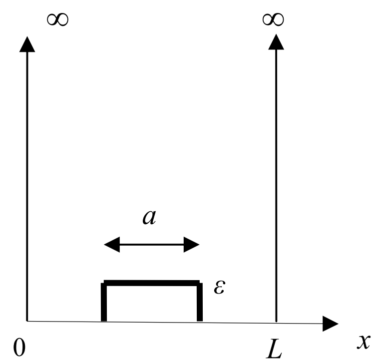
وباعتبار أن الاضطراب هو $\hat{H}'=C(x/L)$ ويؤثر في المدى ($0\le x<L$) فقط, لذلك فإن التعديل الأول للطاقة هو:

$$\in_1 = \left\langle 1^{(0)} \left| \hat{H}' \right| 1^{(0)} \right\rangle = \left(\frac{2}{L}\right)\frac{C}{L}\int_0^L x \sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)dx$$

$$= \left(\frac{2}{L}\right)\frac{C}{L}\left(\frac{L}{2}\right)^2 = \frac{C}{2}$$

واجب منزلي: احسب وارسم التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع لدالة المستوى الأرضي.

مثال: احسب التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع للطاقة لجسيم بداخل جهد يعطي بالشكل المرافق:



$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ 0 & 0 < x < \frac{1}{2}(L-a) \\ \varepsilon & \frac{1}{2}(L-a) < x < \frac{1}{2}(L+a) \\ 0 & \frac{1}{2}(L+a) < x < L \\ \infty & L < x \end{cases}$$

الحل: نعلم أن الحل الصفري العام للدالة المميزة والطاقة المصاحبة لها لجسيم بداخل صندوق جهد بدون اضطراب هو:

$$\left| n^{(0)} \right\rangle = \left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(k_n x\right), \qquad k_n = \frac{n\pi}{L}$$

$$E_n^{(0)} = n^2\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right) = n^2 E_1^{(0)}, \qquad n = 1, 2, \cdots$$

باعتبار أن الاضطراب هو $\hat{H}' = \varepsilon$ **ويؤثر في المدى** ($\frac{1}{2}(L-a) < x < \frac{1}{2}(L+a)$) **فقط, لذلك فإن التعديل الأول للطاقة هو:**

$$\in_1 = \left\langle n^{(0)} \left| \hat{H}' \right| n^{(0)} \right\rangle = \left(\frac{2}{L}\right)\varepsilon \int_{\frac{1}{2}(L-a)}^{\frac{1}{2}(L+a)} \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx$$

$$= \varepsilon\left\{\frac{a}{L} - (-1)^n \frac{1}{n\pi}\sin\left(\frac{n\pi a}{L}\right)\right\}$$

باستخدام القيم العددية $L = 1\ \text{m}$ **،** $a = 0.1\ \text{m}$ **و** $\hbar = 1$ **نجد أن التعديل الأول مقارنةً بطاقة المستويات الأولى كما هو موضح بالجدول:**

n	$E_n^{(0)}$	$\in_1$
1	9.8696	0.1984 ε
2	39.4784	0.0065 ε

نلاحظ هنا أن التعديل كبير نسبيا للمستوى الأول حيث إن الاضطراب في منتصف الصندوق، والدالة المميزة للمستوى الأول تبلغ قيمتها العظمى بالمنتصف، ولهذا أصبح الاضطراب مؤثراً. والعكس هنا صحيح بالنسبة للمستوى الثاني حيث إن دالتها المميزة تنعدم بمنتصف الصندوق.

واجب منزلي: احسب وارسم التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع لدالة المستوى الأرضي.

مثال: احسب التصحيح الأولى لطاقة المستوى الأرضي ($n=0$) للمتذبذب التوافقي الخطي إذا وقع تحت تأثير اضطراب خارجي صغير يعرف بالعلاقة $\hat{H}'=a\,x^3+b\,x^4$, حيث a و b ثوابت.

الحل: التصحيح الأولى لطاقة المستوى الأرضي للمتذبذب التوافقي الخطي تحسب بالمعادلة:

$$\in_1=\left\langle n^{(0)}\left|\hat{H}'\right|n^{(0)}\right\rangle=\left\langle n^{(0)}\left|ax^3+bx^4\right|n^{(0)}\right\rangle$$

$$=\underbrace{a\left\langle n^{(0)}\left|x^3\right|n^{(0)}\right\rangle}_{\in_{11}}+\underbrace{b\left\langle n^{(0)}\left|x^4\right|n^{(0)}\right\rangle}_{\in_{12}}$$

وهنا سوف نستفيد من نتائج الباب الأول حيث إن التكامل:

$$\in_{11}=a\left\langle n\,|\,x^3\,|\,n\right\rangle=0,$$

وبالتالي فإن:

$$\in_1=\in_{12}=b\left\langle n\,|\,x^4\,|\,n\right\rangle=b\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2\left(6n^2+6n+3\right)$$

$$=3b\left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^2$$

مثال: اعتبر المتذبذب التوافقي الخطي للشحنة q قد وقع تحت تأثير اضطراب خارجي صغير لمجال كهربي E باتجاه المحور x بحيث إن $\hat{H}'=-qEx$. احسب التصحيح المتوقع.

