المؤثرات operators

مقدمة:

في الفيزياء الكلاسيكية إذا أردنا إيجاد قيمة أي كمية فيزيائية لجسم ماكروسكوبي "مثل السرعة أو الطاقة الكلية أو كمية الحركة" فإننا نستخدم أجهزة القياس المناسبة في كل حالة "مثلاً نستخدم الرادار لتعيين سرعة سيارة أو طائرة".

أما في ميكانيكا الكم إذا أردنا إيجاد قيمة أي كمية فيزيائية لجسم ميكروسكوبي فإننا نبحث أولاً عن شكل المؤثر الذي يمثل هذه الكمية الفيزيائية، ثم نوجد حل معادلة القيمة الملائمة لهذا المؤثر للحصول علي القيم الملائمة التي تمثل نتيجة عملية قياس الكمية الفيزيائية. فمثلاً إذا أردنا أن نوجد الطاقة الكلية E لإلكترون ذرة الهيدروجين، نوجد أولاً الشكل المناسب لمؤثر الهاميلتونيان $\hat{H}$ الذي يمثل الطاقة الكلية للإلكترون محل الدراسة، ثم نحل معادلة شرودنجر $\hat{H}\psi = E\psi$ للحصول علي القيم الملائمة E_n والتي تمثل المقادير المطلوب قياسها.

ولأن المؤثرات تلعب دوراً رئيسياً في ميكانيكا الكم سنهتم في هذا الجزء بدراسة المؤثرات وخواصها والعلاقات الرياضية والفيزيائية بين هذه المؤثرات.

المؤثر:

يمكن تعريف المؤثر بأنه رمز يعني طلب اجراء عملية رياضية ما علي ما يلي هذا الرمز. فمثلاً المؤثر $\partial/\partial x$ يعني طلب اجراء التفاضل الجزئي للدالة التي تلي هذا المؤثر، وكذلك المؤثر sin يعني طلب حساب قيمة دالة الجيب للزاوية التي تلي هذا المؤثر.

ويمكن تعريف المؤثر بطريقة أخري كالآتي: المؤثر $\hat{A}$ هو كيان رياضي يؤثر علي أي دالة لتحويلها إلي دالة أخري. أي أن المؤثر $\hat{A}$ عملية رياضية "تعبير رياضي" عندما تؤثر علي الدالة g تحولها إلي دالة أخري u. ويمكن كتابة هذا التعريف رياضياً كالآتي:

$$\hat{A}\, g = u \tag{1}$$

معادلة القيمة الملائمة "أو المميزة أو الذاتية أو المسموحة" لمؤثر:

إذا كانت الدالة u دالة متصلة وقيمتها محدودة في كل الفراغ المعرف، وكان تأثير المؤثر $\hat{A}$ علي الدالة u هو نفس الدالة u مضروبة في مقدار عددي ثابت a، أي أن:

$$\hat{A}\, u = a\, u \tag{2}$$

سميت هذه المعادلة بمعادلة القيمة الملائمة "أو القيمة المميزة" للمؤثر، وسميت كل من u، a بالدالة الملائمة للمؤثر والقيمة الملائمة للمؤثر علي الترتيب.

لاحظ لو أن الدالة u تحقق العلاقة السابقة ولكنها ليست متصلة أو قيمتها غير محدودة عند أي نقطة في الفراغ المعرف، فلا يمكن تسميتها بالدالة الملائمة للمؤثر.

فمثلاً كل من الدالتين $u_1 = exp(-x)$ ، $u_2 = exp(x)$ تحققان العلاقة السابقة $\hat{A}\, u = a\, u$ للمؤثر $\hat{A} = d^2/dx^2$ حيث $a = 1$ في الحالتين، ولكن الدالة u_2 دالة غير محدودة عندما x تؤل إلي مالا نهاية. ولذلك فإن u_1 هي دالة ملائمة للمؤثر $\hat{A}$، وقيمتها الملائمة هي 1، أما الدالة u_2 لاتصلح كدالة تصف سلوك جسم كمي ولذلك لاتستخدم في نظرية الكم ولايمكن تسميتها بالدالة الملائمة للمؤثر $\hat{A}$.

طيف المؤثر:

تسمي جميع القيم الملائمة التي يمكن الحصول عليها من المؤثر $\hat{A}$ بطيف المؤثر $\hat{A}$. وهناك نوعان من طيف المؤثر، الأول الطيف المتقطع "الغير مستمر" وفيه تكون قيم a متقطعة وغير متصلة. والثاني هو الطيف المتصل "المستمر" وفيه تكون قيم a متصلة أي أنها تأخذ جميع القيم المسموحة في مدي معين من مدي الأرقام العددية.

خواص المؤثرات المستخدمة في ميكانيكا الكم:

1- مؤثرات خطية Linear operators:

المؤثرات المستخدمة في ميكانيكا الكم يجب أن تكون خطية. والمؤثر $\hat{A}$ يكون مؤثراً خطياً إذا استوفى العلاقتين الآتيتين :

$$\hat{A}(C\psi) = C\,\hat{A}\,\psi$$

$$\hat{A}\;(\psi_1 + \psi_2 + \psi_3 + \ldots) = \hat{A}\,\psi_1 + \hat{A}\,\psi_2 + \hat{A}\,\psi_3 + \ldots$$

حيث C مقدار ثابت. ويمكن جمع العلاقتين السابقتين في العلاقة التالية:

$$\hat{A}\,(C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \cdots) = C_1\hat{A}\,\psi_1 + C_2\,\hat{A}\psi_2 + \cdots \tag{4}$$

وبذلك فإن المؤثرات c = ثابت، x "الإزاحة"، d/dx ، d^2/dx^2 هي مؤثرات خطية. أما المؤثر $\sqrt{\ }$ ، والمؤثر ln فهما مؤثران غير خطيان.

2- مؤثرات هيرميتية Hermitian operator:

القيم الملائمة للمؤثرات الخطية إما أعداد حقيقية أو أعداد مركبة "تخيلية". والمؤثرات الخطية التي ينتج عنها طيف مركب لاتصلح لأن تمثل الكميات الفيزيائية "لأنه لايمكن أن يكون ناتج قياس الكميات الفيزيائية كميات تخيلية". لذلك فالمؤثرات المستخدمة في ميكانيكا الكم يجب أن تكون خطية ذات طيف حقيقي وتسمي تلك المؤثرات الخطية ذات الطيف الحقيقي بالمؤثرات الهيرميتية. ويمكن إثبات أن شرط أن يكون المؤثر $\hat{A}$ مؤثراً هيرميتياً هو:

$$\int \psi_m^* \left(\hat{A}\,\psi_n\right) d\,\tau d = \int \psi_n \left(\hat{A}\,\psi_m\right)^* d\,\tau \tag{5}$$

وذلك بفرض أن ψ_m ، ψ_n دالتان ملائمتان للمؤثر $\hat{A}$ وأن a_m ، a_n هما القيمتان الملائمتان لهما:

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n \tag{6}$$

$$\hat{A}\psi_m = a_m \psi_m \tag{7}$$

وبضرب العلاقة (6) من اليسار في ψ_m^* ثم إجراء التكامل علي كل الفراغ المعرف، وبأخذ المرافق للعلاقة (7) ثم ضربها من اليسار في ψ_n ثم إجراء التكامل علي كل الفراغ المعرف نحصل علي:

$$\int \psi_m^* \left(\hat{A}\psi_n\right) d\tau = a_n \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau \tag{8}$$

$$\int \psi_n \left(\hat{A}\psi_m\right)^* \, d\tau = a_m^* \int \psi_n \psi_m^* \, d\tau \tag{9}$$

وبطرح العلاقة (9) من (8) نحصل علي:

$$\int \psi_m^* \left(\hat{A}\psi_n\right) d\tau - \int \psi_n \left(\hat{A}\psi_m\right)^* \, d\tau = \left(a_n - a_m^*\right) \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau \tag{10}$$

بما أن طيف المؤثر $\hat{A}$ طيف حقيقي، أي أن $a_m^* = a_m$، فإن الطرف الأيمن للعلاقة (10) دائماً مساوياً للصفر. لأنه عندما $m = n$ يكون $\int \psi_m^* \psi_n \, d\tau = 1$ ولكن $a_m^* = a_n$. وعندما $m \neq n$ يكون $a_m^* \neq a_n$ ولكن $\int \psi_m^* \psi_n \, d\tau = 0$. وبذلك نحصل علي شرط أن يكون المؤثر $\hat{A}$ مؤثراً هيرميتياً "العلاقة (5)":

$$\int \psi_m^* \left(\hat{A}\,\psi_n\right) d\,\tau d = \int \psi_n \left(\hat{A}\,\psi_m\right)^* \, d\,\tau \tag{5}$$

ويجب ملاحظة أن التكاملات في العلاقة (5) تكون علي كل الفراغ المعرف.

نظريات هامة علي المؤثرات الهيرميتية:

النظرية الأولي:

القيم الملائمة للمؤثر الهيرميتي قيم حقيقية.

وللإثبات ذلك نفرض أن ψ_n دالة ملائمة للمؤثر الهيرميتي $\hat{A}$ وأن a_n القيمة الملائمة:

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n \tag{11}$$

بأخذ المرافق للعلاقة (11):

$$\left(\hat{A}\psi_n\right)^* = a_n^* \psi_n^* \tag{12}$$

وبضرب كل من العلاقة (11)، (12) من اليسار في ψ_n^*، ψ_n علي لترتيب ثم إجراء التكامل علي كل الفراغ المعرف نحصل علي:

$$\int \psi_n^* \left(\hat{A}\psi_n\right) d\tau = a_n \int \psi_n^* \psi_n \, d\tau = a_n \tag{13}$$

$$\int \psi_n \left(\hat{A}\psi_n\right)^* \, d\tau = a_n^* \int \psi_n \psi_n^* \, d\tau = a_n^* \tag{14}$$

ولأن المؤثر $\hat{A}$ مؤثر هيرميتي فيكون الطرفان الأيسران للعلاقتين (13)، (14) متساويين، وبالتالي نحصل علي:

$$a_n = a_n^*$$

وهذا لايتحقق إلا عندما تكون a_n عددا حقيقياً.

