كلية العلوم

القسم : **الفيزياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : ميكانيك الكم٢

المحاضرة : العاشرة/نظري/

{{ A to Z مكتبة }}

المحاضرة 10 لمقرر ميكانيك الكم (2) لطلاب السنة الرابعة فيزياء – د. سمر عمران

الطرق التقريبية في ميكانيك الكم– نظرية الاضطراب

مقدمة: كثيراً ما يصعب إيجاد الحل الدقيق لمعادلة شرودنغر (حساب التابع Ψ وتعيين قيم الطاقة E_n) إلا أنّهُ من الممكن في كثير من الأحيان إيجاد حلّ تقريبي يفي بالغرض ويصف الظاهرة الفيزيائية جيداً. لتكن لدينا جملة كوانتية تتأثر بكمون V موصوفة بتابع Ψ معرّف تماماً، فإذا تأثرت هذه الجملة بكمون إضافي طفيف ΔV حيث $\Delta V \ll V$ فلا بدَّ من البحث عن تابع آخر $\acute{\Psi}$ يختلف عن التابع الأول Ψ لوصف هذه الجملة.

سندرس في هذه الفقرة كيفية الحصول على التابع $\acute{\Psi}$ وحساب قيم الطاقة الجديدة المقابلة لهُ وفقاً لما يُسمى بنظرية الاضطراب. لا بدّ من التأكيد أولاً أنَّ هذه الطريقة طُبقت بنجاح في مجال الميكانيك السماوي، حيث دُرست حركة الأرض وذلك بفرض أنَّ الكمون الذي تتأثر به نتيجة لوجودها في حقل الشمس المركزي هو V(r) حيث أُضيف الكمون U(r) الناتج عن تأثر الأرض بجارتيها الزهرة والمريخ كحدّ اضطرابي بفرض $\mathrm{U(r)} \ll V(\mathrm{r})$، أمّا في ميكانيك الكم فنحسب أولاً التوابع التي تصف أحد الكترونات ذرة ما وصفاً دقيقاً بإهمال التأثيرات الناتجة عن الالكترونات الأخرى ثم نأخذ بعين الاعتبار هذه التأثيرات في مرحلة لاحقة كحدّ اضطرابي.

نظرية الاضطراب غير المتعلقة بالزمن:

ليكن $\widehat{H}$ مؤثر هاميلتون للجملة المفروضة، ولنفرض أنّهُ يتألف من ثلاثة حدود:

$$\widehat{H} = \widehat{T} + \widehat{V}^0 + \widehat{V}' = \widehat{H}^0 + \widehat{V}' \quad ; \quad \widehat{H}^0 = \widehat{T} + \widehat{V}^0 \tag{1}$$

$$\left(\text{الحدّ الاضطرابي}\right) \widehat{V}' \ll \widehat{V}^0 \left(\text{الكمون الرئيسي}\right)$$

سنفرض أنَّ الحلّ العام Ψ^0 الذي يعود إلى معادلة شرودنغر التالية (2) هو معرّف تماماً:

$$\left(\widehat{E}^0 - \widehat{H}^0\right)\Psi^0 = 0 \tag{2}$$

الآن اعتماداً على هذا الحلّ وعلى قيم الطاقة المقابلة يُطلب إيجاد حلّ معادلة شرودنغر بعد إضافة الحدّ الاضطرابي:

$$\left(\widehat{E} - \widehat{H}^0 - \widehat{V}'\right)\Psi = 0 \tag{3}$$

أي حساب Ψ و E المقابلة، لذلك سوف نبحث عنهما وفق الشكل التالي:

$$\Psi = \Psi^0 + \grave{\Psi} + \grave{\grave{\Psi}} + \cdots \ldots \ldots \ldots \qquad (4)$$

$$E = E^0 + \grave{E} + \grave{\grave{E}} + \cdots \ldots \ldots \ldots \qquad (5)$$

حيث $\grave{\Psi}$ و $\grave{E}$: لا متناهيان في الصغر من المرتبة الأولى بالنسبة Ψ^0 و E^0، أمّا $\grave{\grave{\Psi}}$ و $\grave{\grave{E}}$: لا متناهيان في الصغر من المرتبة الثانية بالنسبة Ψ^0 و E^0، وهكذا يكون $\grave{\grave{E}} \ll \grave{E} \ll E^0$