الحل: باستخدام نتائج الباب الأول نجد أن المصفوفة:

$$\hat{H}^{(1)}_{mn}=-qE\left\langle m\,|\,x\,|\,n\right\rangle=-qE\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left[\sqrt{n+1}\;\delta_{m,n+1}+\sqrt{n}\;\delta_{m,n-1}\right]$$

لها قيمة غير صفرية وذلك عند تحقق الشرط $m=n\pm1$ فقط، وبالتالي فإن التصحيح الأول والذي يعطى بالمعادلة:

$$\in_1 = \hat{H}'_{nn} = -qE\,\langle n\,|\,x\,|\,n\rangle$$

سوف ينعدم. وحيث إن التعديل الأول قد انعدم فإننا نلجأ لحساب التصحيح الثاني والذي يحسب كالتالي: (مع ملاحظة أن $E_{n\pm1} - E_n = \pm\hbar\omega$)

$$\in_2 = -\sum_{\substack{m=0\\m\neq n}}^{\infty}\frac{\left|\left\langle n^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|m^{(0)}\right\rangle\right|^2}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}} = -q^2E^2\sum_{\substack{m=0\\m\neq n}}^{\infty}\frac{\left|< m^{(0)}\,|\,x\,|\,n^{(0)} >\right|^2}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

$$= -q^2E^2\left\{\frac{|< n-1\,|\,x\,|\,n >|^2}{E_{n-1}-E_n}+\frac{|< n+1\,|\,x\,|\,n >|^2}{E_{n+1}-E_n}\right\}$$

$$= -q^2E^2\left\{\frac{\frac{\hbar}{2m\omega}\left(\sqrt{n}\right)^2}{-\hbar\omega}+\frac{\frac{\hbar}{2m\omega}\left(\sqrt{n+1}\right)^2}{\hbar\omega}\right\}$$

$$= -q^2E^2\left\{\frac{1}{2m\omega^2}\left[(n+1)-n\right]\right\} = -\frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$$

والتصحيح من الدرجة الأولى والمتوقع لدالة المستوى الأرضي يحسب من المعادلة (مع تحقق الشرط $m = n\pm1$):

$$|a\rangle = -\sum_{\substack{m=0\\m\neq n}}^{\infty}\left|m^{(0)}\right\rangle\frac{\left\langle m^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|n^{(0)}\right\rangle}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}} = qE\sum_{\substack{m=0\\m\neq n}}^{\infty}\left|m^{(0)}\right\rangle\frac{< m^{(0)}\,|\,x\,|\,n^{(0)} >}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}$$

$$= qE\left\{|\,(n-1)^{(0)} > \frac{< (n-1)^{(0)}\,|\,x\,|\,n^{(0)} >}{E_{n-1}-E_n} + |\,(n+1)^{(0)} > \frac{< (n+1)^{(0)}\,|\,x\,|\,n^{(0)} >}{E_{n+1}-E_n}\right\}$$

$$= qE\left\{|\,(n-1)^{(0)} > \frac{\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\sqrt{n}}{-\hbar\omega} + |\,(n+1)^{(0)} > \frac{\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\sqrt{n+1}}{\hbar\omega}\right\}$$

$$= \frac{qE}{\hbar\omega}\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}\left\{\sqrt{n+1}\,|\,(n+1)^{(0)} > -\sqrt{n}\,|\,(n-1)^{(0)} >\right\}$$

وتصبح الدالة الكلية بالشكل:

$$|\psi\rangle = \left|n^{(0)}\right\rangle + \frac{qE}{\omega}\sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}\left\{\sqrt{n+1}\,|\,(n+1)^{(0)} > -\sqrt{n}\,|\,(n-1)^{(0)} >\right\}$$

ملحوظة: للتأكد من صحة الحل $\in_2$ دعونا نقارنه بالحل الصحيح والذي يحسب كالتالي: باستخدام التعويض $\hat{y} = \hat{x} - \frac{qE}{m\omega^2}$ يتحول الهملتونيان للمتذبذب التوافقي الخطي إلى الصورة المعدلة:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \hat{y}^2 - \frac{q^2 E^2}{2m\omega^2}$$

وله القيمة المميزة:

$$E_n = \left\langle n \,|\, \hat{H} \,|\, n \right\rangle = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}) - \underbrace{\frac{q^2 E^2}{2m\omega^2}}_{\in_2}$$

والدالة المميزة:

$$\psi_n(y) = \psi_n(x - \frac{qE}{mw^2})$$

مثال: اعتبر الهملتونيان للمتذبذب الخطي في بعدين يعطي بالمعادلة:

$$\hat{H}_o = \frac{1}{2\mu}\left(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2\right) + \frac{1}{2}\mu\omega^2 \frac{1}{2\mu}\left(x^2 + y^2\right)$$

قد وقع تحت تأثير اضطراب خارجي صغير هو:

$$\hat{H}' = C\hat{x}\hat{y} \qquad (C > 0)$$

احسب التصحيح المتوقع لهذا الإضطراب.

الحل: اعتبر الدالة الصفرية تعرف بالشكل $\left|1^{(0)}\right\rangle = \left|nm\right\rangle$ **والطاقة المقابلة لها تحسب من المعادلة** $E_{nm}^{(0)} = (n+m+1)\hbar\omega$ **. سوف نعرف المؤثرات** $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\hat{a}+\hat{a}^\dagger\right), \quad \hat{y} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\hat{b}+\hat{b}^\dagger\right)$ **. نظراً لأن هذه الحالة هي من الحالات المتعددة الانتماء فسوف نلجأ لحساب عناصر المصفوفة المربعة كالتالي:**

$$W_{12} = W_{21} = \left\langle 1^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| 2^{(0)} \right\rangle = C\,\frac{\hbar}{2m\omega}\left\langle 10 \right|\left(\hat{a}+\hat{a}^\dagger\right)\left(\hat{b}+\hat{b}^\dagger\right)\left|01\right\rangle$$

$$= C\,\frac{\hbar}{2m\omega}\left\langle 10 \right|\left(\hat{a}\hat{b}+\hat{a}^\dagger\hat{b}+\hat{a}\hat{b}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{b}^\dagger\right)\left|01\right\rangle$$

$$= C\,\frac{\hbar}{2m\omega}\left\langle 10 \right|\left(\hat{a}^\dagger\hat{b}\right)\left|01\right\rangle = C\,\frac{\hbar}{2m\omega}$$

$$W_{11} = W_{22} = \left\langle 1^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| 1^{(0)} \right\rangle = C\,\frac{\hbar}{2m\omega}\left\langle 10 \right|\left(\hat{a}+\hat{a}^\dagger\right)\left(\hat{b}+\hat{b}^\dagger\right)\left|10\right\rangle$$

$$= 0$$

لنجد جذور المحدد:

$$\begin{vmatrix} -\in_1 & \frac{C\hbar}{2m\omega} \\ \frac{C\hbar}{2m\omega} & -\in_1 \end{vmatrix} = 0$$

تعطي:

$$\in_{1\pm} = \pm \frac{C\hbar}{2m\omega}$$

والدوال المميزة المقابلة لهذه الجذور هي:

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|01\rangle \mp |10\rangle\right)$$

مثال: باستخدام النظرية النسبية الخاصة وجد أن المؤثر الهملتوني للمتذبذب الخطي يعطي بالعلاقة:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}' = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 - \frac{\hat{P}^4}{8m^3c^2}$$

استخدم طريقة الاضطراب لحساب التصحيح الأول للمستوي الأرضي للمتذبذب الخطي.