النظرية الثانية:

أي دالتين ملائمتين للمؤثر الهيرميتي ولهما قيمتين ملائمتين مختلفتين هما دالتان متعامدتان.

ولإثبات ذلك نفرض أن ψ_m ، ψ_n دالتان ملائمتان للمؤثر الهيرميتي $\hat{A}$ وأن a_m، a_n هما القيمتان الملائمتان لهما:

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n \tag{15}$$

$$\hat{A}\psi_m = a_m \psi_m \tag{16}$$

وبضرب العلاقة (15) من اليسار في ψ_m^* ثم إجراء التكامل علي كل الفراغ المعرف نحصل علي:

$$\int \psi_m^* \left(\hat{A}\psi_n\right) d\tau = a_n \int \psi_m^* \psi_n \, d\tau \tag{17}$$

ولأن المؤثر $\hat{A}$ مؤثر هيرميتي، فإن الطرف الأيسر للعلاقة (17) يساوى:

$$\int \psi_m^* \left(\hat{A}\psi_n\right) d\tau = \int \psi_n \left(\hat{A}\psi_m\right)^* \, d\tau = a_m \int \psi_n \psi_m^* \, d\tau \tag{18}$$

وذلك باستخدام العلاقة (16) والنظرية السابقة والتي تنص علي أن a_m عدد حقيقي. ومن العلاقتين (17)، (18) نجد أن:

$$(a_n - a_m)\int \psi_m^* \psi_n \, d\tau = 0 \tag{19}$$

وحيث أن $a_m \neq a_n$ عندما $m = n$ ، فنحصل علي:

$$\int \psi_m^* \psi_n \, d\tau = 0 \qquad ; \quad n \neq m \tag{20}$$

وهذا هو شرط تعامد الدالتان الملائمتان ψ_m ، ψ_n للمؤثر الهيرميتي $\hat{A}$.

نتيجة علي النظرية الثانية "الإنحلال أو التفسخ "degeneracy :

في حالة الإنحلال من الرتبة n "التفسخ n-fold degenerate" والتي تقابلنا في بعض الأنظمة الكمية يكون هناك n دالة ذاتية ψ_i مختلفة "غير معتمدة خطية linearly independent" لها نفس القيمة الذاتية a للمؤثر $\hat{A}$. وطبقاً للنظرية السابقة تكون تلك الدوال الذاتية المختلفة ψ_I غير متعامدة. أي أنه في حالة:

$$\hat{A}\psi_i = a\psi_i \qquad \forall\, i = 1,2,\cdots,n$$

$$\int \psi_m^* \psi_n \, d\tau \neq 0 \qquad ; m,n \in i \;,\; m \neq n$$

ويمكن تلخيص تلك النتيجة في العبارة " **الدوال المنحلة لن تكون دوالاً متعامدة**".

النظرية الثالثة:

مجموعة الدوال الملائمة ψ_i والتي لها نفس القيمة الذاتية a للمؤثر $\hat{A}$ والتي تمثل حالة الإنحلال من الرتبة n، تكون فراغاً جزئياً بعده n ويسمي الفراغ المتعلق بالقيمة الذاتية a. وأي تركيبة خطية من تلك المجموعة تمثل دالة ذاتية للمؤثر.

ولإثبات ذلك سوف ندرس حالة إنحلال من الرتبة 2 وبفرض أن:

$$\hat{A}\psi_1 = a\psi_1$$

$$\hat{A}\psi_2 = a\psi_2$$

وبفرض التركيبة الخطية:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2$$

وبالتأثير عليها بالمؤثر $\hat{A}$ نحصل علي:

$$\begin{aligned}\hat{A}\psi &= \hat{A}C_1\psi_1 + \hat{A}C_2\psi_2 \\ &= C_1\hat{A}\psi_1 + C_2\hat{A}\psi_2 = C_1 a\psi_1 + C_2 a\psi_2 \\ &= a(C_1\psi_1 + C_2\psi_2) \\ &= a\psi\end{aligned}$$

أي أن التركيبة الخطية ψ دالة ذاتية للمؤثر $\hat{A}$.

مثال:

هل المؤثر $\hat{A}=d/dx$ مؤثر هيرميتي أم غير هيرميتي؟

الحل:

لحل هذا المثال سنحسب طرفي العلاقة (5) كل علي حدى ، ثم نبحث هل الطرفين متساويين فيكون المؤثر هيرميتي أم غير متساويين فيكون المؤثر غير هيرميتي.

أولاً: نحسب الطرف الأيسر:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \left(\hat{A}\ \psi_2\right) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \left(\frac{d}{dx}\psi_2\right) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{d\psi_2}{dx} dx$$

ثانياً: نحسب الطرف الأيمن مستخدمين نظرية التكامل بالتجزيء والتي وتنص علي:

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

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(\hat{A}\ \psi_1\right)^* dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \left(\frac{d}{dx}\psi_1\right)^* dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_2 \frac{d\psi_1^*}{dx} dx$$

$$= \psi_2 \psi_1^* \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{d\psi_2}{dx} dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \frac{d\psi_2}{dx} dx$$

$\psi_2 \psi_1^* \Big|_{-\infty}^{\infty} = 0$ لأن الدالة ψ دالة حالة فيجب أن تكون محدودة "أي تؤول للصفر عند المالانهاية". وواضح أن:

$$\int \psi_1^* \frac{d\psi_2}{dx} dx \neq - \int \psi_1^* \frac{d\psi_2}{dx} dx$$

أي أن الطرف الأيسر لايساوي الطرف الأيمن وبالتالي فإن المؤثر $\hat{A}=d/dx$ مؤثر غير هيرميتي.

وهناك امثله محلوله في كتاب اساسيات ميكانيك الكم لسالم الشماع على المؤثر الهرميتي

3- المؤثرات المتبادلة وأقواس التبادل :

عندما تدعو الحاجة إلي التأثير بمؤثرين $\hat{A}$ ، $\hat{B}$ معاً علي نفس الدالة ψ فيجب أن نولي أهمية كبيرة إلي أي المؤثرين يؤثر أولاً وأيهما يؤثر ثانياً. فبصفة عامة $\hat{A}\hat{B}\psi \neq \hat{B}\hat{A}\psi$.

ويسمي المقدار $\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$ بمبادلة المؤثرين "أو تبادل العكوس "commutator" ويكتب في الصورة المختصرة:

$$[\hat{A},\hat{B}]=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}$$

ويسمي المؤثران اللذان يؤديان إلي نفس النتيجة إذا أُبدِلَ ترتيب تأثيرهما بأنهما مؤثران متبادلان، وهما يحققا العلاقة:

$$[\hat{A},\hat{B}]=0$$

أما المؤثران اللذان لايعطيا نفس النتيجة إذا أبدِلَ ترتيب تأثيرهما بأنهما مؤثران غير متبادلان، وهما يحققا العلاقة:

$$[\hat{A},\hat{B}]\neq 0$$

نظريات هامة علي خواص أقواس التبادل:

النظرية الأولي:

لو كان لدينا المؤثران $\hat{B}$, $\hat{A}$ لهما نفس المجموعة الكاملة المعايرة "المسواة" والمتعامدة من الدوال الذاتية ψ_n فإن المؤثرين يكونان متبادلان.

أي أن المطلوب إثبات أن:

$$[\hat{A},\hat{B}]=0$$

عندما يكون:

$$\hat{A}\psi_n=a_n\psi_n$$

$$\hat{B}\psi_n=b_n\psi_n$$

بضرب المعادلة الأولي من اليسار في $\hat{B}$ والثانية في $\hat{A}$ نحصل علي:

$$\hat{B}\hat{A}\psi_n=a_n\hat{B}\psi_n=a_n b_n\psi_n$$

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n=b_n\hat{A}\psi_n=b_n a_n\psi_n$$

وبطرح العلاقتين السابقتين نحصل علي:

$$\hat{A}\hat{B}\psi_n-\hat{B}\hat{A}\psi_n=0$$

أي أن:

$$[\hat{A},\hat{B}]=0$$

النظرية الثانية:

لو كان لدينا المؤثران $\hat{B}, \hat{A}$ وكانا متبادلين فإن المؤثرين لهما نفس المجموعة الكاملة المعايرة "المسواة" والمتعامدة من الدوال الذاتية ψ_n.

هذه النظرية عكس النظرية السابقة. ولإثبات ذلك نفرض أن المؤثر $\hat{A}$ له مجموعة الدوال الذاتية المتعامدة والمسواة ψ_n أي أن:

$$\hat{A}\psi_n = a_n \psi_n$$

بضرب هذه المعادلة من اليسار في $\hat{B}$ نحصل علي:

$$\hat{B}\,\hat{A}\psi_n = a_n \,\hat{B}\psi_n$$

وبما أن المؤثرين متبادلين أي أن:

$$\hat{B}\,\hat{A}\psi_n = \hat{A}\,\hat{B}\psi_n$$

فمن العلاقتين السابقتين نحصل علي:

$$\hat{A}\,\hat{B}\psi_n = a_n \,\hat{B}\psi_n$$

أي أن $\hat{B}\psi_n$ دالة ذاتية للمؤثر $\hat{A}$ ولها نفس القيمة الذاتية a_n وحيث أن $\hat{B}\psi_n$ ، ψ_n ليستا حالة أنحلال فلابد أن يكون:

$$\hat{B}\psi_n = \text{constant}\ \psi_n = b_n \psi_n$$

أي أن المؤثر $\hat{B}$ له نفس مجموعة الدوال الذاتية المتعامدة والمسواة ψ_n.