نعوض (4) و (5) في (3) مقتصرين على التقريب من المرتبة الأولى:

$$\left(\hat{E} - \hat{H}^0 - \hat{V}'\right)\Psi = 0 \ \Rightarrow \ \left(E^0 + \grave{E} - \hat{H}^0 - \hat{V}'\right)\left(\Psi^0 + \grave{\Psi}\right) = 0$$
$$\Rightarrow \ \left(E^0 - \hat{H}^0\right)\Psi^0 + \left(\grave{E} - \hat{V}'\right)\Psi^0 + \left(E^0 - \hat{H}^0\right)\grave{\Psi} + \left(\grave{E} - \hat{V}'\right)\grave{\Psi} = 0$$

بإهمال الحدّ الأخير باعتباره لا متناهي في الصغر من المرتبة الثانية أمام الحدود المتبقية وملاحظة أنَّ الحدّ الأول يساوي الصفر علماً أنَّ E^0 تأخذ القيم: $E_1^0, E_2^0, \ldots \ldots \ldots E_n^0$ المقابلة للتوابع الخاصة $\Psi_1^0, \Psi_2^0, \ldots \ldots \ldots \Psi_n^0$ وترتبط فيما بينها بالعلاقة:

$$\left(E_n^0 - \hat{H}^0\right)\Psi_n^0 = 0 \qquad (6)$$

عندئذ نجد أنَّ التابع $\grave{\Psi}$ يحقق مايلي:

$$\left(E^0 - \hat{H}^0\right)\grave{\Psi} = -\left(\grave{E} - \hat{V}\right)\Psi^0 \qquad (7)$$

وهي معادلة صحيحة دوماً وتنطبق على كل الحالات الكوانتية للجملة المدروسة.

الآن بفرض أنَّ هذه الجملة تقع في الحالة الكوانتية n غير المضطربة فهي بالتالي توصف بالتابع Ψ_n^0 المقابل للطاقة E_n^0، أي أنَّ:

$$\Psi^0 \equiv \Psi_n^0 \quad , \quad E^0 \equiv E_n^0 \quad , \quad \grave{E} \equiv \grave{E}_n \quad , \quad \grave{\Psi} \equiv \grave{\Psi}_n$$

وهكذا نحصل من المعادلة (7) على المعادلة التالية:

$$\left(E_n^0 - \hat{H}^0\right)\grave{\Psi}_n = -\left(\grave{E}_n - \hat{V}\right)\Psi_n^0 \qquad (8)$$

نبحث الآن عن الحلّ $\grave{\Psi}_n$ للمعادلة (8) على شكل مجموع توابع من الشكل Ψ_n^0 مع العلم أنَّ هذه التوابع تعتبر توابع خاصة للمؤثر $\hat{H}^0$ وهي متعامدة ومنظمة وتحقق الشرط:

$$\vec{e}_i.\vec{e}_j = \delta_{ij} \;\; ; \;\; \begin{cases} 1 & if \quad i = j \\ 0 & if \quad i \neq j \end{cases}$$

$\vec{e}_i.\vec{e}_j$: متجهات الواحدة في الفراغ الإقليدي. وبالتالي يمكننا أن نكتب $\grave{\Psi}_n$ بالشكل التالي:

$$\grave{\Psi}_n = \sum_{\grave{n}} C_{\grave{n}} \, \Psi^0_{\grave{n}} \tag{9}$$

بالتعويض في (8) نجد:

$$\sum_{\grave{n}} C_{\grave{n}} \, \left(E^0_n - \widehat{H}^0\right)\Psi^0_{\grave{n}} = -\left(\grave{E}_n - \widehat{\grave{V}}\right)\Psi^0_n \tag{10}$$

بالعودة إلى المعادلة (6) يمكننا كتابتها بالشكل التالي:

$$\left(E^0_{\grave{n}} - \widehat{H}^0\right)\Psi^0_{\grave{n}} = 0 \;\; \Rightarrow \;\; E^0_{\grave{n}}\Psi^0_{\grave{n}} = \widehat{H}^0\Psi^0_{\grave{n}} \tag{11}$$

نعوض العلاقة (11) في (10) نجد:

$$\sum_{\grave{n}} C_{\grave{n}} \, \left(E^0_n - E^0_{\grave{n}}\right)\Psi^0_{\grave{n}} = -\left(\grave{E}_n - \widehat{\grave{V}}\right)\Psi^0_n \tag{12}$$

ومن هذه المعادلة سوف نعين $\grave{E}_n$ و $\grave{\Psi}_n$، ولكن يختلف الأمر هنا حسب ما تكون سويات الطاقة منطبقة أو غير منطبقة ولذلك سنميّز حالتين منفصلتين:

1- حالة أولى: الطيف غير منطبق.

2- حالة ثانية : الطيف منطبق.