الحل: التصحيح الأول للمتذبذب الخطي يعطى بالعلاقة:

$$\in_1 = \langle 0|\hat{H}'|0\rangle, \qquad \hat{H}' = -\frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2}$$

وبالإمكان كتابتها بالشكل المبسط:

$$\in_1 = -\frac{1}{8m^3c^2}\langle\psi|\psi\rangle, \qquad |\psi\rangle \equiv \hat{p}^2|0\rangle$$

وباستخدام الصيغة نجد $\hat{p} = -i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}\left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right)$ **نجد أن:**

$$|\psi\rangle \equiv \hat{p}^2|0\rangle = -\frac{m\omega\hbar}{2}\left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right)^2|0\rangle = \frac{m\omega\hbar}{2}\left(\hat{a} - \hat{a}^\dagger\right)|1\rangle$$

$$= \frac{m\omega\hbar}{2}\left(|0\rangle - \sqrt{2}|2\rangle\right)$$

ومنها ينتج:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \left(\frac{m\omega\hbar}{2}\right)^2(1+2) = \frac{3m^2\omega^2\hbar^2}{4}$$

بالتالي فإن التصحيح الأول هو:

$$\in_1 = -\frac{1}{8m^3c^2}\left(\frac{3m^2\omega^2\hbar^2}{4}\right) = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(-\frac{3\hbar\omega}{16mc^2}\right)$$

نرى من هذه الصيغة أن التصحيح الأول للمستوى الأرضي يعطى كحاصل ضرب طاقة المستوي الأرضي $\frac{1}{2}\hbar\omega$ بالنسبة $\left(-\frac{3\hbar\omega}{16mc^2}\right)$. النسبة $\left(\frac{\hbar\omega}{mc^2}\right)$ تعتبر كبارامیتر لتصحيح النظرية النسبية للمتذبذب، وهو معامل عديم الوحدات.

مثال: باستخدام النظرية النسبية الخاصة وجد أن المؤثر الهملتوني لذرة الهيدروجين (مع إهمال كمية الحركة للنواة) يعطي بالعلاقة:

$$\hat{H} = \hat{H}_o + \hat{H}' = -\frac{\hat{P}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} - \frac{1}{2m_e c^2}\left(\frac{\hat{P}^2}{2m_e}\right)^2$$

استخدم طريقة الاضطراب لحساب التصحيح الأول للذرات الشبيهة بالهيدروجين.

الحل: لذرة الهيدروجين نستطيع أن نستخدم الهاملتونيان:

$$\hat{H}_o = -\frac{\hat{P}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} = E_n^{(0)}$$

لنضع:

$$-\frac{\hat{P}^2}{2m_e} = E_n^{(0)} + \frac{Ze^2}{r}$$

حيث $E_n^{(0)} = -\frac{Z^2}{n^2}\ \mathrm{Ry}$ هي القيمة المميزة للمؤثر $\hat{H}_o$. لذلك فإن التصحيح الأول يحسب بالمعادلة:

$$\begin{aligned}\in_1 = \langle nlm'|\hat{H}'|nlm\rangle &= -\frac{1}{2m_e c^2}\langle nlm'|\left(\frac{\hat{P}^2}{2m_e}\right)^2|nlm\rangle \\ &= -\frac{1}{2m_e c^2}\langle nlm'|\left(E_n^{(0)} + \frac{Ze^2}{r}\right)\left(E_n^{(0)} + \frac{Ze^2}{r}\right)|nlm\rangle;\end{aligned}$$

وباستخدام التعويض عن المؤثرات:

$$\left(E_n^{(0)} + \frac{Ze^2}{r}\right)\left(E_n^{(0)} + \frac{Ze^2}{r}\right) = E_n^{(0)2} + E_n^{(0)}\frac{Ze^2}{r} + \frac{Ze^2}{r}E_n^{(0)} + \left(\frac{Ze^2}{r}\right)^2$$

نجد أن التصحيح الأول يتكون من أربعة حدود وهي:

$$\in_1 = -\frac{1}{2m_e c^2}[\langle nlm'|E_n^{(0)2}|nlm\rangle + (Ze^2\langle nlm'|E_n^{(0)}\frac{1}{r}|nlm\rangle$$
$$+\langle nlm'|\frac{1}{r}E_n^{(0)}|nlm\rangle) + (Ze^2)^2\langle nlm'|\frac{1}{r^2}|nlm\rangle]$$

والآن بالنظر لكل حد على حدة نجد أن الحد الأول يعطي:

$$\langle nlm'|E_n^{(0)2}|nlm\rangle = \left(E_n^{(0)}\right)^2 \delta_{m'm}$$

الحدان الثاني والثالث يعطيان:

$$\langle nlm'|E_n^{(0)}\frac{1}{r}|nlm\rangle = \langle nlm'|\frac{1}{r}E_n^{(0)}|nlm\rangle = E_n^{(0)}\langle nl|\frac{1}{r}|nl\rangle\delta_{m'm}$$

والحد الرابع يعطي:

$$.\langle nlm'|\frac{1}{r^2}|nlm\rangle = \langle nl|\frac{1}{r^2}|nl\rangle\delta_{m'm}$$