خواص أقواس التبادل:

هناك العديد من خواص أقواس التبادل سنذكر هنا بعضاً منها:

$$[\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}]$$

$$[\hat{A},\hat{A}] = 0$$

$$[\hat{A},\hat{B}] + [\hat{B},\hat{A}] = 0$$

$$[\hat{A},\hat{B}+\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{C}]$$

$$[\hat{A}+\hat{B},\hat{C}] = [\hat{A},\hat{C}] + [\hat{B},\hat{C}]$$

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$$

$$[\hat{A}\hat{B},\hat{C}] = [\hat{A},\hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B},\hat{C}]$$

$$[\hat{A}_1\hat{A}_2,\hat{B}_1\hat{B}_2] = \hat{B}_1[\hat{A}_1\hat{A}_2,\hat{B}_2] + [\hat{A}_1\hat{A}_2,\hat{B}_1]\hat{B}_2$$

$$\left[\hat{A},\ \left[\hat{B},\hat{C}\right]\right]+\left[\hat{C},\ \left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]+\left[\hat{B},\ \left[\hat{C},\hat{A}\right]\right]=0$$

$$\left[\hat{A},\hat{B}^{n}\right]=n\,B^{n-1}\left[\hat{A},\hat{B}\right]$$

$$\left[\hat{A}^{n},\hat{B}\right]=n\,A^{n-1}\left[\hat{A},\hat{B}\right]$$

مثال :

أثبت أن:

$$\left[x,\ \frac{d}{dx}\right]=-1$$

$$\left[\frac{d}{dx},x\right]=+1$$

الحل :

لإثبات ذلك نحسب قيمة:

$$\int\left[x,\frac{d}{dx}\right]f(x)dx=\int x\frac{d}{dx}f(x)dx-\int\frac{d}{dx}x\ f(x)dx$$

الحد الثاني في الطرف الأيمن يمكن حسابه من قانون تفاضل حاصل ضرب دالتين ويساوي:

$$\int\frac{d}{dx}x\,f(x)dx=\int x\frac{d}{dx}f(x)dx+\int f(x)dx$$

$$\therefore\ \int\left[x,\frac{d}{dx}\right]f(x)dx=-\int f(x)dx$$

أي أن:

$$\left[x,\frac{d}{dx}\right]=-1$$

وبالمثل:

$$\int\left[\frac{d}{dx},x\right]f(x)dx=\int\frac{d}{dx}x\,f(x)dx-\int x\frac{d}{dx}f(x)dx$$

$$=\int x\frac{d}{dx}f(x)dx+\int f(x)dx-\int x\frac{d}{dx}f(x)dx$$

$$=\int f(x)dx$$

أي أن:

$$\left[\frac{d}{dx},x\right]=+1$$

مثال :

احسب:

$$[\ \hat{x}\ ,\ \hat{p}_x\ ]$$

الحل :

$\hat{p}_x$ هو مؤثر كمية الحركة في اتجاه x ويساوي $-i\hbar\,\partial/\partial x$ ، $\hat{x}$ هو مؤثر الإحداثي x ويساوي x. والمطلوب الآن حساب قيمة:

$$\int [\hat{x}\,,\hat{p}_x]\ f(x)\partial x = -i\hbar\int x\frac{\partial}{\partial x}f(x)\partial x + i\hbar\ \int\frac{\partial}{\partial x}x\ \ f(x)\partial x$$

$$= -i\hbar\int x\frac{\partial}{\partial x}f(x)\partial x + i\hbar\int x\frac{\partial}{\partial x}f(x)\partial x + i\hbar\ \int f(x)\partial x$$

$$= i\hbar\int\ f(x)\partial x$$

أي أن:

$$[\ \hat{x}\ ,\hat{p}_x\ ] = i\,\hbar$$

وبالمثل يمكن اثبات أن:

$$[\ \hat{p}_x\ ,\hat{x}\ ] = -\,i\,\hbar$$

$$،[\ \hat{p}_y\ ,\hat{y}\ ] = -\,i\,\hbar$$

$$،[\ \hat{p}_z\ ,\hat{z}\ ] = -\,i\,\hbar$$

ومن هذا يتبين أن مؤثرات كمية الحركة والإحداثيات هي مؤثرات غير متبادلة، أي لايمكن قياسهما معاً في آن واحد.

مثال :

احسب:

$$[\,\hat{p}_x\,,\,\hat{p}_y\,]$$

الحل :

$\hat{p}_x$ هو مؤثر كمية الحركة في اتجاه x ويساوي $-i\hbar\,\partial/\partial x$، $\hat{p}_y$ هو مؤثر كمية الحركة في اتجاه y ويساوي $-i\hbar\,\partial/\partial y$ والمطلوب الآن حساب قيمة:

$$\int\left[\hat{p}_x\,,\,\hat{p}_y\right]f(x,y)\partial x\,\partial y=(-i\hbar)^2\int\frac{\partial}{\partial x}\,\frac{\partial}{\partial y}\,f(x,y)\partial x\,\partial y$$

$$-(-i\hbar)^2\int\frac{\partial}{\partial x}\,\frac{\partial}{\partial y}\,f(x,y)\partial x\,\partial y$$

$$=0$$

أي أن:

$$[\,\hat{p}_x\,,\,\hat{p}_y\,]=0$$

وبالمثل يمكن اثبات أن:

$$[\,\hat{p}_x\,,\,\hat{p}_z\,]=0$$

$$،[\,\hat{p}_y\,,\,\hat{p}_z\,]=0$$

ومن هذا يتبين أن المؤثرات التي تمثل مركبات كمية الحركة هي مؤثرات متبادلة، أي يمكن تحديد المركبات الثلاثة لكمية الحركة بدقة تامة في آن واحد.

مثال :

اثبت أن:

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$$

الحل :

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = \hat{A}\hat{B}\hat{C}-\hat{B}\hat{C}\hat{A}$$

بإضافة وطرح المقدار $\hat{B}\hat{A}\hat{C}$ إلي الطرف الأيمن نحصل علي:

$$[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = \hat{A}\hat{B}\hat{C}-\hat{B}\hat{C}\hat{A}+\hat{B}\hat{A}\hat{C}-\hat{B}\hat{A}\hat{C}$$

وبإعادة ترتيب حدود الطرف الأيمن نحصل علي:

$$\begin{aligned}[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] &= \hat{A}\hat{B}\hat{C}-\hat{B}\hat{A}\hat{C}+\hat{B}\hat{A}\hat{C}-\hat{B}\hat{C}\hat{A} \\ &= \left(\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\right)\hat{C}+\hat{B}\left(\hat{A}\hat{C}-\hat{C}\hat{A}\right) \\ &= [\hat{A},\hat{B}]\hat{C}+\hat{B}[\hat{A},\hat{C}]\end{aligned}$$

مثال :

من معادلة شرودنيغر المستقلة عن الزمن

أثبت أن مؤثر كمية الحركة يعطى بالعلاقة :

$$\widehat{\vec{P}} = \pm i\hbar\vec{\nabla} = \pm i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}\vec{i}+\frac{\partial}{\partial y}\vec{j}+\frac{\partial}{\partial z}\vec{k}\right)$$

لقد وجدنا أن معادلة شردرنيغر المستقلة عن الزمن تعطى بالعلاقة

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U\right)\psi = E\,\psi \qquad (1)$$

وحسب تعريف المؤثر و التابع الخاص و القيم الخاصة فإن المقدار

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U \qquad (2)$$

هو عبارة عن مؤثر تابعه الخاص ψ وقيمته الخاصة E ولدينا كلاسيكياً

$$\left.\begin{aligned} E &= T + U \\ &= \frac{P^2}{2m} + U \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

بضرب العلاقة الأخيرة بـــ ψ من الطرفين

$$E\psi = \left(\frac{P^2}{2m} + U\right)\psi \qquad (4)$$

بمقارنة (4) مع (1) نجد أن

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U = \frac{P^2}{2m} + U$$

ومن نستنتج أن

$$P^2 = -\hbar^2\nabla^2 \Rightarrow P = \pm\sqrt{-\hbar^2\nabla^2}$$

$$P^2 = \pm\hbar\nabla\sqrt{-1} = \pm i\,\hbar\nabla$$

وبشكل مؤثر ومتجهة

$$\widehat{\vec{P}} = \pm i\,\hbar\vec{\nabla}$$

وهو المطلوب ..

مثال :

برهن أن الطاقة E وكمية الحركة P يكن أن تقاس بآن واحد وبدقة .

الحل :

يجب برهان أن

$$\left[\widehat{H}\,,\widehat{P}\,\right]=\left[\hat{E}\,,\widehat{P}\,\right]=0$$

ومنه

$$\left[\widehat{H}\,,\widehat{P}\,\right]=\widehat{H}\,\widehat{P}-\widehat{P}\,\widehat{H}$$

باتخاذ أحد المحاور وليكن x نجد أن (نعتبر U=0):

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2+U\;,\frac{\hbar}{i}\nabla\right]=\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\;\cdot\frac{\hbar}{i}\nabla\right)-\left(\frac{\hbar}{i}\nabla\cdot\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)$$

$$=\frac{-\hbar^3}{2mi}\left(\nabla^2\cdot\nabla-\nabla\nabla^2\right)$$

$$=\frac{-\hbar^3}{2mi}\left(\nabla^3-\nabla^3\right)=0$$

التعامد – العياري للدالات الموجية :

يمكننا دمج شرط المعايرة وشرط التعامد في علاقة رياضية واحدة كما يلي :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n \psi_m^* dv = \delta_{nm}$$

$$\text{when} \quad n = m \Rightarrow \delta_{nn} = 1 \Rightarrow \text{normalization condition}$$

$$\text{when} \quad n \neq m \Rightarrow \delta_{nm} = 0 \Rightarrow \text{orthogonality condition}$$

الرمز δ_{nm} يسمى دلتا كرونيكر (Kronecker) وهو يساوي الواحد عندما (n=m) وهو شرط المعايرة، ويساوي الصفر عندما(n ≠ m) وهو شرط التعامد.

