نظرية الاضطراب

مقدمة:

في دراستنا السابقة لنموذج ذرة بوهر وجدنا أن هذا النموذج نجح في تفسير طيف ذرة الهيدروجين ولكنه فشل في تفسير طيف الذرات الأكثر تعقيداً مثل ذرة الهليوم، ثم تمكنت نظرية بوهر من تفسير طيف الذرات الهيدروجينية "مثل أيون الهليوم".

كذلك في ميكانيكا الكم هناك القليل من المسائل الفيزيائية البسيطة والتي يمكن أن نحصل لها علي حلول دقيقة كاملة لمعادلة شرودنجر بسبب البساطة والسهولة النسبية لمؤثر الهاميلتونيان الذي يمثل تلك المسئلة، ومن أمثلة تلك المسائل الجسيم الحر في بئر جهد، ذرة الهيدروجين، المتذبذب التوافقي البسيط. لكن معظم المسائل في ميكانيكا الكم ليس لها حل كامل ودقيق لصعوبة الهاملتونيان وبالتالي صعوبة حل معادلة شرودنجر، ولذلك نضطر إلي استخدام طرق تقريبية لحساب القيم الذاتية والدوال الذاتية لمؤثر الهاملتونيان وللحصول علي معلومات قيِّمة حول سلوك النظام الذي ندرسه.

نظرية الاضطراب الغير معتمدة علي الزمن :

سوف ندرس هنا نظرية الاضطراب الغير معتمدة علي الزمن والتي يفترض فيها أن الهاميلتونيان $\hat{H}$ الممثل للنظام الكمي محل الدراسة لا يعتمد بشكل صريح علي الزمن.

نظرية الاضطراب طريقة تقريبية لحل نظام كمي "معقد نسبياً" لايمكن حل معادلة شرودنجر له حلاً كاملاً بسهولة، بالرغم من أن هذا النظام المعقد يختلف إختلافاً بسيطاً عن نظام آخر سهل ومثالي ومعروف حل معادلة شرودنجر لهذا النظام البسيط حلاً كاملاً ودقيقاً. ونظرية الاضطراب تسمح لنا بالحصول علي معلومات حول هذا النظام الكمي المعقد عن طريق مقارنته مع النظام البسيط الذي يشبهه.

أي أن نظرية الاضطراب تعتبر النظام الكمي المعقد كتعديل لأحد الأنظمة المثالية السهلة والمعروف حلها الكامل والدقيق مسبقاً. وفي هذه الطريقة يتم تمثيل هاملتونيان النظام المعقد $\hat{H}$ كمجموع هاملتونيان النظام المثالي $\hat{H}_0$ المعروف حله مسبقاً وهذا الحل يمثل السلوك الأساسي للنظام المعقد، وجزء إضافي $\hat{H}'$ يحوي التفاعلات الجديدة للنظام المعقد والتي تسبب اختلاف السلوك الفعلي للنظام المعقد عن سلوكه الأساسي. أي أن السلوك الفعلي للنظام المعقد يتم معالجته كأنه اضطراباً ثانوياً نسبياً عن السلوك الأساسي الذي أمكن حسابه.

$\hat{H}_0$ الذي يحدد السلوك الأساسي يسمي بالجزء الغير مضطرب "غير مشوش" وتكون الطاقة المرتبطة به كبيرة وبالتالي فهو يمثل الجزء الأعظم من $\hat{H}$. أما الجزء الثاني $\hat{H}'$ فيسمي بجزء الاضطراب "التشويش"، وهو صغير جداً مقارنةً مع $\hat{H}_0$ وبالتالي فإن الحل التقريبي للنظام المعقد "السلوك الفعلي" يؤدي إلي إضافة مقادير جديدة للدوال الذاتية والقيم الذاتية الخاصة بالنظام المثالي "السلوك الأساسي"، ومقادير التصحيح "التعديل" هذه تكون صغيرة أيضاً.

وطبقاً لنظرية الاضطراب فإننا نكتب هاملتونيان النظام المعقد $\hat{H}$ علي الصورة:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\,\hat{H}' \tag{1}$$

حيث: λ تعرف بالوسيط أو البارامتر "معامل حقيقي ليس له وحدات" وتتراوح قيمتها بين $0 \le \lambda \le 1$، حيث $\lambda = 0$ تمثل المنظومة المثالية المعروف حلها مسبقاً، $\lambda = 1$ تمثل المنظومة المراد حلها. وتكون معادلة شرودنجر الممثلة للنظام المعقد والمراد حلها كالتالي:

$$\hat{H}\,\psi_n = E_n\,\psi_n \tag{2}$$

وتكون معادلة شرودنجر الممثلة للجزء المعروف حله كالتالي:

$$\hat{H}_0\,\varphi_n = a_n\,\varphi_n \tag{3}$$

وتلك العلاقة هي معادلة القيمة المميزة لمؤثر الطاقة القابل للحل $\hat{H}_0$، ويمثل كل من φ_n، a_n الدوال المميزة والقيم المميزة المعلومة علي الترتيب. ويلاحظ أن φ_n تمثل مجموعة كاملة متعامدة ومتعايرة "مجموعة كاملة متعامدة ومسواة".