لنصل إلى النتيجة النهائية وهي:

$$\in_1 = -\frac{\left(E_n^{(0)}\right)^2}{2m_e c^2} - \frac{Ze^2}{m_e c^2}E_n^{(0)}\langle nl|\frac{1}{r}|nl\rangle - \frac{\left(Ze^2\right)^2}{2m_e c^2}\langle nl|\frac{1}{r^2}|nl\rangle$$

وبالنسبة للذرات الشبيهة بالهيدروجين نعلم أن (راجع الباب الخامس بالكتاب الأول):

$$\langle nl|\frac{1}{r}|nl\rangle = \frac{Z}{a_o}\frac{1}{n^2}\ \text{Ry},$$
$$\langle nl|\frac{1}{r^2}|nl\rangle = \left(\frac{Z}{a_o}\right)^2\frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}\ \text{Ry}$$

ولهذا فإن:

$$\boxed{\in_1 = E_n^{(0)}Z^2\alpha^2[\frac{3}{4n^2} + \frac{1}{n(l+\frac{1}{2})}]\ \text{Ry}}$$

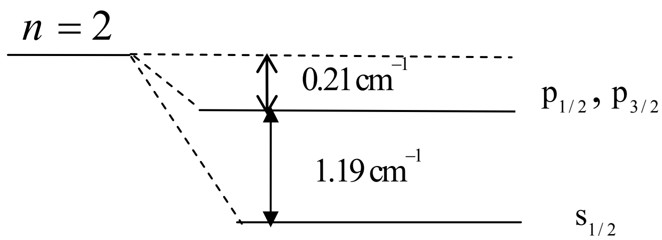
حيث استخدمنا ثابت التركيب الدقيق $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ (fine structure constant) **, انظر الملحق (A). وبوحدات هارتري نجد أن:**

$$\in_1 = \frac{Z^4}{2n^3}\alpha^2[\frac{3}{4n} + \frac{1}{(l+\frac{1}{2})}]\ \text{Hartree}$$

نلاحظ هنا أن التصحيح $\in_1$ **يزداد بزيادة العدد الذري** Z **ولذلك فهو ذو أهمية خاصة للذرات ذات الشحنات العالية. ويطبق التصحيح لجميع قيم** $l = 0, 1, \cdots$ **.**

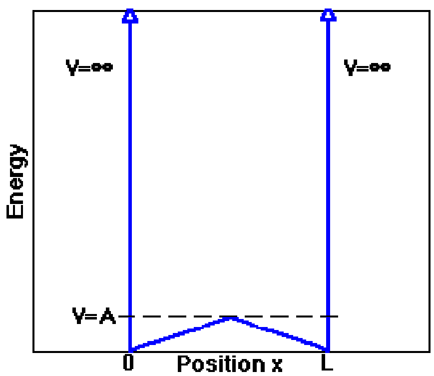
مثال: ادرس تأثير التصحيح الأول للنظرية النسبية الخاصة على المستوى $n = 2$ **لذرة الهيدروجين.**

الحل: نعلم أن المستوى $n = 2$ **يتكون من مستويين فرعيين وهما** $s \equiv (l = 0)$ **و** $p \equiv (l = 1)$
ولهذا نجد أن الانفسام يحدث بالشكل التالي:



ملاحظة: الملحق (A) يعطي العلاقة_ $1\ \text{Hartree} = 2.195\times10^{5}\ \text{cm}^{-1}$**.**

<u>تمارين عامة</u>



1- جسيم محصور في صندوق لانهائي الجهد ذو بعد واحد طوله L اثر عليه باضطراب بشكل مثلث (كما هو موضح بالشكل المرافق) معطي كالأتي:

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

حيث A ثابت و $A<<1$. للمستوى الأرضي $(n=1)$ تأكد من النتائج التالية:

أ- $\in_1=\dfrac{AL(4+\pi^2)}{4\pi^2}$.

ب-

$$\langle m^{(0)}|\hat{H}'|1^{(0)}\rangle=-\frac{AL}{\pi^2}\quad \text{if}\quad m=\text{odd}$$

$$=0\qquad \text{if}\quad m=\text{even}$$

بالتالي للقيمة $m=3$

$$|a\rangle=-\frac{-\frac{AL}{\pi^2}}{3^2E_1^{(0)}-1^2E_1^{(0)}}|3^{(0)}\rangle=\frac{AL}{8\pi^2E_1^{(0)}}\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(\frac{3\pi}{L}x)$$

ت- $$\varepsilon_2=-\frac{\left(-\frac{AL}{\pi^2}\right)^2}{3^2E_1^{(0)}-1^2E_1^{(0)}}=-\frac{A^2L^2}{8\pi^4E_1^{(0)}}$$

البرنامج التالي يستخدم ماثيماتيكا لحساب التصحيح من الدرجة الأولى والثانية.

```
Y n_, x_   L  Sin  n p  x ;
                    L
H1l = A x; H1r = A  L - x ;
e1 =   H1l Y 1, x   +    H1r Y 1, x    Simplify
     0               L 2
A L  1  +  1
     4     p2
m = 3;
       L 2 H1l Y 1, x  Y m, x   +  H1r Y 1, x  Y m, x
e2 = - 0
                          2 - 1  E0
-  A2 L2
  8 E0 p4
```

في التمارين الآتية اعتبر أنه في حالة أن الجسيم المحصور في صندوق لانهائي الجهد ذو بعد واحد طوله $2L$ يعطي بالشكل:

$$V(x)=\begin{cases}0 & \text{for}\quad -L\le x\le +L\\ \infty & \text{elsewhere}\end{cases}$$

وإن الدوال غير المضطربة تعطي بالشكل:

$$\psi(x)=\left|n^{(0)}\right\rangle=\begin{cases}\dfrac{1}{\sqrt{L}}\sin(\dfrac{n\pi}{2L}x) & \text{for}\quad n=\text{even integer}\\ \dfrac{1}{\sqrt{L}}\cos(\dfrac{n\pi}{2L}x) & \text{for}\quad n=\text{odd integer}\end{cases}$$

والطاقة المميزة لها هي: $E_n^{(0)}=n^2\dfrac{\hbar^2\pi^2}{2m(2L)^2}=n^2E_1^{(0)}$

2- جسيم محصور في صندوق لانهائي الجهد ذو بعد واحد طوله $2L$ اثر عليه بالاضطراب:

$$\hat{H}'(x)=\begin{cases}A\sin(\dfrac{\pi\text{x}}{2\text{L}}) & \text{for}\quad -L\le x\le L\\ 0 & \text{for}\quad L<x<-L\end{cases}$$

حيث A ثابت و $A<<1$. للمستوى الأرضي ($n=1$) تأكد من النتائج التالية:

أ- $\in_1=0$.