مبدأ تراكب الحالات Superposition

مبدأ التراكب في الفيزياء ينص على أنه في جميع الأنظمة الخطية تكون محصلة تأثيرين أو أكثر عبارة عن مجموع التأثيرين. فإذا كان التأثير *A* يُنتج الناتج *X* والتأثير *B* يُنتج الناتج *Y* فإن التأثيرين (*A* + *B*) ينتجان الناتج (*X* + *Y*).

التراكب هو أحد الشروط الضرورية لاعتبار دالة ما "دالة خطية". ومن خواص الدالة الخطية أنها تفي بخاصية التراكب بالجمع، وأن تكون أيضا متجانسة من الدرجة الأولى (يجري عليها الضرب المعتاد scalar multiplication وتعرف بالمعادلة:

$$\text{(تراكب)}\ F(x_1 + x_2 + \cdots) = F(x_1) + F(x_2) + \cdots$$

$$F(ax) = aF(x)$$

يطبق مبدأ التراكب في الموجات الكهرومغناطيسية وفي البصريات وفي تقنية الاتصالات وفي جمع القوى في الميكانيكا الكلاسيكية وفي الحالات الكمومية في ميكانيكا الكم.

يمكن تمثيل التراكب بدالة خطية :

$$x(t) = \sum_{i=1}^{n} a_i x_i(t)$$

حيث يعني الجمع أن دالات أو كميات $x_i(t)$ من نفس النوع يمكن جمعها لتكوين كمية جديدة $x(t)$. ويعطي المعامل a_i نسبة (تأثير) كل من الكميات المكونة لها.

تنطبق مبدأ التراكب على كثير من الأنظمة، وعلى المعادلات التفاضلية الخطية. فإذا كان لمعادلة تفاضلية خطية حلين f_1 و f_2 فيشكل مجموعهما أيضا حلا، أي أن $f_1 + f_2$ حلا للمعادلة.

وبصفة عامة :

"إذا كانت f_1 حتى f_n حلولا لمعادلة تفاضلية خطية، فيكون كل مجموع لهذه الحلول أيضا حلا للمعادلة التفاضلية."

القيمة المتوقعة للمؤثر expectation values of operators

إذا كان لدينا عدد N من الجسيمات الدقيقة ، موزعة على المحور X بحيث يكون N_1 عند x_1 ، وN_2 عند x_2 ....، وهكذا فإن القيمة المتوسطة المتوقعة لمركز كتلة تلك الجيمات ، يمكن حسابها من العلاقة التالية :

$$\bar{x} = \frac{N_1x_1 + N_2x_2 + \dots\dots\dots}{N_1 + N_2 + \dots\dots\dots} = \frac{\sum N_i x_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i x_i}{N} \qquad (1)$$

والآن عند التفكير في التعامل مع ميكانيكا الكم نتذكر ما أخذناه في المحاضرات السابقة ألا وهو العلاقة التالية

$$\int \psi^*(x,y,z,t)\psi(x,y,z,t)dV = N \qquad (2)$$

وبالمقارنة بالمعادلة (١) نجد أن في حالة البعد الواحد x :

$$\sum N_i = N = \int \psi^*\psi dx \qquad (3)$$

وبالتالي يمكن تحويل التجميع في المعالة (١) إلى تكامل لتصبح المعادلة على الصورة

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* x \psi dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi dx} \qquad (4)$$

وقياسا على المعادلة (٤) فإن المتوسط أو المتوقع لأي كمية فيزيائية O ، يرمز له بالرمز $\hat{O}(x)$ وذلك في حالة البعد الواحد ، وبذلك نستطيع أن نحسب القيمة المتوقعة من العلاقة :

$$\langle O(x) \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\hat{O}(x)\psi(x)dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\psi(x)dx} \qquad (5)$$

حيث $\hat{O}(x)$ هو العامل الخاص بالكمية الفيزيائية O ، وإذا كانت الدالة المميزة $\Psi(x)$ دالة مسواة أي متعايرة ، فإن القيمة المتوقعة تكون على الشكل

$$\langle O(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\hat{O}(x)\psi(x)dx \qquad (6)$$

مثال :

إذا كانت الدالة الموجية $\Psi(x)$ تمثل حركة جسيم في المحور السيني حيث :

$\psi = x\sqrt{3}$ $\quad 0<x<1$

وفي أي مكان آخر

$\psi=0$

ما هو احتمال وجود الجسيم في الحيز (0,0.5)

ما هو موقع الجسيم المتوسط

الحل

١. يمكن حساب احتمال وجود الجسيم في الحيز من العلاقة $\int_0^{0.5} \psi^* \psi dx$

وحيث أن الدالة حقيقية يكون

$$\psi^* = \psi = x\sqrt{3}$$

$$\therefore \int_0^{0.5} 3x^2 dx = \left[x^3\right]_0^{0.5} = \frac{1}{8}$$

٢. موقع الجسيم المتوسط هو :

$$\langle x \rangle = \int_0^1 \psi^* x \psi dx$$

$$\langle x \rangle = \int_0^1 3x^3 dx = \left[\frac{3x^4}{4}\right]_0^1 = \frac{3}{4}$$

معادلة شرودينكر المعتمده على الزمن :

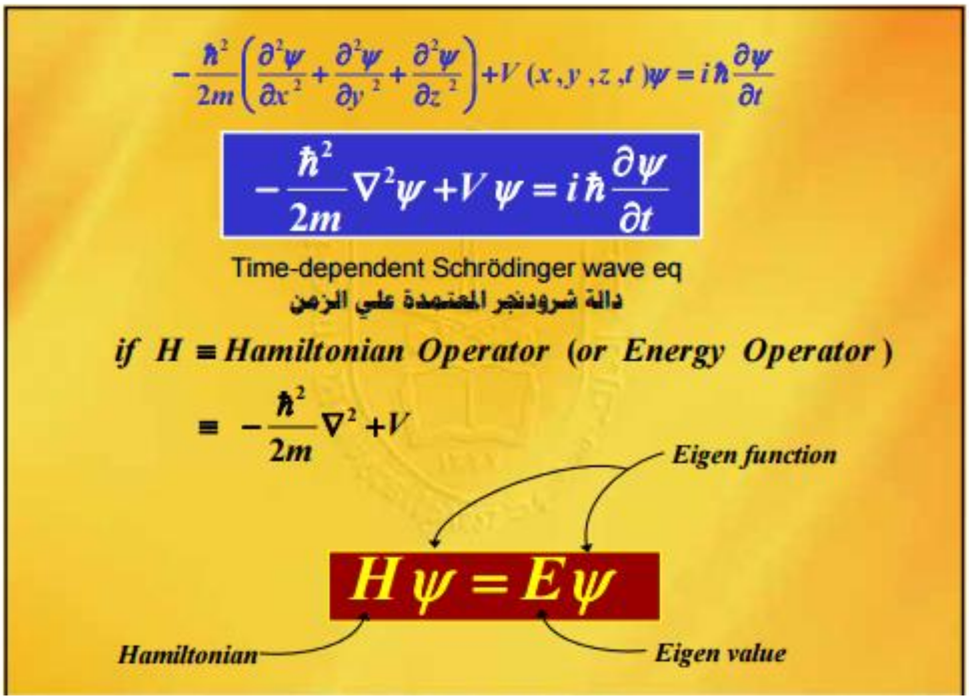
في ميكانيكا الكم، معادلة شرودنغر عبارة عن معادلة تفاضلية جزئية تصف كيفية تغير الحالة الكمية لنظام فيزيائي مع الزمن، وقد صاغها عالم الفيزياء النمساوي إرفين شرودنغر في أواخر عام ١٩٢٥ ونشرها عام 1926. تصف هذه المعادلة حالات النظم الكمومية المعتمدة على الزمن. وتحتل هذه المعادلة أهمية خاصة في ميكانيكا الكم حيث تعتبر بمثابة قانون الحركه الثاني لنيوتن الذي يعتبر أساسيا في الفيزياء الكلاسيكية.

والصيغه العامه لمعادلة شرودينكر المعتمده على الزمن هي :

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = \hat{H}\Psi$$

ومعادلة شرودنغر المعتمدة على الزمن في حالة جسيم يتحرك حركة توافقية تحت تأثير مجال:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r},t)\Psi(\mathbf{r},t)$$



الصيغه النسبيه لمعادلة شرودينكر :

معادله شرودينكر المعتمده على الزمن لجسيم حر تكون :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi.$$

وعلاقه الطاقه النسبيه مع الزخم النسبي تكون :

$$\frac{E^2}{c^2} - p^2 = m^2c^2$$

وبالتعويض عن مؤثرات الطاقه والزخم من معادلة شرودينكر واستخدام العلاقة النسبية للطاقه ينتج :

$$\left(-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \nabla^2\right)\phi = \frac{m^2c^2}{\hbar^2}\phi$$

مبدأ التقابل :

في الفيزياء ينص مبدا التقابل على ان نتائج الميكانيك الكمي تختزل الى نتائج الفيزياء الكلاسيكية في الغايه التي يكون فيها العدد الكمي الاساسي n→∞ كبير جدا او بمعنى اخر عندام يكون العدد الكمي كبير جدا والطاقه كبيره فان النتائج الكمية تتطابق مع النتائج الكلاسيكيه ، وهذا التطابق يعني ان ثابت بلانك يقترب من الصفر $\hbar \rightarrow 0$. وللتحقق من هذا المبدأ :

ان الزخم الزاوي الكلاسيكي يعطى بالعلاقه :

وبما ان العدد الكمي المداري يساوي $l = n - 1$ حيث n يمثل العدد الكمي الاساسي ، وبالتعويض عن قيمه l في المعادله اعلاه ينتج :

L

$L^2 = (n^2 - n)\hbar$

وبما ان n كبير جدا فيمكن اهمال n مقارنة ب n^2 وبهذا تصبح المعادله اعلاه كالاتي :

وهذا يمثل الزخم الزاوي في الميكانيك الكمي .

