الباب الرابع عشر

نظرية الاضطراب للحالات المستقرة

(Time-Independent Perturbation Theory)

الباب الرابع عشر

نظرية الاضطراب للحالات المستقرة

حتى الآن لم نتعامل إلا مع نظم فيزيائية لها حلول تحليلية كاملة. هذا بالطبع ناتج عن الشكل المبسط للجزء الخاص بجهد التفاعل بالهملتونيان (الابتدائي)، والذي أدى لحل معادلة شرودنجر بدون طرق تقريبية.

والآن ماهو العمل إذا لم يكن جهد التفاعل ومن ثم الهملتونيان الجديد (المعدل) ليس بالشكل البسيط؟ الحل هو: 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 (تسمى أيضاً نظرية التشويش) 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 والمسؤول عن الاضطراب $\hat{H}'$:

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

وتصبح المعادلة المميزة غير المضطربة هي:

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

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

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:

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

إذا اعتبرنا أن x هي الاضطراب بالنسبة إلى القيمة ١ (غير المضطربة). وإذا كانت $x << 1$ فإن الحدين المضافين للواحد سيكونان ملائمين لإيجاد قيمة تقريبية للدالة $f(x)$. أول حد (يحتوي على x) يقال عنه: التصحيح من الدرجة الأولى، والحد الثاني (الذي يحتوي على x^2) يقال عنه التصحيح من الدرجة الثانية). كمثال، القيمة غير المضطربة 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 غير المضطربة بنسبة 0.04%.

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

١- اضطراب المستويات المنفردة

دعونا نعرف الدالة المميزة، غير المضطربة، بالرمز $\left|\psi_n^{(0)}\right\rangle$ حيث يدل الرمز العلوي (0) 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 (٣) 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 غير المضطربة $\left|\psi\right\rangle$ للهملتونيان الكلي $\hat{H}$ قريبة جداً من الدالة المميزة غير المضطربة $\left|n^{(0)}\right\rangle$ بحيث بإمكاننا وضعها بالشكل المتسلسل:

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

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

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

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، ومن ثم يلغي أي تعديل وعند إعطائه قيمة الواحد الصحيح ($\lambda = 1$) فإنه يظهر الاضطراب ومن ثم التعديل للرتب المختلفة، ويصبح الهملتونيان الكلي بالصورة:

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

المعادلتان (٥) و(٦) تكتبان بالشكل:

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

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

ولنا هنا ملاحظتان:

١- عندما $\lambda = 0$ فإننا نحصل على القيم المميزة للدالة والطاقة غير المضطربة فقط، وعندما $\lambda = 1$ فإننا نحصل على جميع التصحيحات المضافة للقيم المميزة للدالة والطاقة.

٢- 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 (٧-٩) بالمعادلة (٢) نجد:

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

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 (١٠). دعونا نساوي المعاملات لأول ثلاث قوى للوسيط λ :

مساواة معاملات λ^0 تعطي:

$$\hat{H}_o\left|n^{(0)}\right\rangle = E_n^{(0)}\left|n^{(0)}\right\rangle \tag{11}$$

وهي ببساطة معادلة شرودنجر للهملتونيان غير المضطرب، كما كتبت بمعادلة (٤).

ومساواة معاملات λ^1 تعطي:

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

ومساواة معاملات λ^2 تعطي:

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

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

كيفية حساب التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة:

باستخدام الضرب القياسي للمعادلة (١٢) من اليسار بالدالة $\left|n^{(0)}\right\rangle$ تصبح:

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

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

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

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

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

$$\langle n^{(0)}|\hat{H}_o|a\rangle = E_n^{(0)}\langle n^{(0)}|a\rangle \qquad \textbf{(17)}$$

بالإمكان أيضاً إخراج الطاقة من الأقواس بالطرف الأيمن للمعادلة (١٤)، حيث إنها ثوابت لنصل إلى:

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

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

$$\boxed{\in_1 = \langle n^{(0)}|\hat{H}'|n^{(0)}\rangle} \qquad \textbf{(19)}$$

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

حيث إننا وجدنا طريقة ناجحة لإيجاد $\in_1$ فلنحاول بنفس الطريقة إيجاد $\in_2$.