بالتعويض من العلاقة (1) في (2) نحصل علي:

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda\,\hat{H}'\right)\psi_n = E_n\,\psi_n \tag{4}$$

ولأن ψ_n التي تمثل السلوك الفعلي للنظام المعقد تختلف إختلافاً ضفيفاً عن φ_n والتي تمثل السلوك الأساسي للنظام، فبالتالي يمكن تمثيل ψ_n كمتسلسلة قوي بدلالة λ في الصورة:

$$\psi_n = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i\,\psi_n^{(i)} = \psi_n^{(0)} + \lambda\,\psi_n^{(1)} + \lambda^2\,\psi_n^{(2)} + \lambda^3\,\psi_n^{(3)} + \cdots$$

$$= \varphi_n + \lambda\,\psi_n^{(1)} + \lambda^2\,\psi_n^{(2)} + \lambda^3\,\psi_n^{(3)} + \cdots \tag{5}$$

حيث: $\psi_n^{(1)}$، $\psi_n^{(2)}$ تمثل التصحيح ذا الرتبة الأولي والرتبة الثانية للدالة المميزة ψ_n علي الترتيب، $\varphi_n = \psi_n^{(0)}$.

ولأن الهاملتونيان الغير مضطرب $\hat{H}_0$ يمثل الجزء الأعظم من هاملتونيان النظام المعقد $\hat{H}$، أما الهاملتونيان المضطرب $\hat{H}'$ فيمثل جزءاً صغيراً جداً من $\hat{H}$، فبالتالي فإن القيم الذاتية للنظام المعقد E_n تختلف عن القيم الذاتية للنظام المثالي a_n إختلافاً ضفيفاً جداً. وبالتالي فإنه يمكن كتابة E_n كمتسلسلة قوي في λ علي الصورة:

$$E_n = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \cdots$$

$$= a_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \cdots \qquad (6)$$

حيث: $E_n^{(1)}$، $E_n^{(2)}$ تمثل التصحيح ذا الرتبة الأولي والرتبة الثانية للقيمة المميزة E_n علي الترتيب، $a_n = E_n^{(0)}$.

والآن لحل معادلة شرودنجر للنظام المعقد تكون مهمتنا هي إيجاد التصحيحات للدوال الذاتية والقيم الذاتية لأي رتبة مطلوبة، فلو أردنا أن نحل العلاقة (2) بصورة تقريبية للرتبة الأولي فقط يكون حلها بالصورة:

$$\psi_n = \varphi_n + \psi_n^{(1)} \qquad (7)$$

$$E_n = a_n + E_n^{(1)} \qquad (8)$$

بالتعويض من العلاقتين (5)، (6) في العلاقة (4) نحصل علي:

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'\right)\left(\varphi_n + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots\right)$$
$$= \left(a_n + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots\right)\left(\varphi_n + \lambda \psi_n^{(1)} + \lambda^2 \psi_n^{(2)} + \cdots\right)$$

وبمساواة معاملات λ^0 علي جانبي العلاقة السابقة نحصل علي:

$$\hat{H}_0 \varphi_n = a_n \psi_n^{(0)} \qquad (9)$$

وبالمثل بمساواة معاملات λ^1، λ^2 علي جانبي العلاقة السابقة علي التوالي نحصل علي كل من:

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(1)} + \hat{H}' \varphi_n = a_n \psi_n^{(1)} + E_n^{(1)} \varphi_n \tag{10}$$

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(2)} + \hat{H}' \psi_n^{(1)} = a_n \psi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \varphi_n \tag{11}$$

والعلاقة (9) هي نفسها العلاقة (3) والتي تمثل معادلة القيمة المميزة لمؤثر الطاقة القابل للحل $\hat{H}_0$، وبالتالي فإن الدوال المميزة φ_n والقيم المميزة a_n هي حلول المرتبة صفر.

ولحساب كل من $\psi_n^{(1)}$، $E_n^{(1)}$ نفك الدالة $\psi_n^{(1)}$ بدلالة المجموعة الكاملة المتعامدة والمتعايرة φ_m فنحصل علي:

$$\begin{aligned}\psi_n^{(1)} &= \sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} \varphi_m \\ &= c_{n1}^{(1)} \varphi_1 + c_{n2}^{(1)} \varphi_2 + c_{n3}^{(1)} \varphi_3 + \cdots\end{aligned} \tag{12}$$

حيث c_{nm}^{1} هي معاملات الرتبة الأولي. وبالتعويض من العلاقة (12) في العلاقة (10) نحصل علي:

$$\hat{H}_0 \sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} \varphi_m + \hat{H}' \varphi_n = a_n \sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} \varphi_m + E_n^{(1)} \varphi_n$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} \hat{H}_0 \varphi_m + \hat{H}' \varphi_n = \sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} a_n \varphi_m + E_n^{(1)} \varphi_n$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} a_m \varphi_m + \hat{H}' \varphi_n = \sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} a_n \varphi_m + E_n^{(1)} \varphi_n$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} (a_m - a_n) \varphi_m + \hat{H}' \varphi_n = E_n^{(1)} \varphi_n \tag{13}$$