مؤثرات الزخم الزاوي

مؤثر الزخم الزاوي هو كميه متجه ويعبر عنه في الميكانيك الكلاسيكي بالعلاقه :

$$\vec{L} = \vec{r} \text{ X } \vec{p}.$$

$$\vec{L} = \begin{vmatrix} \hat{\imath} & \hat{\jmath} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} = (yp_z - zp_y)\hat{\imath} + (zp_x - xp_z)\hat{\jmath} + (xp_y - yp_x)\hat{\jmath}$$
$$= L_x\hat{\imath} + L_y\hat{\jmath} + L_z\hat{\jmath}.$$

ومن المعادله اعلاه نتسنتج ان :

$$L_x = yp_z - zp_y \;\; ;$$

$$L_y = zp_x - xp_z \, ;$$

$$L_z = xp_y - yp_x$$

تبادل مؤثرات الزخم الزاوي

والعلاقة التبادلية بين مؤثرات الزخم الزاوي تكون :

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z, \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x, \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y. \end{aligned}$$

اي انها غير متبادله مع بعضها البعض ولاثبات ذلك :

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= [y\,p_z - z\,p_y, z\,p_x - x\,p_z] = y\,p_x\,[p_z, z] + x\,p_y\,[z, p_z] \\ &= i\hbar\,(x\,p_y - y\,p_x) = i\hbar\,L_z, \end{aligned}$$

توضيح للاثبات اعلاه :

$$\begin{aligned}\hat{L}_x\hat{L}_y &= -\hbar^2\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\\ &= -\hbar^2\left\{y\frac{\partial}{\partial x}+yz\frac{\partial^2}{\partial z\partial x}-yx\frac{\partial^2}{\partial z^2}-z^2\frac{\partial^2}{\partial y\partial x}+zx\frac{\partial^2}{\partial y\partial z}\right\},\end{aligned}$$

whilst

$$\begin{aligned}\hat{L}_y\hat{L}_x &= -\hbar^2\left((z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right)\left((y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right)\\ &= -\hbar^2\left\{zy\frac{\partial^2}{\partial x\partial z}-z^2\frac{\partial^2}{\partial x\partial y}-xy\frac{\partial^2}{\partial z^2}+xz\frac{\partial^2}{\partial z\partial y}+x\frac{\partial}{\partial y}\right\}\end{aligned}$$

حيث تم التعويض عن مؤثرات الزخم الخطي بالاتي :

$$\boxed{\widehat{p}_x=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial x}}$$

$$\boxed{\widehat{p}_y=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial y}\qquad \widehat{p}_z=\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial z}}$$

$$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right]=\hbar^2\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)=i\hbar\hat{L}_z.$$

وبنفس الطريقه اعلاه يمكن البرهنه لبقيه المؤثرات.

لكن هذه المؤثرات متبادله مع مربع مؤثر الزخم الكلي L^2 وكالاتي :

$$L^2=L_x^2+L_y^2+L_z^2.$$

$$[L^2,L_x]=[L^2,L_y]=[L^2,L_z]=0.$$

ولاثبات ذلك :

$$\begin{aligned}[L^2,L_x] &= [L_y^2,L_x]+[L_z^2,L_x]\\ &= L_y\,[L_y,L_x]+[L_y,L_x]\,L_y+L_z\,[L_z,L_x]+[L_z,L_x]\,L_z\\ &= \mathrm{i}\,\hbar\,(-L_y\,L_z-L_z\,L_y+L_z\,L_y+L_y\,L_z)=0,\end{aligned}$$

و

$$
\begin{aligned}
[L_z, L^2] &= [L_z, L_x^2] + [L_z, L_y^2] \\
&= [L_z, L_x]L_x + L_x[L_z, L_x] + [L_z, L_y]L_y + L_y[L_z, L_y] \\
&= i\hbar(L_yL_x + L_xL_y - L_xL_y - L_yL_x) = 0
\end{aligned}
$$

توضيح للبرهان اعلاه :

$$
\begin{aligned}
[\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \quad \text{from the definition of } \hat{L}^2 \\
&= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\
&= [\hat{L}_x^2, \hat{L}_z] + [\hat{L}_y^2, \hat{L}_z] \quad \text{since } \hat{L}_z \text{ commutes with itself} \\
&= \hat{L}_x\hat{L}_x\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_x\hat{L}_x + \hat{L}_y\hat{L}_y\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{L}_y\hat{L}_y\,.
\end{aligned}
$$

We can use the commutation relation $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$ to rewrite the first term on the RHS as

$$\hat{L}_x\hat{L}_x\hat{L}_z = \hat{L}_x\hat{L}_z\hat{L}_x - i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y\,,$$

and the second term as

$$\hat{L}_z\hat{L}_x\hat{L}_x = \hat{L}_x\hat{L}_z\hat{L}_x + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x\,.$$

In a similar way, we can use $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x$ to rewrite the third term as

$$\hat{L}_y\hat{L}_y\hat{L}_z = \hat{L}_y\hat{L}_z\hat{L}_y + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x\,,$$

and the fourth term

$$\hat{L}_z\hat{L}_y\hat{L}_y = \hat{L}_y\hat{L}_z\hat{L}_y - i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y\,,$$

thus, on substituting in we find that

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = -i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y - i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x + i\hbar\hat{L}_y\hat{L}_x + i\hbar\hat{L}_x\hat{L}_y = 0\,.$$

وبنفس الطريقه ايضا يمكن البرهنه لبقية المؤثرات

((هناك امثله محلوله في كتاب اساسيات ميكانيك الكم للدكتور سالم الشماع من صفحه ٢٨٣-٢٨٨ مطلوبه من الطالب))

الانظمة المتماثلة كرويا

النظرية الكمية لذرة الهيدروجين

(1-1) معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين في بعدين

تكتب معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن لذرة الهيدروجين في بعدين بالصيغة التالية

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}\right]+V\ (x\,,\,y\,)\psi=E\,\psi\text{.................}(1\text{-}1\text{-}1)$$

حيث أن الدالة ψ تابعاً لكل من $(y\,,x)$.

$V\ (x\,,\,y\,)$: تمثل الطاقة الكامنة الالكتروستاتيكية.

$$V\ (r\,)=-\frac{e^2}{4\pi\,\varepsilon_o r}\text{...............................}(1\text{-}1\text{-}2)$$

و حيث أن (V) دالة لـــ (r) و ليس لـــ $(x\,,y)$ لا نستطيع أن نعوضها مباشرة فـــي المعادلة (1-1-1). و يوجد طريقتان لتوحيد المتغيرات:

1. إما أن نكتب V بدلالة الإحداثيات الديكارتية.
2. أو كتابة معادلة شرودنجر بدلالة الإحداثيات القطبية.

و نجد أن الطريقة الثانية أكثر ملائمة و ذلك للتناظر الكروي الموجود.

و باستخدام الإحداثيات القطبية تأخذ معادلة شرودنجر في بعدين الصيغة التالية :

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\psi(r,\theta)+V\ (r)\psi(r,\theta)=E\ \psi(r,\theta)\text{.................}(1\text{-}1\text{-}3)$$

حيث أن :

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\text{....................................}(1\text{-}1\text{-}4)$$

و تعتبر μ : الكتلة المختزلة (reduced mass)، ذلك أن كل من الإلكترون و النواة يدور حول مركز كتلتيهما :

$$\mu=\frac{m\,M}{m\,+M}$$

m : كتلة الإلكترون،

M : كتلة البروتون.

حيث أن الكتلة μ تكون أقل من كتلة الإلكترون (m) .

(1-2) فصل المتغيرات

إن كتابة معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين بدلالة الإحداثيات القطبية (r,θ) تساعدنا على فصل هذه المعادلة التفاضلية الجزئية إلى معادلتين، كل منها بمتغير واحد.

نكتب دالة الموجة لذرة الهيدروجين $\psi(r,\theta)$ على شكل حاصل ضرب دالتين، $R(r)$: تعتمد على (r) فقط، $\Theta(\theta)$: تعتمد على (θ) فقط (David. J.Griffiths, 1995) .

$$\psi(r,\theta) = R(r)\,\Theta(\theta) \quad \text{.................................(1-2-1)}$$

إن الدالة $R(r)$ توضح تغير دالة (ψ) للإلكترون بتغير الإحداثي النصف قطري مع بقاء (θ) ثابتة، و الدالة $\Theta(\theta)$ توضح تغير (ψ) مع زاوية (θ) مع بقاء (r) ثابتة.

$$\nabla^2\psi(r,\theta) = \nabla^2\left[R(r)\,\Theta(\theta)\right]$$

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu}\left[\Theta\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{\Theta}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{R}{r^2}\frac{d^2\Theta}{d\theta^2}\right] + V\ R\,\Theta = E\ R\,\Theta \quad \text{.........(1-2-2)}$$

حيث أن

$$\nabla^2\psi = \Theta\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{\Theta}{r}\frac{dR}{dr} + \frac{R}{r^2}\frac{d^2\Theta}{d\theta^2}$$

وبأستخدام العلاقات السابقة نستطيع الحصول على العلاقة الاتية :-

$$\frac{r^2}{R}\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{r}{R}\frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2}r^2(E - V) = -\frac{1}{\Theta}\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} \quad \text{..............(1-2-3)}$$

نلاحظ أن الطرف الأيسر من المعادلة (1-2-3) اقتران يعتمد فقط على (r) و الطرف الأيمن فيها يعتمد فقط على (θ) و بالتالي فإن المعادلة (1-2-3) يمكن أن تكون صحيحة فقط عندما يساوي طرفاها كمية ثابتة. و من المناسب أن نكتب الثابت المساوي لطرفي المعادلة بالصيغة (m^2).