باستخدام الضرب القياسي للمعادلة (١٣) من اليسار بالدالة $|n^{(0)}\rangle$ تصبح:

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

وبحساب الحدود الخمسة نجد:

$$E_n^{(0)}\langle n^{(0)}|b\rangle + \langle n^{(0)}|\hat{H}'|a\rangle = E_n^{(0)}\langle n^{(0)}|b\rangle + \in_1\langle n^{(0)}|a\rangle + \in_2\langle n^{(0)}|n^{(0)}\rangle \qquad \textbf{(21)}$$

ومن ثم فإن <u>التصحيح من الدرجة الثانية للطاقة</u> $\in_2$ يُعطى بالمعادلة:

$$\in_2 = \langle n^{(0)}|\hat{H}'|a\rangle - \in_1 \underbrace{\langle n^{(0)}|a\rangle}_{=0} \qquad \textbf{(22)}$$

وذلك بفرض أن الدالتين $\langle a|$ و $|n^{(0)}\rangle$ متعامدتان، ولهذا تؤول المعادلة (٢٢) إلى:

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

لاحظ هنا أنه لحساب التصحيح من الدرجة الثانية للطاقة نحتاج لمعرفة التصحيح من الدرجة الأولى للدالة، أي $\langle a|$، فكيف نحسبها؟ بالنظر مرةً أخرى للمعادلة (١٢) وإعادة ترتيبها لنحصل على الآتي:

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

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

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

وهناك بعض الملاحظات على الصيغة (٢٥):

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

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

ج- المعاملات c_m ما هي إلا

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

من ثم:

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

باستخدام الضرب القياسي للمعادلة (٢٤) 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 (٢٩) 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 (٣٠) في (٢٣) لنحصل على التصحيح الأول للدالة بالشكل:

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

بالتعويض من (٣١) في (٢٣) نحصل على:

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

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

وأخيراً

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

وهذا هو التصحيح من الدرجة الثانية للطاقة.

لاحظ هنا مايلي:

أ- المعادلة (٣٢) تحتوي على مربع الاضطراب $\hat{H}'$ كما افترضنا مسبقاً.

ب- التجميع في المعادلات (٣١) و(٣٢) 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.

ج- $E_m^{(0)}$ 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.

٢- اضطراب المستويات متعددة الانتماء

هي الحالة التي تكون فيها الطاقة المميزة للنظام لها أكثر من دالة مميزة، بمعنى أن المعادلة (١١) تؤول إلى:

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

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

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

والذي يمكن وضعه بالصورة المدمجة:

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

حيث عناصر المصفوفة H_{ij} تعرف كالتالي:

$$H_{ij}=\left\langle n_i^{(0)}\middle|\hat{H}'\middle|n_j^{(0)}\right\rangle \tag{٣٥}$$

ونظراً لأهمية وصعوبة هذا الموضوع فإننا نوجه نظر القارئ إلى أننا أفردنا الملحق (**A**.١٣) لدراسة ظاهرة من أهم تطبيقات المستويات المتعددة الانتماء، وهي ظاهرة العالِم شتارك.

واجب منزلي: أثبت المعادلة (٣٤).

الحل: نفترض لكل منسوب n عدداً من المستويات $\left|n_i^{(0)}\right\rangle$ حيث $i=1,2,\cdots,p$، من ثم فإن المعادلة(٣٣) 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 (١٢)، 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 المتعددة الانتماء بالصورة:

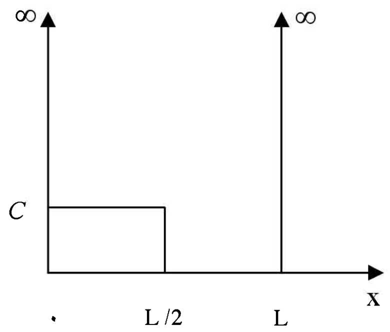
$$\left\langle n_j^{(0)}\middle|n_i^{(0)}\right\rangle=\delta_{ji}$$