والعلاقة (13) بها مجهولان هما $E_n^{(1)}$ ، $c_{nm}^{(1)}$ ولحسابهما سنستخدم خاصية التعامد والمعايرة لمجموعة الدوال φ_n فبضرب طرفي العلاقة (13) من اليسار في φ_i^* ثم إجراء التكامل علي كل الفراغ المعرف نحصل علي:

$$\sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} \left(a_m - a_n\right) \int \varphi_i^* \, \varphi_m \, d\tau + \int \varphi_i^* \, \hat{H}' \, \varphi_n \, d\tau = E_n^{(1)} \int \varphi_i^* \, \varphi_n \, d\tau \qquad (14)$$

وهناك خمسة احتمالات لتلك العلاقة وهي:

1- $i = n = m$ 2- $i = n \neq m$

3- $i = m \neq n$

4- $i \neq n = m$ 5- $i \neq n \neq m$

أولاً:

في الحالتين $i = n = m$ ، $i = n \neq m$ بالتعويض بهما كل عي حدي في العلاقة (14) نحصل في الحالتين علي $E_n^{(1)}$ بالصورة:

$$E_n^{(1)} = \int \varphi_n^* \, \hat{H}' \, \varphi_n \, d\tau \qquad (15)$$

ثانياً:

في الحالة $i = m \neq n$، بالتعويض بهذا الأحتمال في العلاقة (14) نحصل علي:

$$\sum_{m=1}^{\infty} c_{nm}^{(1)} \left(a_m - a_n\right) \delta_{im} + \int \varphi_m^* \, \hat{H}' \, \varphi_n \, d\tau = 0 \qquad ; \; i = m \neq n$$

ومنها نحصل علي $c_{nm}^{(1)}$ بالصورة:

$$c_{nm}^{(1)} = -\frac{\int \varphi_m^* \, \hat{H}' \, \varphi_n \, d\tau}{\left(a_m - a_n\right)} \qquad ; \; m \neq n \qquad (16)$$

ثالثاً:

في الحالتين $i \neq n = m$، $i \neq m \neq n$، بالتعويض بهما كل عي حدي في العلاقة (14) نحصل في الحالتين علي علاقة غير ذات أي أهمية لأنها لن تمكنا من حساب أي من $E_n^{(1)}$ ، $c_{nm}^{(1)}$ ففي الحالتين نحصل علي:

$$\int \varphi_i^* \, \hat{H}' \, \varphi_n \, d\tau = 0 \qquad ; \; i \neq n$$

وبالتالي من نتائج أولاً وثانياً يمكننا الحصول علي حل لمعادلة شرودنجر للنظام المعقد (2) بصورة تقريبية للرتبة الأولي فقط. فبالتعويض من العلاقتين (12)، (16) في العلاقة (7) نحصل علي:

$$\psi_n = \varphi_n - \sum_{\substack{m=1 \\ m\neq n}} \frac{\int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_n \, d\tau}{(a_m - a_n)} \varphi_m + c_{nn}^{(1)} \varphi_n$$

والحد الأخير يساوي صفراً لأنه يمكن استخدام التقريب $c_{nn}^{(1)} = 0$، ولإثبات ذلك نستخدم خاصية المعايرة للدوال ψ_n، ولكن يجب ملاحظة أن خاصية المعايرة في هذه الحالة تكون علي الصورة المقربة $\int \varphi_n^* \psi_n \, d\tau = 1$ وليست علي الصورة $\int \psi_n^* \psi_n \, d\tau = 1$ ، وهذا التقريب صحيح لأنه كما ذكرنا سابقاً أن السلوك الفعلي للنظام المعقد ψ_n يختلف إختلافاً ضفيفاً عن السلوك الأساسي φ_n. وباستخدام هذا الشرط المقرب لتعامد الدوال ψ_n نجد أن:

$$\int \varphi_n^* \psi_n \, d\tau = 1 - 0 + c_{nn}^{(1)} = 1$$

$$\therefore \; c_{nn}^{(1)} = 0$$

وبالتالي تكون الدالة المميزة للنظام المعقد كتقريب للرتبة الأولي علي الصورة:

$$\psi_n = \varphi_n - \sum_{\substack{m=1 \\ m\neq n}} \frac{\int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_n \, d\tau}{(a_m - a_n)} \varphi_m \qquad (17)$$

وبالتعويض بالعلاقة (15) في العلاقة (8) نحصل علي القيمة المميزة للنظام المعقد كتقريب للرتبة الأولي علي الصورة:

$$E_n = a_n + \int \varphi_n^* \hat{H}' \varphi_n \, d\tau \qquad (18)$$

وملخص ماسبق:

لحل معادلة شرودنجر الممثلة للنظام المعقد والتي علي الصورة:

$$\hat{H} \psi_n = E_n \psi_n \qquad (2)$$

نكتب هاملتونيان النظام المعقد $\hat{H}$ علي الصورة:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \tag{1}$$

حيث $\hat{H}_0$ هاملتونيان النظام المثالي المعروف حله مسبقاً وهذا الحل هو:

$$\hat{H}_0 \varphi_n = a_n \varphi_n \tag{3}$$

حيث كل من φ_n ،a_n تمثل الدوال المميزة و القيم المميزة المعلومة.