و عليه تكون المعادلة التفاضلية لـــ (θ) هي :

$$-\frac{1}{\Theta}\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} = m^2 \quad \text{........................(1-2-4)}$$

و المعادلة التفاضلية لـ (R) هي :

$$\frac{r^2}{R}\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{r}{R}\frac{dR}{dr}+\frac{2\mu}{\hbar^2}r^2\left(E-V\right)=m^2 \text{.....................(1-2-5)}$$

و من المناسب إعادة كتابة المعادلتين (1-2-4) و (1-2-5) بالصيغ التالية :

$$\frac{1}{\Theta}\frac{d^2\Theta}{d\theta^2}+m^2=0 \text{.......................................(1-2-6)}$$

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{1}{r}\frac{dR}{dr}-\left[\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-E\right)+\frac{m^2}{r^2}\right]R=0 \text{........(1-2-7)}$$

(1-3) حلول المعادلات التفاضلية

نلاحظ أن كلاً من المعادلتين السابقتين (1-2-6) و (1-2-7) هي معادلة تفاضلية اعتيادية في متغير واحد. و بذالك نكون استطعنا تبسيط معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين التي كانت معادلة تفاضلية جزئية لمتغيرات إلى معادلتين تفاضليتين كل منهما ذات متغير واحد.

(1-3-1) المعادلة التفاضلية المعتمدة على (θ)

تكتب المعادلة التفاضلية المعتمدة على (θ) من خلال العلاقة (1-2-6) ، و هذه معادلة تفاضلية من الرتبة الثانية، وحلها يكون على الصيغة :-

$$\Theta(\theta)=c\,e^{im\theta} \text{...........................(1-3-1)}$$

حيث أن :

$$m=0,\pm 1,\pm 2,\ldots.$$

أي أن m : يجب أن تكون صفراً أو عدداً صحيحاً ، ذلك لأن : Θ و $\frac{d\Theta}{d\theta}$ يجب أن تكون مستمرة ، ويجب ان تكون احادية القيمة (Single - Valued) وذلك لأن الاحتمالية لها قيمة واحدة عند كل زمان ومكان معينين (David. J. Griffiths, 1995).

(1-3-2) المعادلة التفاضلية المعتمدة على (r).

تكتب المعادلة التفاضلية المعتمدة على (r) من خلال العلاقة (1-2-7) ، وبفرض أن :-

$$\beta = \frac{-2\mu k e^2}{\hbar^2} \quad ; \quad \alpha^2 = \frac{-2\mu E}{\hbar^2}$$

نجد أن المعادلة (1-2-7) تأخذ الشكل :-

$$\Rightarrow \frac{d^2R}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dR}{dr} - \left[\frac{\beta}{r} + \alpha^2 + \frac{m^2}{r^2}\right]R = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{-}3\text{-}2)$$

حتى يكون للمعادلة (1-3-2) حلول صحيحة، نفحص سلوك الدالة $R(r)$ عندما :

$1)\ r \to \infty.$

و نلاحظ انه عندما $(r \to \infty)$ فإن المعادلة (1-3-2) تأخذ الشكل :

$$\frac{d^2R}{dr^2} - \alpha^2 R = 0 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{-}3\text{-}3)$$

و هذه معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية ونستطيع أن نكتب حلها كمايلي :-

$$R(r) = c_1 e^{\alpha r} + c_2 e^{-\alpha r} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{-}3\text{-}4)$$

الآن نفحص الحل و ذلك عندما $(r \to \infty)$:

$1)\ e^{-\alpha r} \to zero \quad \Rightarrow$ الحل مقبول

$2)\ e^{\alpha r} \to \infty \quad \Rightarrow \quad c_1 \to zero.$

$$\Rightarrow R(r) = F(r) e^{-\alpha r} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1\text{-}3\text{-}5)$$

الحل الذي تقبله المعادلة (1-3-3) عندما $(r \to \infty)$. حيث أن $F(r)$: اقتران يعتمد على r.

الأن لا بد من إيجاد $\frac{dR}{dr}$ و $\frac{d^2R}{dr^2}$ بدلالة الاقتران $F(r)$ و نعوض الناتج في المعادلة (1-3-2).

$$1)\ \frac{dR}{dr}=\frac{d}{dr}\left[e^{-\alpha r}F(r)\right]$$

$$\Rightarrow \frac{dR}{dr}=e^{-\alpha r}\frac{dF}{dr}-\alpha e^{-\alpha r}F(r)$$

$$2)\ \frac{d^2R}{dr^2}=\frac{d}{dr}\left[\frac{dR}{dr}\right]=\frac{d}{dr}\left[e^{-\alpha r}\frac{dF}{dr}-\alpha e^{-\alpha r}F(r)\right]$$

$$\Rightarrow \frac{d^2R}{dr^2}=e^{-\alpha r}\frac{d^2F}{dr^2}-2\alpha e^{-\alpha r}\frac{dF}{dr}+\alpha^2 e^{-\alpha r}F(r)$$

و بتعويض R و $\frac{dR}{dr}$ و $\frac{d^2R}{dr^2}$ في المعادلة (1-3-2) فنحصل على :

$$e^{-\alpha r}\frac{d^2F}{dr^2}-2\alpha e^{-\alpha r}\frac{dF}{dr}+\alpha^2 e^{-\alpha r}F(r)+\frac{1}{r}e^{-\alpha r}\frac{dF}{dr}$$

$$-\frac{\alpha}{r}e^{-\alpha r}F(r)-e^{-\alpha r}\left[\frac{\beta}{r}+\alpha^2+\frac{m^2}{r^2}\right]F(r)=0$$

نقسم المعادلة على $e^{-\alpha r}$ فنحصل على :

$$\frac{d^2F}{dr^2}-2\alpha\frac{dF}{dr}+\alpha^2F(r)+\frac{1}{r}\frac{dF}{dr}-\frac{\alpha}{r}F(r)-\left[\frac{\beta}{r}+\alpha^2+\frac{m^2}{r^2}\right]F(r)=0$$

.... (1-3-6)

$$\Rightarrow \frac{d^2F}{dr^2}+\left[-2\alpha+\frac{1}{r}\right]\frac{dF}{dr}+\left[\frac{-\alpha}{r}-\frac{\beta}{r}-\frac{m^2}{r^2}\right]F(r)=0$$

$$\Rightarrow \frac{d^2F}{dr^2}+\left[-2\alpha+\frac{1}{r}\right]\frac{dF}{dr}+\left[-\alpha-\beta-\frac{m^2}{r}\right]\frac{F(r)}{r}=0 \text{........}(1\text{-}3\text{-}7)$$

قواعد الانتقاء لذرة الهيدروجين :

تحدد إمكانية انتقال إلكترون ميكانيكا الكم هي عدة قواعد في الفيزياء الذرية في **واعد الاختيار** العناصر أنه توجد في الذرة خطوط طيف في الذرة . فقد عرفنا من مستويات الطاقة بين مستويات للطاقة يسمح للإلكترون الإنتقال بينها وأخرى لا يسمح له بالإنتقال إليها . عندما ينتقل إلكترون من مستوى طاقة علوي إلى مستوى طاقة سفلي في الذرة ، فهو يبعث تلك الطاقة والفوتون هو شعاع ضوئي) . نرى تلك الأشعة) فوتون (الفرق بين العلوي والسفلي) في هيئة الصادرة من إلكترونات الذرة في هيئة خطوط طيف . فإذا لم نجد خط طيف ينتمي إلى انتقال معين للإلكترون في الذرة فنستنتج من ذلك أن هذا الانتقال ممنوع على الإلكترون.

يحدث انتقال الإلكترون بين مستويات الطاقة المختلفة للذرة إما صعودا ، من أسفل إلى أعلى ، و إما هبوطا من أعلى إلى أسفل . لكي يقفز الإلكترون من مستوى طاقة سفلي إلى مستوى طاقة علوي في الذرة فلا بد له من امتصاص فرق الطاقتين هذا حتى يقوم بالقفز . تلك الطاقة نعطيها له من الخارج ، بالتسخين مثلا. ولكي يقفز الإلكترون من مستوى طاقة علوي إلى مستوى طاقة كشعاع ضوء نسميه الكم سفلي في الذرة ، فلا بد له من أن يفقد فرق الطاقتين ، فيشع هذا نسمي الطيف الصادر عن انتقال الإلكترون من مستويات طاقة علوية إلى . فوتون أحيانا طيف انبعاث مستويات طاقة سفلية.