أولاً: الطيف غير منطبق: يقابل في هذه الحالة كل قيمة خاصة واحدة لِ E_n^0 تابع وحيد Ψ_n^0 وعندئذ نضرب طرفي المعادلة (12) من اليسار بـ ${\Psi_n^0}^*$ ونستكمل في كل نقاط الفراغ فنجد:

$${\Psi_n^0}^* \sum_{\grave{n}} C_{\grave{n}}\ \left(E_n^0 - E_{\grave{n}}^0\right)\Psi_{\grave{n}}^0 = -{\Psi_n^0}^* \left(\grave{E}_n - \hat{\grave{V}}\right)\Psi_n^0$$

$$\sum_{\grave{n}} C_{\grave{n}}\ \left(E_n^0 - E_{\grave{n}}^0\right){\Psi_n^0}^*\Psi_{\grave{n}}^0 = -{\Psi_n^0}^*\grave{E}_n\Psi_n^0 + {\Psi_n^0}^*\hat{\grave{V}}\Psi_n^0$$

نكامل الآن على كلّ نقاط الفراغ:

$$\sum_{\grave{n}} C_{\grave{n}}\ \left(E_n^0 - E_{\grave{n}}^0\right)\int {\Psi_n^0}^*\Psi_{\grave{n}}^0 dV = -\int {\Psi_n^0}^*\grave{E}_n\Psi_n^0\, dV + \int {\Psi_n^0}^*\hat{\grave{V}}\Psi_n^0\, dV$$

$$\Rightarrow \sum_{\grave{n}} C_{\grave{n}}\ \left(E_n^0 - E_{\grave{n}}^0\right)\delta_{n\grave{n}} = -\grave{E}_n + \int {\Psi_n^0}^*\hat{\grave{V}}\Psi_n^0\, dV \qquad (13)$$

نلاحظ من العلاقة (13) أنَّ الطرف الأيسر دائماً يساوي الصفر لأن:

1- عندما $n = \grave{n}$ يكون $E_n^0 = E_{\grave{n}}^0$ وبالتالي $E_n^0 - E_{\grave{n}}^0 = 0$

2- عندما $n \neq \grave{n}$ يكون $\delta_{n\grave{n}} = 0$

إذاً نخلص إلى الآتي:

$$\grave{E}_n = \int {\Psi_n^0}^*\hat{\grave{V}}\Psi_n^0\, dV \equiv \grave{V}_{nn} \equiv \left\langle n\middle|\hat{\grave{V}}\middle|n\right\rangle \qquad (14)$$

وهي القيمة الوسطى للكمون الاضطرابي $\hat{\grave{V}}$ في الحالة الكوانتية n.

أمّا لحساب التابع $\grave{\Psi}_n$ فلا بدّ من حساب العوامل $C_{\grave{n}}$ أولاً، ولذلك نضع المعادلة (12) في حالة كوانتية جديدة ونكتب:

$$\sum_{\grave{\grave{n}}} C_{\grave{\grave{n}}}\ \left(E_n^0 - E_{\grave{\grave{n}}}^0\right)\Psi_{\grave{\grave{n}}}^0 = -\left(\grave{E}_n - \hat{\grave{V}}\right)\Psi_n^0 \qquad (15)$$

أي استبدلنا كل $\grave{n}$ بـ $\grave{\grave{n}}$، نضرب طرفي المعادلة (15) من اليسار بـ ${\Psi_{\grave{n}}^0}^*$ ونستكمل في كل نقاط الفراغ، فنجد:

$$\sum_{\grave{\grave{n}}} C_{\grave{\grave{n}}}\ \int {\Psi_{\grave{n}}^0}^*\left(E_n^0 - E_{\grave{\grave{n}}}^0\right)\Psi_{\grave{\grave{n}}}^0\, dV = -\int {\Psi_{\grave{n}}^0}^*\left(\grave{E}_n - \hat{\grave{V}}\right)\Psi_n^0\, dV$$

أو بالشكل:

$$\sum_{\grave{\grave{n}}} C_{\grave{\grave{n}}}\left(E_n^0 - E_{\grave{\grave{n}}}^0\right)\int {\Psi_{\grave{n}}^0}^*\Psi_{\grave{\grave{n}}}^0\, dV = -\int {\Psi_{\grave{n}}^0}^*\grave{E}_n\Psi_n^0\, dV + \int {\Psi_{\grave{n}}^0}^*\hat{\grave{V}}\Psi_n^0\, dV$$

$$C_{\grave{n}}\left(E_n^0 - E_{\grave{n}}^0\right) = 0 + \grave{V}_{\grave{n}n} \Rightarrow C_{\grave{n}} = \frac{\grave{V}_{\grave{n}n}}{\left(E_n^0 - E_{\grave{n}}^0\right)} \qquad (16)$$