ويكون حل العلاقة (2) بصورة تقريبية للرتبة الأولي فقط بالصورة:

$$\psi_n = \varphi_n - \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} \frac{\int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_n \, d\tau}{(a_m - a_n)} \varphi_m \tag{17}$$

$$E_n = a_n + \int \varphi_n^* \hat{H}' \varphi_n \, d\tau \tag{18}$$

مثال 1:

إلكترون في صندوق مكعب طول ضلعه ℓ، سلط علي جانبي المكعب مجال كهربي شدته E في الاتجاه السيني. أوجد كل من:

1- هاملتونيان الاضطراب "التشويش" $\hat{H}'$.

2- مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للقيم الذاتية الأرضية "الأولي".

3- القيمة الذاتية الأرضية لهذا الاإلكترون مقربة للرتبة الأولي فقط.

4- مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للدالة الذاتية الأرضية "الأولي".

5- الدالة الذاتية الأرضية لهذا الاإلكترون مقربة للرتبة الأولي فقط.

علماً بأن: الدوال الذاتية لإلكترون حر في صندوق مكعب طول ضلعه ℓ هي:

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{\pi n}{\ell} x\right)$$

والقيم الذاتية لهذا الإلكترون الحر هي:

$$a_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 \mu \ell^2} n^2$$

حيث μ كتلة الإلكترون.

الحل:

هاملتونيان الإلكترون الحر داخل صندوق مكعب طول ضلعه ℓ هو:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$$

وحل معادلة شرودنجر لهذا الهاملتونيان سهل ومعروف، والدوال الذاتية لهذا الحل هي:

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}}\, sin\left(\frac{\pi n}{\ell} x\right)$$

والقيم الذاتية الناتجة من هذا الحل هي:

$$a_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2}\, n^2$$

وعند تطبيق المجال الكهربي E فإنه يؤثر علي الإلكترون داخل الصندوق بقوة F حيث:

$$\vec{F} = -e\vec{E}$$

حيث: e شحنة الإلكترون. وهذه القوة تكسب الإلكترون طاقة وضع V حيث:

$$V = -\int_0^x F\, dx = e\, x\, E$$

حيث x هي الإحداثي السيني للإلكترون داخل المكعب. وبالتالي فإن هاملتونيان الاضطراب $\hat{H}'$ الناشئ من تطبيق المجال الكهربي هو:

$$\hat{H}' = e\, x\, E$$

وهو المطلوب في 1.

مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للقيم الذاتية يعطي من العلاقة:

$$E_n^{(1)} = \int_0^{\ell} \varphi_n^* \hat{H}' \varphi_n\, dx$$

$$= \int_0^{\ell} \sqrt{\frac{2}{\ell}}\, sin\left(\frac{\pi n}{\ell} x\right) e\, x\, E \sqrt{\frac{2}{\ell}}\, sin\left(\frac{\pi n}{\ell} x\right) dx$$

$$= \frac{2eE}{\ell} \int_0^\ell x \ sin^2\left(\frac{\pi n}{\ell} x\right) \ dx$$

$$= \frac{2eE}{\ell} \int_0^\ell x \ \frac{1}{2}\left[1 - cos\left(\frac{2\pi n}{\ell} x\right)\right] \ dx \qquad \#$$

$$= \frac{eE}{\ell} \left[\int_0^\ell x \ dx - \int_0^\ell x \, cos\left(\frac{2\pi n}{\ell} x\right) dx\right]$$

$$= \frac{eE}{\ell} \left[\left.\frac{x^2}{2}\right|_0^\ell - \int_0^\ell x \, d\left(sin\left(\frac{2\pi n}{\ell} x\right)\right)\right] \qquad \#\#$$

$$= \frac{eE}{\ell} \left[\frac{\ell^2}{2} - \left[\left[x \, sin\left(\frac{2\pi n}{\ell} x\right)\right]_0^\ell - \int_0^\ell sin\left(\frac{2\pi n}{\ell} x\right) dx\right]\right]$$

$$= \frac{eE}{\ell} \left[\frac{\ell^2}{2} - \left[cos\left(\frac{2\pi n}{\ell} x\right)\right]_0^\ell\right]$$

$$= \frac{eE \, \ell}{2}$$

حيث استخدمنا في الخطوة # علاقة حساب المثلثات:

$$. sin^2(\theta) = \frac{1}{2}[1 - cos(2\theta)]$$

واستخدمنا في الخطوة ## علاقة التفاضل بالتجزيء:

$$\int u \, d\mathbf{v} = u\mathbf{v} - \int \mathbf{v} \, du$$

وواضح أن مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للقيمة الذاتية لايعتمد علي n وبالتالي يكون مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للقيمة الذاتية الأرضية "الأولي":

$$E_1^{(1)} = \frac{e E \, \ell}{2}$$

وهو المطلوب في 2.

القيم الذاتية لهذا الالإلكترون المضطرب مقربة للرتبة الأولي فقط يعطي من العلاقة:

$$E_n = a_n + \int_0^{\ell} \varphi_n^* \hat{H}' \varphi_n \, dx$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2} n^2 + \frac{e\boldsymbol{E}\,\ell}{2}$$

ومنها فإن القيمة الذاتية الأرضية لهذا الالإلكترون المضطرب مقربة للرتبة الأولي فقط تعطي من:

$$E_1 = a_1 + \frac{e\boldsymbol{E}\,\ell}{2}$$

$$= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2} + \frac{e\boldsymbol{E}\,\ell}{2}$$

وهو المطلوب في 3.

مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للدوال الذاتية يعطي من العلاقة:

$$\psi_n^{(1)} = -\sum_{\substack{m=1 \\ m\neq n}} \frac{\int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_n \, d\tau}{(a_m - a_n)} \varphi_m$$

وبوضع $n=1$ نحصل علي مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للدالة الذاتية الأرضية "الأولي":

$$\psi_1^{(1)} = -\sum_{\substack{m=2 \\ m\neq 1}} \frac{\int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau}{(a_m - a_1)} \varphi_m$$

$$= -\frac{\int \varphi_2^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau}{(a_2 - a_1)} \varphi_2 - \frac{\int \varphi_3^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau}{(a_3 - a_1)} \varphi_3 - \cdots \qquad ***$$

ولحساب مقام الحد الأول:

$$(a_2 - a_1) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2} 2^2 - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2} 1^2 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2}$$

ولحساب التكامل في الحد الأول:

$$\int \varphi_2^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau = \int_0^{\ell} \sqrt{\frac{2}{\ell}} \, \sin\left(\frac{\pi 2}{\ell} x\right) e\, x\, E \sqrt{\frac{2}{\ell}} \, \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) dx$$

$$= \frac{2eE}{\ell} \int_0^{\ell} x \, \sin\left(\frac{\pi 2}{\ell} x\right) \, \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) dx$$

$$= \frac{2eE}{\ell} \int_0^{\ell} x \frac{1}{2}\left[\cos\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) - \cos\left(\frac{3\pi}{\ell} x\right)\right] dx \qquad *$$

$$= \frac{eE}{\ell}\left[\int_0^{\ell} x \, \cos\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) dx - \int_0^{\ell} x \cos\left(\frac{3\pi}{\ell} x\right) dx\right]$$

$$= \frac{eE}{\ell}\left[\frac{\ell}{\pi}\int_0^{\ell} x \, d\left(\sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right)\right) - \frac{\ell}{3\pi}\int_0^{\ell} x \, d\left(\sin\left(\frac{3\pi}{\ell} x\right)\right)\right]$$

$$= \frac{eE}{\ell}\left[\frac{\ell}{\pi}\left[\left[x \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right)\right]_0^{\ell} - \int_0^{\ell} \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) dx\right]\right.$$

$$\left. - \frac{\ell}{3\pi}\left[\left[x \sin\left(\frac{3\pi}{\ell} x\right)\right]_0^{\ell} - \int_0^{\ell} \sin\left(\frac{3\pi}{\ell} x\right) dx\right]\right] \qquad **$$

$$= \frac{eE}{\ell}\left[-\frac{\ell}{\pi}\int_0^{\ell} \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) dx + \frac{\ell}{3\pi}\int_0^{\ell} \sin\left(\frac{3\pi}{\ell} x\right) dx\right]$$

$$= \frac{eE}{\ell}\left[-\frac{\ell}{\pi}\frac{\ell}{\pi}\left[-\cos\left(\frac{\pi}{\ell} x\right)\right]_0^{\ell} + \frac{\ell}{3\pi}\frac{\ell}{3\pi}\left[-\cos\left(\frac{3\pi}{\ell} x\right)\right]_0^{\ell}\right]$$

$$= \frac{eE}{\ell}\left[-\frac{2\ell^2}{\pi^2} + \frac{2\ell^2}{9\pi^2}\right]$$

$$= -\frac{16}{9}\frac{eE\,\ell}{\pi^2}$$

حيث استخدمنا في الخطوة * علاقة حساب المثلثات:

$$\sin\vartheta\sin\varphi = \frac{1}{2}\left[\cos(\vartheta-\varphi)-\cos(\vartheta+\varphi)\right]$$

واستخدمنا في الخطوة ** علاقة التفاضل بالتجزيء:

$$\int u\,d\mathrm{v} = u\mathrm{v}-\int \mathrm{v}\,du$$

وبالتالي فإن الحد الأول من $\psi_n^{(1)}$ يساوي:

$$-\frac{\int \varphi_2^*\,\hat{H}'\,\varphi_1\,d\tau}{(a_2-a_1)}\,\varphi_2 = +\frac{16}{9}\frac{eE\,\ell}{\pi^2}\,\frac{2\,\mu\,\ell^2}{3\pi^2\,\hbar^2}\sqrt{\frac{2}{\ell}}\,\sin\left(\frac{2\pi}{\ell}x\right)$$

$$= \frac{32}{27}\frac{eE\,\mu\,\ell^3}{\pi^4\,\hbar^2}\,\sqrt{\frac{2}{\ell}}\,\sin\left(\frac{2\pi}{\ell}x\right)$$

ومما سبق يمكن تقريب مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للدالة الذاتية الأرضية "الأولـي" بأخذ الحد الأول فقط من العلاقة *** فنحصل علي:

$$\psi_1^{(1)} \approx \frac{32}{27}\frac{eE\,\mu\,\ell^3}{\pi^4\,\hbar^2}\,\sqrt{\frac{2}{\ell}}\,\sin\left(\frac{2\pi}{\ell}x\right)$$

وهو المطلوب في 4.