ب- $|a\rangle=\dfrac{A/2}{1^2E_1^{(0)}-2^2E_1^{(0)}}\left|2^{(0)}\right\rangle$

ت- $\varepsilon_2=\dfrac{(A/2)^2}{1^2E_1^{(0)}-2^2E_1^{(0)}}=-\dfrac{A^2}{12E_1^{(0)}}$

3- جسيم محصور في صندوق لانهائي الجهد عرضه L اثر عليه باضطراب بالمركز معطي كالآتي:

$$\hat{H}'(x)=\begin{cases}A\delta(x-\dfrac{L}{2}) & \text{for}\quad 0\le x\le L\\ 0 & \text{for}\quad L<x<0\end{cases}$$

حيث A ثابت و $A<<1$. للمستوى الأرضي ($n=1$) تأكد من النتائج التالية:

أ-

$$\in_1=\left\langle 1^{(0)}\right|\hat{H}'\left|1^{(0)}\right\rangle=\frac{2A}{L}\int_{-L}^{L}\sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)\delta(x-\frac{L}{2})dx$$

$$=\frac{2A}{L}\sin^2\left(\frac{\pi}{L}\frac{L}{2}\right)=\frac{2A}{L}$$

ب-

$$\left\langle m^{(0)}\right|\hat{H}'\left|1^{(0)}\right\rangle = \begin{cases} \dfrac{2A}{L} & \text{if } m = \text{odd} \\ 0 & \text{if } m = \text{even} \end{cases}$$

بالتالي للقيمة $m = 3$

$$\left|a\right\rangle = -\frac{\frac{2A}{L}}{3^2 E_1^{(0)} - 1^2 E_1^{(0)}}\left|3^{(0)}\right\rangle$$

ت- $$\varepsilon_2 = -\frac{(2A/L)^2}{3^2 E_1^{(0)} - 1^2 E_1^{(0)}} = -\frac{A^2}{2L^2 E_1^{(0)}}$$

ملحق (A)

ذرة الهيليوم باستخدام طريقة الاضطراب

Helium Atom Using Perturbation Theory

لقد تم سابقاً حساب طاقة أدنى مستوى لذرة الهليوم باستخدام طريقة التغاير بالملحق (3 . A). وفي هذا الملحق سوف نقوم بحساب طاقة أدنى مستوى لذرة الهليوم باستخدام نظرية الاضطراب. كما لاحظنا سابقاً فإن الهملتونيان لذرة الهليوم (باستخدام الوحدات الذرية واعتبار أن النواة ساكنة) يكتب بالصورة:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} = \hat{H}_o + \hat{H}'$$

حيث $Z = 2$ لذرة الهليوم والهملتونيان غير المضطرب هو:

$$\hat{H}_o = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}$$

والهملتونيان $\hat{H}' = \frac{1}{r_{12}}$ المسئول عن الاضطراب هو الجهد الكولومي لتفاعل الإلكترون الأول مع الإلكترون الثاني. والدالة المميزة غير المضطربة $\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$، مع إهمال الدوران المغزلي، هي حل معادلة شرودنجر غير الزمنية $\hat{H}_o\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$ وتأخذ الشكل:

$$\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle = \psi_{1s}(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)$$

حيث $\psi_{1s}(r_i) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}}e^{-Zr_i}$ هي الدالة المميزة لإلكترون ذرة الهيدروجين بالمستوى الأرضي. ونحن نعلم أيضاً من دراستنا السابقة (راجع الباب الخامس بكتابنا الأول) أن معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين (بالوحدات الذرية) تأخذ الشكل:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right)\psi_{1s}(r) = -\frac{Z^2}{2}\psi_{1s}(r)$$

بالتالي فإن

$$E_1^{(0)} = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} = -Z^2 \text{ Hartree}$$

والتصحيح من الدرجة الأولى للطاقة $\in_1$ يحسب بالمعادلة (انظر الملحق B):

$$\in_1 = \left\langle n^{(0)} \left| \hat{H}\,' \right| n^{(0)} \right\rangle = \frac{Z^6}{\pi^2}\int\int e^{-Z(r_1+r_2)} \frac{1}{r_{12}} e^{-Z(r_1+r_2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= \frac{Z^6}{\pi^2}\int\int \frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

$$= \frac{5}{8} Z \quad \text{Hartree}$$

وبالتالي فإن طاقة أدنى مستوى لذرة الهليوم للمرتبة الأولى تكون:

$$E = E_1^{(0)} + \in_1 = -Z^2 + \frac{5}{8} Z$$

$$= -\frac{11}{4} = -2.750 \ \text{Hartree.}$$

وهي قيمةً تقل 5% عن القيمة العملية -2.9033 Hartree .

ونلاحظ هنا التالي:

أ- أن طريقة الاضطراب أعطت قيمة قريبة من القيمة العملية بالرغم من الصيغة المبسطة للدالة المقترحة. باستخدام التصحيحات من الدرجات الأعلى نستطيع الحصول على قيمة قريبة جداً من القيمة العملية ولكن مع الكثير من التعقيدات الرياضية (انظر الجدول التالي).