نحصل على المعادلات الآنية التالية:

$$\begin{aligned}
c_1\left(H_{11}-\in_1\right)+c_2H_{12}+\cdots+c_pH_{1p}&=0\\
c_1H_{21}+c_2\left(H_{22}-\in_1\right)+\cdots+c_pH_{2p}&=0\\
&\vdots\\
c_1H_{p1}+c_2H_{p2}+\cdots+c_p\left(H_{pp}-\in_1\right)&=0
\end{aligned}$$

ولإيجاد قيم c_p يجب أن يتحقق شرط المحدد المعرف بالمعادلة (٣٤)، وهو المطلوب إثباته.

٣- أمثلة محلولة



مثال: جسيم محصور في صندوق لانهائي الجهد ذي بعد واحد طوله L أثر عليه باضطراب معطي كالآتي:

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

حيث $C << 1$ 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.

ج- 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:

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

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

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

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

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

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

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

وأخيراً لن يتبقى لنا غير إجراء التكامل، وهو:

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

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

$$\left\langle 2^{(0)}\left|\hat{H}'\right|1^{(0)}\right\rangle = \frac{2C}{\pi}\int_0^{\pi/2}\sin(2y)\sin(y)dy = \frac{2C}{\pi}\frac{2}{3}\sin^3 y\Big|_0^{\pi/2}$$
$$= \frac{4C}{3\pi},$$

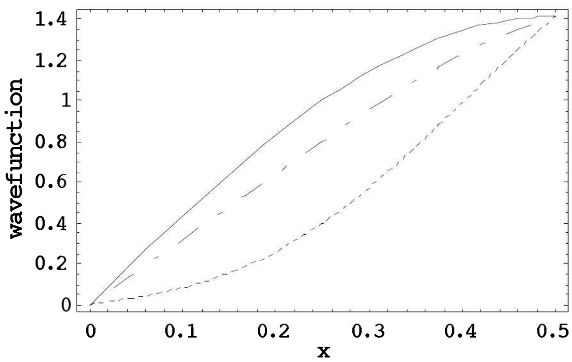
ومن ثم نجد:

$$\left|a\right\rangle = -\frac{\frac{4C}{3\pi}}{4E_1^{(0)}-E_1^{(0)}}\left|2^{(0)}\right\rangle = -\frac{4}{9}\frac{C}{\pi E_1^{(0)}}\left|2^{(0)}\right\rangle = -\frac{4}{9}\frac{C}{\pi E_1^{(0)}}\left(\frac{2}{L}\right)^{\frac{1}{2}}\sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)$$

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

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

تم وضع $\frac{C}{E_1^{(0)}} = 1$ ، وهذا يعني أن الاضطراب C يتساوى مع الطاقة المميزة للمستوى الأرضي. للتبسيط بالرسم استخدمنا القيمة $L = 1$. بالرسم التالي، المنحني ذو الخط المستمر يعبر عن الدالة غير المضطربة، والمنحني ذو الخط المتقطع يعبر عن الدالة المضطربة. والشكل يوضح جلياً مدى تأثير الاضطراب على الدالة، والرسم أيضاً يحتوي 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.

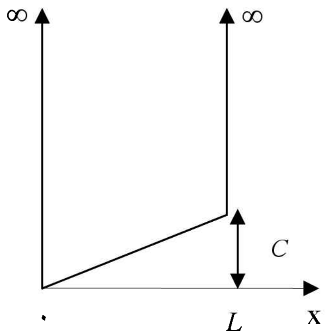


د- التصحيح من الدرجة الثانية المتوقع للطاقة للمستوى الأرضي($n = 1$) يحسب من المعادلة:

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

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

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



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

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

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

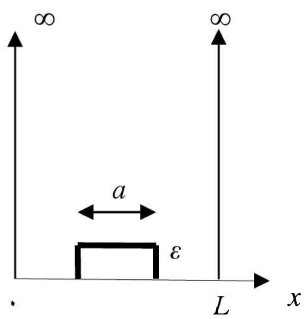
$$E_n^{(0)} = n^2\left(\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}\right) = n^2 E_1^{(0)}, \qquad n = 1, 2, \cdots$$

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

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

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

مثال: احسب التصحيح من الدرجة الأولى المتوقع للطاقة لجسيم بداخل جهد يُعطى بالشكل المرافق (مع اعتبار أن $\varepsilon << 1$ قيمة ثابتة):



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

الحل: نعلم أن دوال الموجة غير المضطربة تعطى بالشكل:

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

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

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

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

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

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	$0.1984\,\varepsilon$
2	39.4784	$0.0065\,\varepsilon$

نلاحظ هنا أن التعديل كبير نسبياً 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 $\hat{H}'=ax^3+bx^4$، حيث a و b ثوابت أقل كثيراً من الواحد الصحيح.

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

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

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

وهنا سوف نستفيد من نتائج الباب الأول حيث إن التكامل:

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

ومن ثم فإن:

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

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:

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

لها قيمة غير صفرية وذلك عند تحقق الشرط $m=n\pm1$ فقط، ومن ثم فإن التصحيح الأول والذي يُعطىَ 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 $E_{n\pm1}-E_n=\pm\hbar\omega$)

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

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

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

$$\therefore \in_2 = -q^2E^2\left\{\frac{1}{2m\omega^2}\left[(n+1)-n\right]\right\} = -\frac{q^2E^2}{2m\omega^2}$$

والتصحيح من الدرجة الأولى والمتوقع لدالة المستوى الأرضي يحسب من المعادلة (مع تحقق الشرط $m = n \pm 1$):

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

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

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

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

وتصبح الدالة الكلية بالشكل:

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

ملحوظة: للتأكد من صحة الحل $\in_2$ دعونا نقارنه بالحل الصحيح الذي يحسب كالتالي:

باستخدام التعويض $\hat{y} = \hat{x} - \frac{qE}{m\omega^2}$ يتحول الهملتونيان للمتذبذب التوافقي الخطي إلى الصورة المعدلة:

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

وله القيمة المميزة:

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

والدالة المميزة:

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

مثال: اعتبر الهملتونيان للمتذبذب الخطي في بعدين يُعطى 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 الاضطراب.

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 $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\hat{a}+\hat{a}^\dagger\right)$ و $\hat{y} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}\left(\hat{b}+\hat{b}^\dagger\right)$. نظراً لأن هذه الحالة هي من الحالات المتعددة الانتماء فسوف نلجأ لحساب عناصر المصفوفة المربعة كالتالي:

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

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

لنجد جذور المحدد:

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

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 يُعطى 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 للمستوى الأرضي للمتذبذب الخطي.

الحل: التصحيح الأول للمتذبذب الخطي يُعطى 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:

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

من ثم 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 المستوى الأرضي $\frac{1}{2}\hbar\omega$ بالنسبة $\left(-\frac{3\hbar\omega}{16mc^2}\right)$. النسبة $\left(\frac{\hbar\omega}{mc^2}\right)$ تعد بارامیتر لتصحیح النظرية النسبية للمتذبذب، وهو معامل عديم الوحدات.