الدوال الذاتية لهذا الإلكترون المضطرب مقربة للرتبة الأولي فقط يعطي من العلاقة:

$$\psi_n = \varphi_n + \psi_n^{(1)} = \varphi_n - \sum_{\substack{m=1\\ m\neq n}} \frac{\int \varphi_m^*\,\hat{H}'\,\varphi_n\,d\tau}{(a_m-a_n)}\,\varphi_m$$

ومنها فإن الدالة الذاتية الأرضية لهذا الإلكترون المضطرب مقربـة للرتبـة الأولـي فقط تعطي من:

$$\psi_1 = \varphi_1 + \psi_1^{(1)}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\ell}}\,\sin\left(\frac{\pi}{\ell}x\right) + \frac{32}{27}\frac{eE\,\mu\,\ell^3}{\pi^4\,\hbar^2}\,\sqrt{\frac{2}{\ell}}\,\sin\left(\frac{2\pi}{\ell}x\right)$$

وهو المطلوب في 5.

مثال 2:

إذا كان مؤثر الهاملتونيان لجسيم ما هو:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 1+\varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon-1 \end{pmatrix}$$

حيث $1 \gg \varepsilon$. فأوجد التصحيح من الرتبة الأولي لكا من قيمه الذاتية ودواله الذاتية.

الحل:

الهاملتونيان $\hat{H}$ يمثل الهاملتونيان المضطرب "هاملتونيان النظام المعقد"، ونلاحظ أن مصفوفة المؤثر $\hat{H}$ هي مصفوفة هيرميتية "تساوي مدور مرافقها". كما نلاحظ أنه يمكننا كتابة مصفوفة المؤثر $\hat{H}$ كحاصل جمع مصفوفتين هيرميتيتين علي الصورة:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon \end{pmatrix}$$

حيث:

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

تمثل الهاملتونيان الغير مضطرب "هاملتونيان النظام المثالي"،

$$\hat{H}' = \begin{pmatrix} \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon \end{pmatrix}$$

تمثل هاملتونيان الاضطرب "هاملتونيان التشويش".

ولحل هذا النظام المعقد الذي يمثله الهاملتونيان $\hat{H}$، نعين أولاً القيم الذاتية والدوال الذاتية لمؤثر الهاملتونيان $\hat{H}_0$ الذي يمثل النظام المثالي. ولتحقيق ذلك نبدأ بحل المعادلة المميزة لمصفوفة المؤثر $\hat{H}_0$:

$$\left| \hat{H}_0 - a\, I \right| = 0$$

$$\begin{vmatrix} 1-a & 0 \\ 0 & -1-a \end{vmatrix} = a^2 - 1 = 0$$

$$a = \pm 1$$

أي أن المؤثر $\hat{H}_0$ له قيمتان ذاتيتان هما:

$$a_1 = 1 \;,\; a_2 = -1$$

وللحصول علي الدالة الذاتية φ_1 المقابلة للقيمة الذاتية $a_1 = 1$ نحل علاقة شرودنجر بصورة المصفوفات التالية:

$$\hat{H}_0\,\varphi_1 = a_1\,\varphi_1$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \quad \rightarrow \quad \begin{bmatrix} c_1 \\ -c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix}$$

$$\therefore\; \varphi_1 = \begin{bmatrix} c \\ 0 \end{bmatrix}$$

ولتعيين قيمة c نستخدم شرط تعامد الدالة φ_1:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = 1 \quad \rightarrow \quad \begin{bmatrix} c & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c \\ 0 \end{bmatrix} = c^2 = 1 \quad \rightarrow \quad c = 1$$

$$\therefore\; \varphi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

وبالمثل للحصول علي الدالة الذاتية φ_2 المقابلة للقيمة الذاتية $a_2 = -1$ نحل علاقة شرودنجر بصورة المصفوفات التالية:

$$\hat{H}_0\,\varphi_2 = a_2\,\varphi_2$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = -1\begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \quad \rightarrow \quad \begin{bmatrix} c_1 \\ -c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -c_1 \\ -c_2 \end{bmatrix}$$

$$\therefore\ \varphi_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ c \end{bmatrix}$$

ولتعيين قيمة c نستخدم شرط تعامد الدالة φ_2:

$$\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = 1 \quad \rightarrow \quad [0 \quad c] \begin{bmatrix} 0 \\ c \end{bmatrix} = c^2 = 1 \quad \rightarrow \quad c = 1$$

$$\therefore\ \varphi_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

ونلاحظ أن كل من φ_1، φ_2 متعامدتان ومسوتان حيث:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = [1 \quad 0] \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = 0$$

$$\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle = [1 \quad 0] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = 1$$

$$\langle \varphi_2 | \varphi_2 \rangle = [0 \quad 1] \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = 1$$

وبالتالي فكل من φ_1، φ_2 تكونان مجموعة كاملة متعامدة ومسواة.