وبالتالي تصبح العلاقة (9) بالشكل التالي، أي وجدنا عبارة $\grave{\Psi}_n$:

$$\grave{\Psi}_n = \sum_{\grave{n}} C_{\grave{n}}\,\Psi_{\grave{n}}^0 = C_n\,\Psi_n^0 + \sum_{\grave{n}}^{\backslash} C_{\grave{n}}\Psi_{\grave{n}}^0$$

حيث تعني إشارة الفتحة على المجموع السابق أنَّ هذا المجموع يؤخذ بكل الحدود ماعدا $\grave{n} = \grave{n}$

ويمكن الآن حساب التابع $\grave{\Psi}_n$ بالتبديل في (4)، حيث نجد:

$$\Psi_n = \Psi_n^0 + \grave{\Psi}_n = \Psi_n^0 + C_n\,\Psi_n^0 + \sum_{\grave{n}}^{\backslash} C_{\grave{n}}\Psi_{\grave{n}}^0 = (1 + C_n)\Psi_n^0 + \sum_{\grave{n}}^{\backslash} C_{\grave{n}}\Psi_{\grave{n}}^0$$

$$\Rightarrow\ \Psi_n = C_n^0\,\Psi_n^0 + \sum_{\grave{n}}^{\backslash} C_{\grave{n}}\Psi_{\grave{n}}^0 \qquad (17)$$

وذلك بفرض $C_n^0 = 1 + C_n$، ولكي ننتهي من هذه المسألة يجب حساب C_n^0، ومن ثم حساب C_n، ولهذا نستفيد من شرط التنظيم للتابع Ψ_n الذي يصف الجملة المضطربة: $\int \Psi_n^* \Psi_\mathrm{n} \mathrm{dV} = 1$ بتبديل Ψ_n بقيمته في العلاقة (17) نحصل على العلاقة التالية بعد إهمال الحدود من المرتبة الثانية:

$$|C_n^0|^2 \int {\Psi_n^0}^* \Psi_n^0 \mathrm{dV} + \sum_{\grave{n}}^{\backslash}\left\{C_n^0\,C_{\grave{n}} \int {\Psi_n^0}^*\,\Psi_{\grave{n}}^0 dV + C_{\grave{n}}^* C_n^0 \int {\Psi_{\grave{n}}^0}^*\,\Psi_{\grave{n}}^0 dV\right\} \quad = 1 \quad (18)$$

$$\Rightarrow C_n^0 = 1 \Rightarrow C_n = 0 \Rightarrow \Psi_n = \Psi_n^0 + \grave{\Psi}_n = \Psi_n^0 + \sum_{\grave{n}}^{\backslash} \frac{V_{\grave{n}n}}{E_n^0 - E_{\grave{n}}^0}\Psi_{\grave{n}}^0 \qquad (19)$$

وهو الحل العام.

ثانياً: الطيف منطبق: يكون طيف مؤثر ما منطبقاً عندما يقابل قيمة خاصة واحدة عدّة توابع خاصة وفي حالتنا هذه يقابل القيمة الخاصة E_n^0 عدداً من التوابع هي $\Psi_{n_1}^0 , \Psi_{n_2}^0 , \ldots \ldots . \Psi_{n_j}^0$ حيث j: رتبة الانطباق.

عندئذ يكون المقدار التالي:

$$\Psi_n^0 = \sum_i C_i^0 \Psi_{ni}^0 \qquad (20)$$

هو حلّ أيضاً لمعادلة شرودنغر غير المضطربة (2).

الآن إذا حدث اضطراب معبّر عنه بالكمون $\grave{V}$، فإنَّ كل شيء يتغير، ولا يعود Ψ_n^0 حلّاً للمعادلة الجديدة.

للبحث عن حلّ المعادلة الجديدة نبدأ بضرب طرفي المعادلة (8) بالتابع ${\Psi_{ni}^0}^*$ من اليسار، ثم نكامل على كلّ الفراغ فنجد:

$$\int {\Psi_{ni}^0}^* \left(E_n^0 - \widehat{H}^0\right)\grave{\Psi}_n dV = -\int {\Psi_{ni}^0}^* \left(\grave{E}_n - \widehat{\grave{V}}\right)\Psi_n^0 dV \qquad (21)$$

إذا أخذنا بعين الاعتبار هرميتية المؤثر فيمكن وضع المعادلة السابقة (21) بالصيغة التالية:

$$\int \grave{\Psi}_n \left(E_n^0 - \widehat{H}^0\right){\Psi_{ni}^0}^* dV = -\int {\Psi_{ni}^0}^* \left(\grave{E}_n - \grave{V}\right)\Psi_n^0 dV \qquad (22)$$