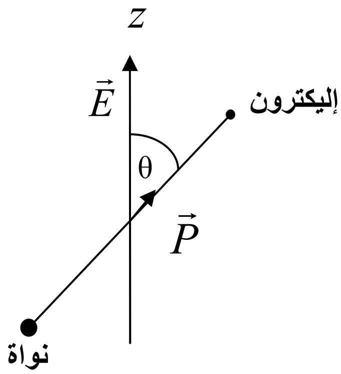
طاقة المستوى الأرضي	الطريقة
-4.00 H	إهمال الحد $\hat{H}\,'$
-2.750 H	التصحيح من الدرجة الأولى
-2.910 H	التصحيح من الدرجة الثانية
-2.90372433 H	التصحيح من الدرجة الثالثة عشرة

ب- بالرغم من أن الاختلافات في حساب الطاقة للمستوى الأرضي تعتبر مقبولةً ولكن هذا الاختلاف البسيط يعتبر كبيراً بالنسبة إلى قيمة شدة الروابط الكيميائية. ولذلك يلجأ إلى طرق أخرى تعتمد على الحسابات العددية باستخدام الكمبيوتر.

ملحق (B)

ظاهرة شتارك الخطية

Linear Stark effect



درست هذه الظاهرة بواسطة العالم شتارك في عام 1913، حيث تمت ملاحظة انقسام المستويات الأولية للذرات الشبيهة بالهيدروجين نتيجة تأثير مجال كهربي $\vec{E}$ خارجي ثابت وصغير (باتجاه المحور z فرضاً) مع إهمال الدوران المغزلي للإلكترون. وتعرف طاقة التفاعل (بين المجال الكهربي والذرة) المسئولة عن الاضطراب بالمؤثر:

$$\hat{H}' = \vec{P}.\vec{E} = e\vec{r}.\vec{E} = e|E|r\cos\theta$$

حيث $\vec{P} = e\,\vec{r}$ هو عزم ثنائي القطب الكهربي (electric dipole moment)، $\vec{r}$ هي المسافة بين نواة الذرة (والتي لها العدد الذري Z) والإلكترون، e هي شحنة الإلكترون و θ هي الزاوية المحصورة بين المتجهين $\vec{E}$ و $\vec{P}$. من المهم الأخذ في الاعتبار أن $\hat{H}'$ لا يعتمد على الدوران المغزلي للإليكترون وخصوصاً للسرعات غير النسبية.

ويأخذ الهملتونيان الكلي للإليكترون الصورة:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} + e|E|r\cos\theta$$

حيث m_e هي كتلة الإلكترون . وسوف نتعامل هنا مع دالة شرودنجر المميزة للذرات الشبيهة لذرة الهيدروجين في الإحداثيات الكروية بالصورة:

$$\Psi \equiv \psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{l,m_l}(\theta,\varphi) = |n,l,m_l\rangle$$

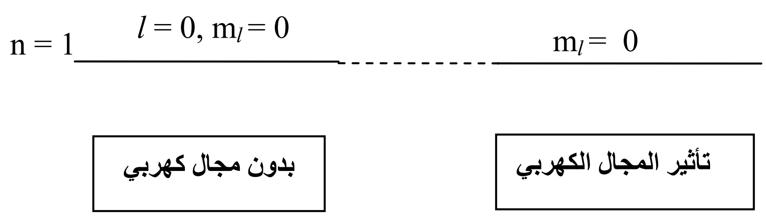
I- بالنسبة للمستوى الأرضي ($n=1$) نجد أن $l=0$ و $m_l=0$ ويعبر عنه بالدالة:

$$\psi_{1s}(r,\theta,\varphi) \equiv |n,l,m_l\rangle \equiv |1,0,0\rangle = R_{10}Y_{00}(\theta,\varphi) = 2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_o}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

وحيث إن التعددية (multiplicity) تساوي الوحدة ($d_l = 2l+1 = 1$) لذلك فإن هذا المستوى منفرد (لا ينقسم) (وذلك بإهمال الحركة المغزلية). ولأن الدالة المميزة هي دالة زوجية وبالتالي فإن التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة $\in_1$ يؤول للصفر تبعاً للمعادلة:

$$\in_1 = \langle i | \hat{H}' | i \rangle = e|\boldsymbol{E}| \langle 1,0,0 | r\cos\theta | 1,0,0 \rangle$$
$$= e|\boldsymbol{E}| \int \psi^*_{1s}\, r\cos\theta\, \psi_{1s}\, d\tau$$
$$= e|\boldsymbol{E}| \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi^*_{1s}\, r\cos\theta\, \psi_{1s}\, r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi = 0$$

وقد استخدمنا بالتكامل عنصر الحجم ($d\tau = r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi$) بالإحداثيات الكروية. القيمة $\in_1 = 0$ معناها أن طاقة المستوى الأرضي لن تتأثر بالاضطراب (المجال الكهربي الخارجي) وبالتالي لن يظهر أي تصحيح (انقسام للمستوى) من الدرجة الأولى، انظر الشكل 4.1.



شكل 4.1 : عدم تأثر (انقسام) المستوى الأول ($n = 1$) لذرة الهيدروجين نتيجة لظاهرة شتارك الخطية.

وحيث إن التصحيح من الدرجة الأولى $\in_1$ قد انعدم فيجب أن نلجأ للتصحيح من الدرجة الثانية $\in_2$. وسوف يترك هذا التصحيح كواجب منزلي بنهاية الملحق.