فلذرة الهيدروجين تكون احتمالية الانتقال وقواعد الانتقاء كالاتي :

احتمال الانتقال

يتناسب احتمال انتقال الإلكترون* من المدار m إلى المدار n مع التكامل:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x\, \psi_m^* \psi_n \, dx$$

إذا كان هذا التكامل منتهيًا فإنّ الانتقال المرادف يُسمّى انتقالاً مسموحًا (allowed transition)، وإلاّ فإنّ الانتقال يُسمّى انتقالاً ممنوعًا (forbidden transition)

قواعد الانتقاء

عند حساب التكاملات السابقة نجد أنّ الانتقالات الوحيدة المُمكنة هي تلك التي يكون فيها الانتقال بين حالتين معرّفتين بحيث أنّ

$$\Delta \ell = \ell - \ell' = \pm 1 \qquad \text{قواعد الانتقاء} \qquad 95\text{-}6$$

$$\Delta m_\ell = m_\ell - m_\ell' = 0, \pm 1$$

أي بحيث يتغير العدد الكمي المداري بـ +1 أو -1
وبحيث لا يتغير العدد الكمي المغناطيسي (m_ℓ) أو يتغير بـ +1 أو -1

إذا أضفنا إلى العلاقة 6-95 أنْ لا تحديد على قيمة العدد الكمي الرئيس n في الانتقالات نحصل على قواعد الانتقاء التي تحكم الانتقالات بين مستويات الطاقة في ذرّة الهيدروجين

n'	ℓ'	m_ℓ'	n	ℓ	m_ℓ	الانتقال
1	0	0	1	0	0	$\Delta\ell = 0$ ممنوع
			2	0	0	$\Delta\ell = 0$ ممنوع
			2	1	-1	$\Delta\ell = -1$ مسموح
			2	1	0	
			2	1	1	
			3	0	0	$\Delta\ell = 0$ ممنوع
			3	1	-1	$\Delta\ell = -1$ مسموح
			3	1	0	
			3	1	1	
			3	2	-2	$\Delta\ell = -2$ ممنوع
			3	2	-1	

41

مثال

ما هي الحالة أو الحالات التي تستطيع ذرّة هيدروجين موجودة في الحالة 4p الانتقال إليها؟

الحل:

$$\Delta \ell = \ell - \ell' = \pm 1$$

$$\ell = \ell' \pm 1 = 1 \pm 1 = 0 \text{ or } 2$$

$$m_\ell = m_\ell' + 0, \pm 1 = (0, \pm 1) \oplus (0, \pm 1) = 0, \pm 1, \pm 2$$

إذا كانت الذرّة موجودة في الحالة Y_{41m} فالانتقالات المُمكنة هي إلى الحالات (لاحظ أنّ $\Delta m_\ell = 0, \pm 1$، إذا كانت قيمة m_ℓ'):

Ψ_{100} ($\Delta \ell = 0$), Ψ_{200} ($\Delta \ell = 0$), Ψ_{300} ($\Delta \ell = 0$), Ψ_{310} ($\Delta \ell = 0$), Ψ_{320} ($\Delta \ell = -1$), ...

© Dr. N. Ershaidat Phys. 551 Chapter 6: Quantum Theory of the Hydrogen Atom Lecture 30

42

مثال (2)

في حين أنّ الانتقالات إلى الحالات التالية غير ممكن:

Ψ_{210} ($\Delta \ell = 0$), $\Psi_{21\pm1}$ ($\Delta \ell = 0$),
Ψ_{310} ($\Delta \ell = 0$), $\Psi_{31\pm1}$ ($\Delta \ell = 0$)

إذا كانت m=1 فالانتقالات إلى الحالات التالية غير مُمكنة :

$\Psi_{32\text{-}2}$ ($\Delta \ell = -1$, $\Delta m_\ell = -3$)

امثله محلوله صفحه ٣٣٠-٣٣٣ (مطلوبه)

طرق تقريبية لحل مسائل ميكانيكا الكم
Approximative methods in solving quantum mechanics problems

لقد تم سابقاً معالجة وحل معظم المسائل الفيزيائية (مثل المتذبذب التوافقي، ذرة الهيدروجين وجسيم بداخل مربع أو مستطيل جهد) حلاً كاملاً. هذه المسائل لها الهملتونيان البسيط والخاص بها وبالتالي استطعنا حل معادلات شرودنجر وحصلنا على طاقة المستويات ودوالها المميزة. وفى الحقيقة أنه توجد أنظمة فيزيائية أخرى مهمة ولا يكون لها حل متكامل. وذلك ناشئ من تعقد معادلة شرودنجر نظراً لوجود حد الجهد فيها. مثال لهذه النظم: ذرة الهليوم أو ذرة الهيدروجين في مجال كهربي أو مغناطيسي أو كليهما معاً. ولحل هذه المسائل يجب أن نلجأ إلى طرق تقريبية مختلفة، :

* نظرية الاضطراب **Perturbation theory**
* نظرية التغاير Variational theory
* WKB approximation

نظرية الاضطراب
Perturbation theory

1. **المقدمة:**

في المحاضرات السابقة عولجت مسائل ميكانيكا الكم البسيطة والتي تعطي حلولا دقيقة لمعادلة شرودينجر وذلك لأننا درسنا هاملتوني الطاقة البسيط بدون أي مؤثرات جانبية ،ولكن المسألة الحقيقية ليست كذلك وليست بتلك الدقة بل هناك تشويشات صغيرة نسبيا تؤثر على دقة القيم الذاتية وعلى الدالة الموجية وبالتالي سندرس الهاملتوني كمجموع حدين الحد الأول يمثل الحد الدقيق والحد الثاني الحد المشوش.

2. **نظرية الاضطراب المستقلة عن الزمن:**

وهي طريقة تقريبية لحل معادلة شرودينجر حيث تعطى معادلة شرودينجر غير المشوشة بالعلاقة التالية:

$$\hat{H}_0 u_m = E_m u_m$$
$$m = 0,1,2,3,\dots \qquad (1)$$

ونعتبر الهاملتوني المشوش كمجموع حدين كما يلي :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'$$
$$where \quad 1 \geq \lambda > 0$$
$$\hat{H}\psi = \left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'\right)\psi = w\,\psi \qquad (2)$$

حيث $\hat{H}'$ عامل التشويش أو مقدار الانحراف عن الهاملتوني غير المضطرب، w الطاقة التي تحوي القسم المضطرب والتي يمكن معالجتها مع الدالة الموجية بنشرهما كسلسلة طاقة من الشكل :

$$\psi = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \psi_i^n$$
$$\psi = \psi_0^n + \lambda^1 \psi_1^n + \lambda^2 \psi_2^n + ...$$
$$w = w_0^n + \lambda^1 w_1^n + \lambda^2 w_2^n + ... \qquad (3)$$

حيث i رتبة التشويش و n الى مستوي الطاقة المدروس ويمكن إسقاط هذا الرمز في المعادلات القادمة للتقليل من الرموز غير الضرورية. وبتعويض العلاقة (3) في العلاقة (2) نجد:

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}'\right)\left(\psi_0^n + \lambda^1 \psi_1^n + \lambda^2 \psi_2^n + ...\right) = \left(w_0^n + \lambda^1 w_1^n + \lambda^2 w_2^n + ...\right) \times$$
$$\left(\psi_0^n + \lambda^1 \psi_1^n + \lambda^2 \psi_2^n + ...\right) \qquad (5)$$

بفك الأقواس في المعادلة(5) ومساواة معاملات λ المرفوعة لنفس الأس من الطرفين نجد ما يلي:

$$\hat{H}_0 \psi_0 = w_0 \psi_0$$
$$\hat{H}_0 \psi_1 + \hat{H}' \psi_0 = w_0 \psi_1 + w_1 \psi_0$$
$$\hat{H}_0 \psi_2 + \hat{H}' \psi_1 = w_0 \psi_2 + w_1 \psi_1 + w_2 \psi_0 \qquad (6)$$

بمقارنة العلاقة الأولى من (6) مع العلاقة(1) نجد أن :

$$\psi_0 = u_m$$
$$w_0 = E_m \qquad (7)$$

والقيم في العلاقة (7) تمثل القيم والدوال الخاصة في حال غياب التشويش(الاضطراب) أو **حلول المرتبة صفر.**

- **نعالج الآن حلول اضطراب المرتبة الأولى:**

يمكن كتابة الدالة الموجية ذات الاضطراب من المرتبة الأولى بالشكل التالي:

$$\psi_1 = \sum_n a_n^1 u_n \qquad (8)$$

بتعويض العلاقة (8) في العلاقة الثانية من العلاقات (6) نجد:

$$\psi_1 = \sum_n a_n^1 u_n$$
$$\hat{H}_0 \psi_1 + \hat{H}' \psi_0 = w_0 \psi_1 + w_1 \psi_0$$
$$\hat{H}_0 \sum_n a_n^1 u_n + \hat{H}' u_m = E_m \sum_n a_n^1 u_n + w_1 u_m$$
$$\sum_n a_n^1 E_n u_n + \hat{H}' u_m = E_m \sum_n a_n^1 u_n + w_1 u_m \qquad (9)$$