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

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

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

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

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:

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

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

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

الحدان الثاني والثالث يَعطيان:

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

والحد الرابع يُعطي:

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

لنصل إلى النتيجة النهائية، وهي:

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

وبالنسبة للذرات الشبيهة بالهيدروجين نعلم (راجع الباب السادس) أن:

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

ولهذا فإن:

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

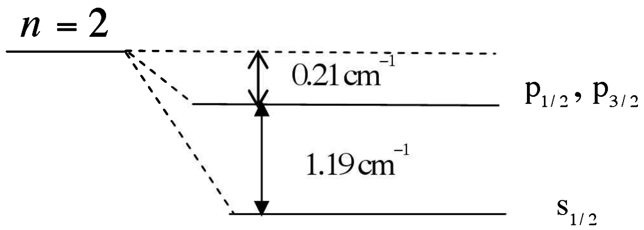
حيث استخدمنا ثابت التركيب الدقيق $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ (fine structure constant)، انظر الملحق (**A**). وبوحدات هارتري نجد أن:

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

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

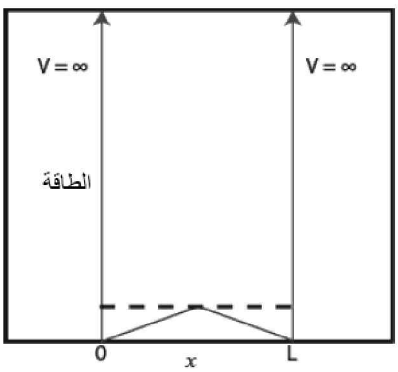
مثال: ادرس تأثير التصحيح الأول للنظرية النسبية الخاصة على المستوى $n = 2$ لذرة الهيدروجين. ملاحظة: الملحق (**A**) يُعطى العلاقة $1 \text{ Hartree} = 2.195 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$.

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



٤- تمارين عامة

١- جسيم محصور في صندوق لانهائي الجهد، ذو بعد واحد طوله L أُثر عليه باضطراب بشكل مثلث (كما هو موضح بالشكل المرافق) مُعطى كالآتي:



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

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

من ثم للقيمة $m=3$

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

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

البرنامج التالي يستخدم ماثيماتيكا لحساب التصحيح من الدرجة الأولى والثانية للتمرين ١.

```
Ψ[n_, x_] = Sqrt[2/L] Sin[(n π)/L x];
H1l = A x;  H1r = A (L - x);
ϵ1 = ∫_0^(L/2) H1l Ψ[1, x]^2 dx + ∫_(L/2)^L H1r Ψ[1, x]^2 dx //Simplify
A L (1/4 + 1/π^2)
m = 3;
ϵ2 = -(∫_0^(L/2) H1l Ψ[1, x] Ψ[m, x] dx + ∫_(L/2)^L H1r Ψ[1, x] Ψ[m, x] dx)^2 / ((m^2 - 1) E0)
-(A^2 L^2)/(8 E0 π^4)
```

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

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

وإن الدوال الموجية غير المضطربة تعطي بالشكل:

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

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

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

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

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

أ- $\in_1=0$.

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

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

٣- جسيم محصور في صندوق لانهائي الجهد عرضه L أُثر عليه باضطراب بالمركز مُعطى كالآتي:

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

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

أ-

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

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

ب-

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

من ثم للقيمة $m = 3$

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

ج-

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

ملحق $(14.A)$

ذرة الهيليوم باستخدام طريقة الاضطراب

لقد تم سابقاً حساب طاقة أدنى مستوى لذرة الهليوم باستخدام طريقة التغاير بالملحق (A.١٣). 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 $\hat{H}' = \frac{1}{r_{12}}$ المسؤول 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 السابع) أن معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين (بالوحدات الذرية) تأخذ الشكل:

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

من ثم فإن

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

والتصحيح من الدرجة الأولى للطاقة $\in_1$ يُحسب بالمعادلة (انظر الملحق C):

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

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

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

ومن ثم 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 Hartree 2.9033– .

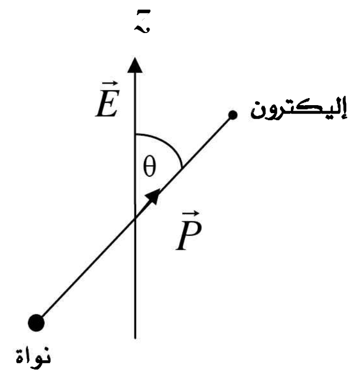
ونلاحظ هنا التالي:

أ- إن طريقة الاضطراب أعطت قيمة قريبة من القيمة العملية بالرغم من الصيغة المبسطة للدالة المقترحة. باستخدام التصحيحات من الدرجات الأعلى نستطيع الحصول على قيمة قريبةٍ 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 تعد مقبولةً ولكن هذا الاختلاف البسيط يعد كبيراً بالنسبة إلى قيمة شدة الروابط الكيميائية. ولذلك يلجأ إلى طرق أخرى تعتمد على الحسابات العددية باستخدام الكمبيوتر.