II- للمستوى المثار الأول ($n = 2$) نجد أن $l = 0, 1$، بالتالي فإن التعددية تُعطي العدد $1 + 3 = 4$. لذلك فإن المستوى المثار الأول هو مستوى رباعي الطي (fourthfold degenerate)، و دواله الأربعة المميزة هي (وللتبسيط فقط سوف نستعمل الدالة بالشكل $|l, m_l\rangle$ بدون العدد الكمي $n = 2$):

$$|2_1^{(0)}\rangle = |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a_o}\right) e^{-Zr/2a_o}$$
$$|2_2^{(0)}\rangle = |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_o} \cos\theta$$
$$|2_3^{(0)}\rangle = |1,-1\rangle = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_o} \sin\theta\, e^{-i\varphi}$$
$$|2_4^{(0)}\rangle = |1,1\rangle = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} r e^{-Zr/2a_o} \sin\theta\, e^{i\varphi}$$

بالتالي فإن المحدد العام سيحتوي على 16 تكاملاً! كما هو واضح بالمصفوفة التالية:

$$\begin{array}{c|cccc|}
 & |0,0\rangle & |1,0\rangle & |1,-1\rangle & |1,1\rangle \\
\langle 0,0| & H_{11}-\in_1 & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\
\langle 1,0| & H_{21} & H_{22}-\in_1 & H_{23} & H_{24} \\
\langle 1,-1| & H_{31} & H_{32} & H_{33}-\in_1 & H_{34} \\
\langle 1,1| & H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-\in_1
\end{array} = 0$$

حيث عناصر المصفوفة H_{ij} تعرف كالتالي:

$$H_{ij} = \left\langle 2_i^{(0)} \middle| \hat{H}' \middle| 2_j^{(0)} \right\rangle$$

ولكن لاداعي للجزع، لأنه بنظرة متأنية لخواص الدوال المميزة للمستوى المثار الأول ($n=2$) نجد أن 14 من هذه التكاملات تؤول للصفر! كيف؟

دعونا نستعرض أولاً التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة $\in_1$ بالصورة:

$$H_{ik} = \langle i|\hat{H}'|k\rangle = e|\mathbf{E}|\langle r,\theta,\varphi|r\cos\theta|r,\theta,\varphi\rangle = e|\mathbf{E}|I_r I_\theta I_\varphi$$

والذي له الخواص التالية:

أ- التكامل للزاوية φ يعطي:

$$I_\varphi = \int_0^{\varphi} e^{-im\varphi} e^{ik\varphi} d\varphi = 2\pi\delta_{mk} = 2\pi \times \begin{cases} 0 & \text{if } m \neq k \\ 1 & \text{if } m = k \end{cases}$$

ومنه نجد أن التكاملات الآتية تتساوى بالصفر:

$$H_{13} = H_{31} = H_{14} = H_{41} = H_{23} = H_{32} = H_{24} = H_{42} = H_{34} = H_{43} = 0$$

ب- وعندما $m = m'$ و $l = l'$ نجد أن التكامل للزاوية θ يعطي:

$$I_\theta = \int_0^{\pi} P_{lm}(\cos\theta)\cos\theta P_{lm}(\cos\theta)\sin\theta d\theta$$

وباستخدام التعويض $x = \cos\theta$ نجد أن:

$$I_\theta = \int_{-1}^{1} |P_{lm}(x)|^2 \, x \, dx = 0$$

حيث إن $|P_{lm}(x)|^2$ هي دالة زوجية للمتغير x. ومنه نجد أن التكاملات الآتية تتساوى بالصفر:

$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = H_{44} = 0$$

ويصبح المحدد العام بالصورة:

$$\begin{array}{c} \\ \langle 0,0| \\ \langle 1,0| \\ \langle 1,-1| \\ \langle 1,1| \end{array} \begin{array}{c} \quad |0,0\rangle \quad |1,0\rangle \quad |1,-1\rangle \quad |1,1\rangle \\ \left| \begin{array}{cccc} -\in_1 & H_{12} & 0 & 0 \\ H_{21} & -\in_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\in_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\in_1 \end{array} \right| = 0 \end{array}$$

والقيم المميزة هي:

$$\in_1 = 0, 0, \pm |H_{12}|$$

حيث:

$$H_{12} = H_{21} = \langle 1,0|\hat{H}'|0,0\rangle = e|E|\langle 1,0|r\cos\theta|0,0\rangle$$

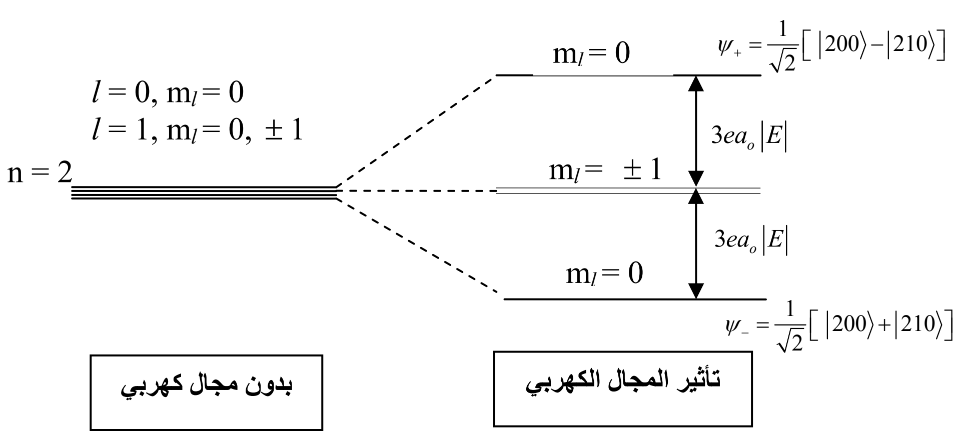
$$= \frac{e|E|Z^3}{16\pi a_o^3} \underbrace{\int_0^\infty dr\, r^3 (\frac{Zr}{a_o})(1-\frac{Zr}{2a_o}) e^{-Zr/a_o}}_{-\frac{36a_o^4}{Z^4}} \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta \cos^2\theta\, d\theta}_{2/3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi}$$

$$= -3a_o e|E|/Z$$

وبالتالي فإن التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة $\in_1$ (وهو حل معادلة المحدد العام) يأخذ القيم:

$$\in_1 = 0, 0, \pm 3a_o e|E|/Z$$

وهذا معناه ببساطة أن المجال الكهربي الخارجي قد أزال "جزئياً" بعضاً من صفة الانتماء للمستوى المثار الأول (أنظر الشكل 4.2). من الشكل 4.2 نجد أن الانفسام قد تم للدوال التي لها قيم l مختلفة ($l=0$ و$l=1$) ومتساويان في القيمة $(m_l = 0)$. المستويات للقيم $l=1$ و $(m_l = \pm 1)$ تظل ثنائية الطي (أي لاتنقسم).