نعلم أنَّ Ψ_{ni}^0 يمثّل حلّاً لمعادلة شرودنغر بدون الحدّ الاضطرابي وبالتالي فإنَّ الطرف الأيسر =0 (بعد التعبير عن Ψ_n^0 بقيمتها من (20)):

$$\int {\Psi_{ni}^0}^* \left(\grave{E}_n - \widehat{\grave{V}}\right) \sum_i C_i^0 \, \Psi_{ni}^0 dV = 0 \qquad (23)$$

بما أنَّ التوابع Ψ_{ni}^0 متعامدة ومنظمة فيمكن الحصول من (23) على المعادلة التالية بعد الاصلاح:

$$C_i^0\left(\grave{E}_n - \grave{V}_{ii}\right) = \sum_{\grave{i}}^{\backslash} C_{\grave{i}}^0 \, \grave{V}_{i\grave{i}} \qquad (24)$$

حيث:

$$\left.\begin{aligned} \grave{V}_{ii} &= \int {\Psi_{ni}^0}^* \grave{V} \Psi_{ni}^0 dV \\ \grave{V}_{i\grave{i}} &= \int {\Psi_{ni}^0}^* \grave{V} \Psi_{n\grave{i}}^0 dV \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

تؤلف العلاقات (24) مجموعة معادلات جبرية خطية عددها j كافية لحساب العوامل C_i^0 وتُكتب بالشكل التالي:

$$\left.\begin{aligned} &C_1^0\left(\grave{E}_n-\grave{V}_{11}\right)-C_2^0\grave{V}_{12}\ \ldots\ldots\ldots\ldots-C_j^0\grave{V}_{1j}=0\\ &-C_1^0\grave{V}_{21}+C_2^0\left(\grave{E}_n-\grave{V}_{22}\right)\ldots\ldots\ldots\ldots C_j^0\grave{V}_{2j}=0\\ &-C_1^0\grave{V}_{j1}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots. C_j^0\left(\grave{E}_n-\grave{V}_{ij}\right)=0 \end{aligned}\right\} \qquad (26)$$

حتى يكون لهذه المعادلات حلّاً غير الصفر بالنسبة لـ C_1^0 يجب أن ينعدم معين الأمثال:

$$\begin{vmatrix} \grave{E}_n-\grave{V}_{11} & -\grave{V}_{12} & -\grave{V}_{1j}\\ -\grave{V}_{21} & \grave{E}_n-\grave{V}_{22} & -\grave{V}_{2j}\\ \vdots & \vdots & \vdots\\ -\grave{V}_{j1} & \ldots\ldots\ldots\ldots & \grave{E}_n-\grave{V}_{ij} \end{vmatrix}=0$$

وهي عبارة عن معادلة جبرية من المرتبة j بالنسبة لـ $\grave{E}_n$، يكون لها في الحالة العامة j جذراً، بحلها نحصل على قيمة للطاقة، وبالتالي فإنَّ الانطباق يمكن أن يزول كلياً أو جزئياً عند تطبيق الكمون $\grave{V}$ وذلك تبعاً لاختلاف قيم الطاقة $\grave{E}_n$ الناتجة عن حلّ المعادلة السابقة. يزول الانطباق كلياً إذا اختلفت هذه الجذور أو جزئياً إذا تساوى بعضها.

نعوّض كل جذر في المعادلات (26) فنحصل في كل مرة على j معادلة جبرية خطية غير مستقلة لحساب العوامل C فنضيف لها شرط تنظيم التوابع Ψ_n^0 فنحصل على j معادلة جبرية خطية بدون طرف ثاني كافية لحساب العوامل C_{j}.

في الحالة الخاصة عندما يتبادل مؤثر هاميلتون غير المضطرب $\widehat{\mathrm{H}}_0$ مع المؤثر الاضطرابي $\hat{V}$ وينعدم المقدار $[\hat{V},\widehat{\mathrm{H}}]$ يكون لهما تابع خاص مشترك.

عندها نقوم بإجراء مجموعة من الخطوات الرياضية فنحصل على الطاقة الاضطرابية والتي تساوي في هذه الحالة العناصر المصفوفية القطرية السابقة، ويكون للمؤثر الاضطرابي $\hat{V}$ التوابع الخاصة نفسها التي للمؤثر $\widehat{\mathrm{H}}_0$.

$$\grave{E}_n=\left\langle\Psi_n^0\middle|\hat{V}\middle|\Psi_n^0\right\rangle$$