ولآن بعد تعيين القيم الذاتية a_1، a_2 والدوال الذاتية φ_1، φ_2 للنظام المثالي، نحل النظام المعقد الذي يمثله الهاملتونيان $\hat{H}$ بحل علاقة شرودنجر:

$$\hat{H}\psi_n = E_n \psi_n$$

بواسطة نظرية الاضطراب وذلك بتعيين التصحيح من الرتبة الأولي للقيمة الذاتية E_1 كالآتي:

$$\langle \varphi_1^* | \hat{H}' | \varphi_1 \rangle = [1 \quad 0] \begin{bmatrix} \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$= [\varepsilon \quad \varepsilon] \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \varepsilon$$

وبالتالي تكون القيمة الذاتية الأولي للنظام المعقد E_1 مقربة للرتبة الأولي علي الصورة:

$$E_1 = a_1 + \left\langle \varphi_1^* \middle| \hat{H}' \middle| \varphi_1 \right\rangle$$

$$= 1 + \varepsilon$$

وبالمثل نعين التصحيح من الرتبة الأولي للقيمة الذاتية E_2 كالآتي:

$$\left\langle \varphi_2^* \middle| \hat{H}' \middle| \varphi_2 \right\rangle = \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \varepsilon & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \varepsilon$$

وبالتالي تكون القيمة الذاتية الثانية للنظام المعقد E_2 مقربة للرتبة الأولي علي الصورة:

$$E_2 = a_2 + \left\langle \varphi_2^* \middle| \hat{H}' \middle| \varphi_2 \right\rangle$$

$$= -1 + \varepsilon$$

وللحصول علي الدوال الذاتية ψ_n مقربة للرتبة الأولي نعوض في العلاقة:

$$\psi_n = \varphi_n - \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq n}} \frac{\int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_n \, d\tau}{(a_m - a_n)} \varphi_m$$

وحيث أن كل من n، m لايمكن أن تساوي إلا 1 أو 2 فقط فبالتالي تكون ψ_1 علي الصورة:

$$\psi_1 = \varphi_1 - \frac{\int \varphi_2^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau}{(a_2 - a_1)} \varphi_2$$

$$= \varphi_1 - \frac{\left\langle \varphi_2^* \middle| \hat{H}' \middle| \varphi_1 \right\rangle}{(a_2 - a_1)} \varphi_2$$

$$= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} - \left\{ \frac{-1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \left\{ \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \varepsilon & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \frac{\varepsilon}{2}\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 1 \\ \varepsilon/2 \end{bmatrix}$$

وبالمثل تكون ψ_2 علي الصورة:

$$\psi_2 = \varphi_2 - \frac{\int \varphi_1^* \, \hat{H}' \, \varphi_2 \, d\tau}{(a_1 - a_2)} \varphi_1$$

$$= \varphi_2 - \frac{\left\langle \varphi_1^* \middle| \hat{H}' \middle| \varphi_2 \right\rangle}{(a_1 - a_2)} \varphi_1$$

$$= \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} - \left\{ \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon & \varepsilon \\ \varepsilon & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} - \left\{ \frac{1}{2} \begin{bmatrix} \varepsilon & \varepsilon \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} - \frac{\varepsilon}{2} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} -\varepsilon/2 \\ 1 \end{bmatrix}$$

مثال 3:

في نظرية الإلكترون الحر بالجوامد نعتبر إلكترونات التوصيل في المعادن كأنها جسيم حر يتحرك بين ذرات التركيب البلوري للمعدن. فلو أخذنا في الاعتبار الحركة في بعد واحد x للسهولة، فيمكن النظر لهذا الإلكترون الحر في ضوء نظرية الاضطراب كأنه إلكترون حر في صندوق مكعب طول ضلعه ℓ حيث ℓ طول ضلع الخلية الأولية "المسافة بين المستويات البلورية"، وسلط علي هذا الإلكترون الحر اضطراب في الاتجاه السيني بالصورة:

$$\hat{H}' = \alpha \, \delta\left(x - \frac{\ell}{2} \right)$$

أوجد كل من:

1- تصحيح القيم الذاتية "الطاقة" للرتبة الأولي.

2- القيم الذاتية مقربة للرتبة الأولي.

3- تصحيح الدوال الذاتية للرتبة الأولي.

4- الدوال الذاتية مقربة للرتبة الأولي.

علماً بأن: الدوال الذاتية لإلكترون حر في صندوق مكعب طول ضلعه ℓ هي:

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}}\, \sin\left(\frac{\pi\, n}{\ell}\, x\right)$$

والقيم الذاتية لهذا الإلكترون الحر هي:

$$a_n = \frac{\pi^2\, \hbar^2}{2\,\mu\,\ell^2}\, n^2$$

حيث μ كتلة الإلكترون.

الحل:

هاملتونيان الإلكترون الحر داخل صندوق مكعب طول ضلعه ℓ هو:

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\,\mu}\nabla^2$$

وحل معادلة شرودنجر لهذا الهاملتونيان سهل ومعروف، والدوال الذاتية لهذا الحل هي:

$$\varphi_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}}\, \sin\left(\frac{\pi\, n}{\ell}\, x\right)$$