ملحق (14.B)
ظاهرة شتارك الخطية



دُرست هذه الظاهرة بواسطة العالم شتارك في عام ١٩١٣، 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 (التي لها العدد الذري Z) والإلكترون، e هي شحنة الإلكترون وθ هي الزاوية المحصورة بين المتجهين $\vec{E}$ و $\vec{P}$. من المهم الأخذ في الاعتبار أن $\hat{H}'$ لا يعتمد على الدوران المغزلي للإلكترون وخصوصاً للسرعات غير النسبية.

ويأخذ الهملتونيان الكلي للإلكترون 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:

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

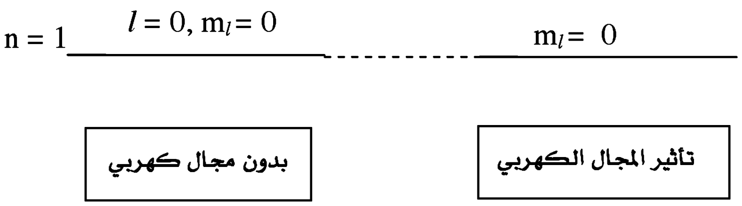
١- بالنسبة للمستوى الأرضي ($n=1$) نجد أن $l=0$ و$m_l=0$ ويعبر عنه بالدالة:

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

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، ومن ثم فإن التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة $\in_1$ يؤول للصفر تبعاً للمعادلة:

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

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) ومن ثم لن يظهر أي تصحيح (انقسام للمستوى) من الدرجة الأولى، انظر الشكل ٤،١.



شكل ٤،١ : 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 $l = 0,1$، من ثم فإن التعددية تُعطي العدد $1 + 3 = 4$. لذلك فإن المستوى المثار الأول هو مستوى رباعي الطي (fourthfold degenerate)، و دواله الأربع المميزة هي (وللتبسيط فقط سوف نستعمل الدالة بالشكل $|l, m_l\rangle$ بدون العدد الكمي $n = 2$):

$$\left|2_1^{(0)}\right\rangle = \left|0,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}(1-\frac{Zr}{2a_o})e^{-Zr/2a_o}$$

$$\left|2_2^{(0)}\right\rangle = \left|1,0\right\rangle = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} re^{-Zr/2a_o}\cos\theta$$

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

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

من ثم فإن المحدد العام سيحتوي على ١٦ تكاملاً! كما هو واضح بالمصفوفة التالية:

$$\begin{array}{c|cccc|}
 & \left|0,0\right\rangle & \left|1,0\right\rangle & \left|1,-1\right\rangle & \left|1,1\right\rangle \\
\left\langle 0,0\right| & H_{11}-\epsilon_1 & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\
\left\langle 1,0\right| & H_{21} & H_{22}-\epsilon_1 & H_{23} & H_{24} \\
\left\langle 1,-1\right| & H_{31} & H_{32} & H_{33}-\epsilon_1 & H_{34} \\
\left\langle 1,1\right| & H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-\epsilon_1
\end{array} = 0$$

حيث عناصر المصفوفة H_{ij} تعرف كالتالي:

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

ولكن لا داعي للجزع، لأنه بنظرة متأنية لخواص الدوال المميزة للمستوى المثار الأول ($n=2$) نجد أن ١٤ من هذه التكاملات تؤول للصفر! كيف؟

دعونا نستعرض أولاً التصحيح من الدرجة الأولى للطاقة ϵ_1 بالصورة:

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

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:

$$I_\theta=\int_{-1}^{1}\left|P_{lm}\right|^2 x\,dx\;=0$$

حيث إن $\left|P_{lm}(x)\right|^2$ 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:

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

والقيم المميزة هي:

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

حيث:

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

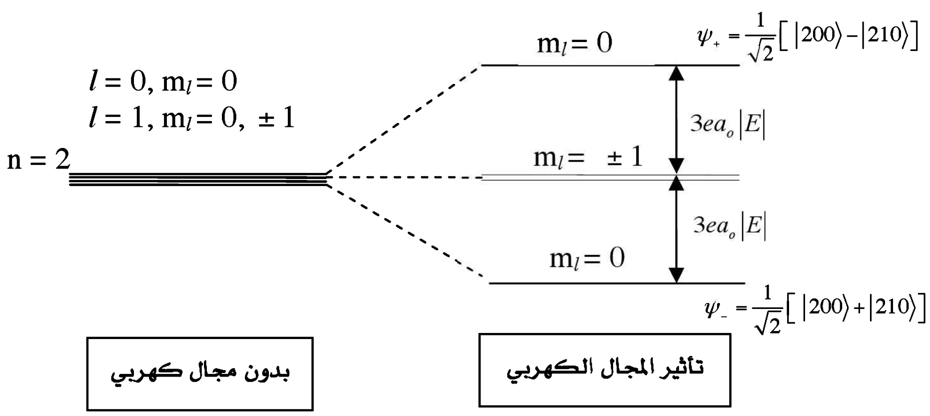
$$=\frac{e\left|E\right|Z^3}{16\pi a_o^3}\underbrace{\int_0^\infty dr\,r^3(\frac{Zr}{a_o})(1-\frac{Zr}{2a_o})e^{-Zr/a_o}}_{-\frac{36a_o^4}{Z^4}}\underbrace{\int_0^\pi \sin\theta\cos^2\theta d\theta}_{2/3}\underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi}$$

$$=-3a_o e\left|E\right|/Z$$

ومن ثم 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 (انظر الشكل ٢). من الشكل ٢ نجد أن الانقسام 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 2 : انقسام 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:

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

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

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

ملاحظات:

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

٢- الانقسام ليس انقساماً كاملاً لجميع قيم الأعداد الكمية l و m_l ولكنهُ انقسام جزئي متماثل. ويظل المستوى $(m_l = \pm 1)$ ثنائي الطي. انظر الشكل ٤،٢.

٣- المستويات المنقسمة 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) ومن ثم فإن النظام لن يصبح متماثلاً مع أي دوران اختياري، ولكن سيظل متماثلاً مع الدوران حول المحور z فقط، ومن ثم ستظل $\hat{L}_z$ متلازمة مع الهملتونيان الكلي.

واجب منزلي: أثبت أن:

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

٤- 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 $(n = 3)$.

واجب منزلي: أثبت أنه لا يوجد تصحيح من الدرجة الأولى $\in_1$ لظاهرة شتارك للمستوى $(n=1)$ لذرة الهيدروجين.

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

الحل: نبدأ بتعريف التصحيح من الدرجة الثانية كالتالي:

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

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

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

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:

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

ويصبح التصحيح من الدرجة الثانية بالشكل:

$$\in_2 = e^2 \left|\boldsymbol{E}\right|^2 \sum_{n=2} \frac{f(n) a_o^2}{-\dfrac{e^2}{2a_o} + \dfrac{e^2}{2a_o n^2}} = -2a_o^3 \left|\boldsymbol{E}\right|^2 \sum_{n=2} \frac{f(n) n^2}{n^2 - 1}$$

$$= -2a_o^3 \left|\boldsymbol{E}\right|^2 (0.74 + 0.10 + \cdots)$$

$$\approx -2(0.91) a_o^3 \left|\boldsymbol{E}\right|^2$$

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

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

حيث α هنا تعرف بالاستقطابية (قابلية الاستقطاب) **(Polarizability)**