شكل 4.2 : انفسام المستوى المثار الأول ($n = 2$) لذرة الهيدروجين نتيجة لظاهرة شتارك الخطية.

ولإيجاد الدوال المميزة، يتوجب علينا الرجوع إلى المعادلة:

$$\begin{pmatrix} -\in_1 & H_{12} \\ H_{12} & -\in_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

وباستخدام القيمة $\in_1 = -3a_o e|E|$ نجد أن $c_1 = c_2$ والدالة المميزة المعيرة والمقابلة لها هي:

$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\,|200\rangle + |210\rangle\right]$$

و القيمة الثانية $\in_1 = 3a_o e|E|$ تُعطي $c_1 = -c_2$ والدالة المميزة المعيرة والمقابلة لها هي:

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\,|200\rangle - |210\rangle\right]$$

ملاحظات:

2- ظاهرة شتارك الخطية تعتمد أساساً على انقسام المستويات المختلفة نتيجة تأثير المجال الكهربي الخارجي. هذا الانقسام ناتج من الصفة الخاصة للجهد الكولومي، وبالتالي، فهو يطبق فقط على ذرة الهيدروجين.

3- الانقسام ليس انقساماً كاملاً لجميع قيم الأعداد الكمية l و m_l ولكنه انقسام جزئي متماثل. ويظل المستوى $(m_l = \pm 1)$ ثنائي الطي, انظر الشكل 2 . 4.

4- المستويات المنقسمه لن تصبح دوال ذاتية للمؤثر $\hat{L}^2$ ولكنها مازالت دوال ذاتية للمؤثر $\hat{L}_z$. وهذا معناه أن الاضطراب البسيط قد غير من شكل الهملتونيان بحيث أصبح غير متلازم مع $\hat{L}^2$ وهذا ناتج من أن المجال الكهربي يأخذ اتجاهاً معيناً (اتجاه المحور z فرضاً) وبالتالي فإن النظام لن يصبح متماثلاً مع أي دوران اختياري ولكن سيظل متماثلاً مع الدوران حول المحور z فقط وبالتالي ستظل $\hat{L}_z$ متلازمة مع الهملتونيان الكلي.

واجب منزلي: اثبت أن:

$$\hat{L}^2\psi_\pm \neq \lambda\psi_\pm, \quad \hat{L}_z\psi_\pm = m_l\psi_\pm, \quad \left[\hat{L}^2, \hat{H}\right] \neq 0, \quad \left[\hat{L}_z, \hat{H}\right] = 0$$

5- تطابقت النتائج النظرية التي تم الحصول عليها بناء على أساس التقريب الخطي بشكل جيد مع نتائج التجارب المعملية في المجالات الكهربائية الضعيفة فقط $(|E| << 10^4 \text{ V/cm})$ وعندما يبلغ المجال الكهربي القيمة $(|E| \approx 10^5 \text{ V/cm})$ يظهر انقسام إضافي. لا يلاحظ مفعول شتارك في المجالات التي تزيد عن (10^5 V/cm) وهذا ناتج من تأين الذرات (بمعنى انفصال الإلكترون عن الذرة).

واجب منزلي: ناقش وارسم المستويات (وبدون حل التكاملات) لتطبيق ظاهرة شتارك من الدرجة الأولى للمستوى $(n=3)$ **.**

مثال: احسب التصحيح من الدرجة الثانية $\in_2$ **لظاهرة شتارك للمستوى** $(n=1)$ **لذرة الهيدروجين.**

الحل: نبدأ بتعريف التصحيح من الدرجة الثانية كالتالي:

$$\in_2 = e^2 |\boldsymbol{E}|^2 \sum_{nlm \neq 1,0,0} \frac{|\langle n,l,m | r\cos\theta | 1,0,0 \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

حيث ($d\tau = r^2 dr d\Omega$ **). والبسط يحسب كالتالي:**

$$\langle n,l,m | r\cos\theta | 1,0,0 \rangle = \int R_{nl}^* Y_{lm}^* (r\cos\theta) R_{10} Y_{00} d\tau$$

وباستخدام العلاقة:

$$Y_{00}\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} = \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{10}$$

نجد أن

$$\langle n,l,m | r\cos\theta | 1,0,0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \underbrace{\int_0^\infty r^3 dr\, R_{nl}^* R_{10}}_{a_o \sqrt{\frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}}}} \underbrace{\int Y_{lm}^* Y_{10} d\Omega}_{\delta_{l,1}\delta_{m,0}}$$

ويأخذ البسط الشكل:

$$\begin{aligned} |\langle n,l,m | r\cos\theta | 1,0,0 \rangle|^2 &= \frac{1}{3} \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} a_o^2 \\ &\equiv f(n) a_o^2 \end{aligned}$$

ويصبح التصحيح من الدرجة الثانية بالشكل:

$$\begin{aligned} \in_2 &= e^2 |\boldsymbol{E}|^2 \sum_{n=2} \frac{f(n) a_o^2}{-\frac{e^2}{2a_o} + \frac{e^2}{2a_o n^2}} = -2a_o^3 |\boldsymbol{E}|^2 \sum_{n=2} \frac{f(n) n^2}{n^2 - 1} \\ &= -2a_o^3 |\boldsymbol{E}|^2 (0.74 + 0.10 + \cdots) \\ &\approx -2(0.91) a_o^3 |\boldsymbol{E}|^2 \end{aligned}$$

وبالتالي فإن عزم ثنائي القطب الكهربي المستحث (Induced electric dipole moment) **نتيجة المجال الكهربي الخارجي يحسب من العلاقة:**

$$d = -\frac{\partial \in_2}{\partial |\boldsymbol{E}|} = 4(0.91)a_o^3 |\boldsymbol{E}| = \alpha |\boldsymbol{E}|$$

حيث α **هنا تعرف بالاستقطابية** (Polarizability) .