والقيم الذاتية الناتجة من هذا الحل هي:

$$a_n = \frac{\pi^2\, \hbar^2}{2\,\mu\,\ell^2}\, n^2$$

وهاملتونيان التشويش "الاضطراب" $\hat{H}'$:

$$\hat{H}' = \alpha\,\delta\left(x - \frac{\ell}{2}\right)$$

حيث δ تمثل دالة دلتا وكما هو معلوم من خصائصها أن:

$$\int f(x)\, \delta(x-a)\, dx = f(a)$$

مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للقيم الذاتية يعطي من العلاقة:

$$E_n^{(1)} = \int_0^{\ell} \varphi_n^* \, \hat{H}' \, \varphi_n \, dx$$

$$= \int_0^{\ell} \sqrt{\frac{2}{\ell}}\, \sin\left(\frac{\pi n}{\ell} x\right) \alpha\, \delta\left(x - \frac{\ell}{2}\right) \sqrt{\frac{2}{\ell}}\, \sin\left(\frac{\pi n}{\ell} x\right) dx$$

$$= \frac{2\alpha}{\ell} \int_0^{\ell} \sin^2\left(\frac{\pi n}{\ell} x\right) \delta\left(x - \frac{\ell}{2}\right) dx$$

$$= \frac{2\alpha}{\ell} \sin^2\left(\frac{\pi n}{2}\right)$$

وبالتالي نجد أنه إذا كان n عدداً فردياً فإن:

$$E_n^{(1)} = \frac{2\alpha}{\ell} \qquad ; n \text{ is odd}$$

وإذا كان n عدداً زوجياً فإن:

$$E_n^{(1)} = 0 \qquad ; n \text{ is even}$$

وهو المطلوب في 1.

وتكون القيم الذاتية للإلكترون داخل بلورة في بعد واحد هي:

$$E_n = a_n + E_n^{(1)}$$

$$E_n = \begin{cases} \dfrac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2} n^2 + \dfrac{2\alpha}{\ell} & ; n \text{ is od} \\ \\ \dfrac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2} n^2 & ; n \text{ is eve} \end{cases}$$

وهو المطلوب في 2.

مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للدوال الذاتية يعطي من العلاقة:

$$\psi_n^{(1)} = -\sum_{\substack{m=1\\ m\neq n}} \frac{\int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_n \, d\tau}{(a_m - a_n)} \varphi_m$$

وبوضع $n=1$ نحصل علي مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للدالة الذاتية الأرضية "الأولي":

$$\psi_1^{(1)} = -\sum_{\substack{m=2\\ m\neq 1}} \frac{\int \varphi_m^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau}{(a_m - a_1)} \varphi_m$$

$$= -\frac{\int \varphi_2^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau}{(a_2 - a_1)} \varphi_2 - \frac{\int \varphi_3^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau}{(a_3 - a_1)} \varphi_3 - \cdots \qquad *$$

ولحساب مقام الحد الأول:

$$(a_2 - a_1) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2} 2^2 - \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2} 1^2 = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2\mu \ell^2}$$

ولحساب التكامل في الحد الأول:

$$\int \varphi_2^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau = \int_0^\ell \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{\pi 2}{\ell} x\right) \alpha \, \delta\left(x - \frac{\ell}{2}\right) \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) dx$$

$$= \frac{2\alpha}{\ell} \int_0^\ell \sin\left(\frac{\pi 2}{\ell} x\right) \delta\left(x - \frac{\ell}{2}\right) \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) dx$$

$$= \frac{2\alpha}{\ell} \sin\left(\frac{\pi 2}{\ell} x\right) \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right)$$

وبالتالي فإن الحد الأول من $\psi_n^{(1)}$ يساوي:

$$-\frac{\int \varphi_2^* \hat{H}' \varphi_1 \, d\tau}{(a_2 - a_1)} \varphi_2 = -\frac{2\mu \ell^2}{3\pi^2 \hbar^2} \frac{2\alpha}{\ell} \sin\left(\frac{2\pi}{\ell} x\right) \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right) \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin\left(\frac{2\pi}{\ell} x\right)$$

$$= -\frac{4\alpha \mu \sqrt{2\ell}}{3\pi^2 \hbar^2} \sin^2\left(\frac{2\pi}{\ell} x\right) \sin\left(\frac{\pi}{\ell} x\right)$$

ومما سبق يمكن تقريب مقدار التصحيح من الرتبة الأولي للدالة الذاتية الأرضية "الأولـي" بأخذ الحد الأول فقط من العلاقة * فنحصل علي:

$$\psi_1^{(1)} \approx -\frac{4\alpha\,\mu\sqrt{2\ell}}{3\pi^2\,\hbar^2}\ \sin^2\left(\frac{2\pi}{\ell}x\right)\sin\left(\frac{\pi}{\ell}x\right)$$

وهو المطلوب في 3.

الدوال الذاتية لهذا الإلكترون المضطرب مقربة للرتبة الأولي فقط يعطي من العلاقة:

$$\psi_n = \varphi_n + \psi_n^{(1)} = \varphi_n - \sum_{\substack{m=1\\ m\neq n}} \frac{\int \varphi_m^*\,\hat{H}'\,\varphi_n\,d\tau}{(a_m - a_n)}\varphi_m$$

ومنها فإن الدالة الذاتية الأرضية لهذا الإلكترون المضطرب مقربة للرتبة الأولي فقط تعطي من:

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \varphi_1 + \psi_1^{(1)}\\ &= \sqrt{\frac{2}{\ell}}\sin\left(\frac{\pi}{\ell}x\right) - \frac{4\alpha\,\mu\sqrt{2\ell}}{3\pi^2\,\hbar^2}\ \sin^2\left(\frac{2\pi}{\ell}x\right)\sin\left(\frac{\pi}{\ell}x\right)\end{aligned}$$

وهو المطلوب في 4.