بضرب العلاقة الأخيرة في (9) بـ u_k^* من الطرفين ومن اليسار ثم تطبيق رموز ديراك نجد:

$$\sum_n a_n^1 E_n u_n + \hat{H}' u_m = E_m \sum_n a_n^1 u_n + w_1 u_m$$

$$\langle u_k \| \sum_n a_n^1 E_n u_n \rangle + \langle u_k | \hat{H}' | u_m \rangle = \langle u_k \| E_m \sum_n a_n^1 u_n \rangle + \langle u_k \| w_1 u_m \rangle$$

$$if \qquad \langle u_n | u_k \rangle = \delta_{nk} \Rightarrow$$

$$\sum_n a_n^1 E_n \delta_{kn} + \hat{H}'_{km} = E_m \sum_n a_n^1 \delta_{kn} + w_1 \delta_{km}$$

$$when \quad k = n \Rightarrow$$

$$a_k^1 E_k + \hat{H}'_{km} = E_m a_k^1 + w_1 \delta_{km}$$

$$when \quad k \neq m$$

$$a_k^1 E_k + \hat{H}'_{km} = E_m a_k^1$$

$$a_k^1 = \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)}$$

$$when \quad k = m \Rightarrow w_1 = H'_{mm}$$

$$a_m^1 E_m + H'_{mm} = E_m a_m^1 + w_1 \delta_{mm}$$

$$a_m^1 (E_m - E_m) = w_1 - H'_{mm} = 0 \Rightarrow a_m^1 = 0 \qquad (10)$$

العلاقة الأخيرة من (10) مقدار التصحيح من المرتبة الأولى للطاقة E_m ، أما المعادلة (8) فيمكن معالجتها كما يلي:

$$a_k^1 E_k + \hat{H}'_{km} = E_m a_k^1 + w_1 \delta_{km}$$

$$when \quad k \neq m \Rightarrow a_k^1 = \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)}$$

$$when \quad k = m \Rightarrow a_m^1 E_m + H'_{mm} = E_m a_m^1 + w_1 \delta_{mm}$$

$$a_m^1 (E_m - E_m) = w_1 - H'_{mm} = 0 \Rightarrow a_m^1 = 0$$

$$if \quad m = n \Rightarrow \psi_1 = \sum_n a_n^1 u_n$$

$$\psi_1 = a_m^1 u_m + \sum_{k \neq m} \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)} u_k = 0 u_m + \sum_{k \neq m} \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)} u_k$$

$$\psi_1 = \sum_{k \neq m} \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)} u_k$$

$$then \quad \psi = \psi_0 + \psi_1 \Rightarrow$$

$$\psi = \psi_0 + \sum_{k \neq m} \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)} u_k$$

$$\psi = u_m + \sum_{k \neq m} \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)} u_k$$

$$and\ (\lambda = 1) \qquad w = w_0 + w_1 = E_m + H'_{mm} \qquad (11)$$

- **<u>اضطراب المرتبة الثانية:</u>**

الهدف هنا الحصول على w_2 وكذلك ψ_2 وذلك من العلاقة الثالثة من العلاقات (6)
وهي:

$$\hat{H}_0 \psi_2 + \hat{H}' \psi_1 = w_0 \psi_2 + w_1 \psi_1 + w_2 \psi_0$$

كما فعلنا في الإضراب من المرتبة الأولى نكتب الدالة الموجية بشكل سلسلة كالتالي:

$$\psi_2 = \sum_n a_n^2 u_n \qquad (12)$$

نعوض العلاقة (12) في العلاقة السابقة أو العلاقة الثالثة من العلاقات (6) فنجد :

$$\psi_2 = \sum_n a_n^2 u_n \qquad \psi_1 = \sum_n a_n^1 u_n$$

$$\hat{H}_0 \psi_2 + \hat{H}' \psi_1 = w_0 \psi_2 + w_1 \psi_1 + w_2 \psi_0$$

$$\hat{H}_0 \sum_n a_n^2 u_n + \hat{H}' \sum_n a_n^1 u_n = E_m \sum_n a_n^2 u_n + w_1 \sum_n a_n^1 u_n + w_2 u_m$$

$$\sum_n a_n^2 E_n u_n + \hat{H}' \sum_n a_n^1 u_n = \sum_n a_n^2 E_m u_n + w_1 \sum_n a_n^1 u_n + w_2 u_m \qquad (13)$$

بضرب العلاقة الأخيرة في (13) بـ u_k^* من الطرفين ومن اليسار ثم تطبيق رموز ديراك نجد:

$$\sum_n a_n^2 E_n u_n + \hat{H}' \sum_n a_n^1 u_n = \sum_n a_n^2 E_m u_n + w_1 \sum_n a_n^1 u_n + w_2 u_m$$

$$\left\langle u_k^* \middle\| \sum_n a_n^2 E_n u_n \right\rangle + \left\langle u_k^* \middle\| \sum_n a_n^1 \hat{H}' u_n \right\rangle = \left\langle u_k^* \middle\| \sum_n a_n^2 E_m u_n \right\rangle + \left\langle u_k^* \middle\| w_1 \sum_n a_n^1 u_n \right\rangle + \left\langle u_k^* \middle\| w_2 u_m \right\rangle$$

$$E_k a_k^2 + \sum a_n^1 \hat{H}'_{kn} = a_k^2 E_m + w_1 a_k^1 + w_2 \delta_{mk}$$

$$wh\ e \quad k = m \Rightarrow w_2 = \sum_n a_n^1 \hat{H}'_{mn} - w_1 a_m^1 = \sum_{n \neq m} a_n^1 \hat{H}'_{mn} + a_m^1 \hat{H}'_{mm} - w_1 a_m^1$$

$$when\ (n \neq m) \Rightarrow a_n^1 = \frac{H'_{nm}}{E_m - E_n}$$

$$w_1 = H'_{mm} \Rightarrow$$

$$w_2 = \sum_{n \neq m} \frac{H'_{nm}}{E_m - E_n} \hat{H}'_{mn} + a_m^1 \hat{H}'_{mm} - H'_{mm} a_m^1 = \sum_{n \neq m} \frac{\left|H'_{nm}\right|^2}{E_m - E_n}$$

$$w_2 = \sum_{n \neq m} \frac{\left|H'_{nm}\right|^2}{E_m - E_n} \qquad (14)$$

العلاقة الاخيرة في (14) تعطي حد التصحيح الثاني في مستوي الطاقة المدروس، أما الدالة الموجية فنحصل على المعامل من معالجة العلاقة في السطر الرابع في العلاقة (14) كما يلي :

$$E_k a_k^2 + \sum_n a_n^1 \hat{H}'_{kn} = a_k^2 E_m + w_1 a_k^1 + w_2 \delta_{mk}$$

$$when \quad k \neq m \quad a_m^1 = 0 \Rightarrow$$

$$and\ when\ (k \neq m) \Rightarrow a_k^1 = \frac{H'_{km}}{E_m - E_k}$$

$$w_1 = H'_{mm}$$

$$E_k a_k^2 + \sum_n a_n^1 \hat{H}'_{kn} = a_k^2 E_m + w_1 a_k^1 + w_2 \delta_{mk}$$

$$a_k^2 E_m - E_k a_k^2 = \sum_n a_n^1 \hat{H}'_{kn} - H'_{mm} a_k^1$$

$$a_k^2 (E_m - E_k) = \sum_n a_n^1 \hat{H}'_{kn} - H'_{mm} \frac{H'_{km}}{E_m - E_k}$$

$$when\ n \neq m \Rightarrow a_n^1 = \frac{H'_{nm}}{E_m - E_n} \Rightarrow$$

$$a_k^2 (E_m - E_k) = \sum_{n \neq m} \frac{H'_{nm}}{E_m - E_n} \hat{H}'_{kn} - H'_{mm} \frac{H'_{km}}{E_m - E_k} \Rightarrow$$

$$a^2_{k_{k \neq m}} = \sum_{n \neq m} \frac{H'_{nm}}{(E_m - E_n)(E_m - E_k)} \hat{H}'_{kn} - H'_{mm} \frac{H'_{km}}{(E_m - E_k)(E_m - E_k)}$$

$$a^2_{k_{k \neq m}} = \sum_{n \neq m} \frac{H'_n \hat{H}'_{mkn}}{(E_m - E_n)(E_m - E_k)} - \frac{H'_{mm} H'_{km}}{(E_m - E_k)^2} \qquad (15)$$

وفي حال m=k نجد المعامل a_m^2 باعتبار أن $a_m^1=0$ من خلال معالجة المعادلة الأولى من (15) فنحصل على :

$$a_m^2=-\frac{1}{2}\sum_n\left|a_n^1\right|^2=-\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\frac{\left|H'_{mn}\right|}{\left(E_m-E_n\right)^2}$$

$$when\quad \lambda\to 1$$

$$\psi_2=\sum_n a_n^2u_n=\sum_{k\neq m}\left[\left(\sum_{n\neq m}\frac{H'_{nm}\hat{H}'_{kn}}{(E_m-E_n)(E_m-E_k)}-\frac{H'_{mm}H'_{km}}{(E_m-E_k)^2}\right)u_k--\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\frac{\left|H'_{mn}\right|}{(E_m-E_n)^2}u_m\right]\qquad(16)$$

بدمج العلاقات(10) (11)و(14)و(16) نجد نتيجة حلول الاضطراب الأول والثاني وتصبح الأمور اعقد بمعالجة المراتب الأعلى :

$$\psi_2=\sum_n a_n^2u_n\qquad\qquad \psi_1=\sum_n a_n^1u_n$$

$$\psi=\psi_0^n+\lambda^1\psi_1^n+\lambda^2\psi_2^n+.....$$

$$when\ \lambda\to 1$$

$$\psi=u_m+\sum_{k\neq m}\frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m-E_k)}u_k$$

$$+\sum_{k\neq m}\left[\left(\sum_{n\neq m}\frac{H'_{nm}\hat{H}'_{kn}}{(E_m-E_n)(E_m-E_k)}-\frac{H'_{mm}H'_{km}}{(E_m-E_k)^2}\right)u_k-\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\frac{\left|H'_{mn}\right|}{(E_m-E_n)^2}u_m\right]$$

$$w=w_0^n+\lambda^1w_1^n+\lambda^2w_2^n+.....$$

$$w=E_m+H'_{mm}+\sum_{n\neq m}\frac{\left|H'_{nm}\right|^2}{E_m-E_n}\qquad(17)$$

لاحظ أن الحد الثالث في العلاقة الأخيرة من (17) يحاول زيادة فاصل الطاقة و هو ما يعبر عنه في الفيزياء (مستويات الطاقة تتنافر فيما بينها).

3. أمثلة ومناقشة:

مثال:

إلكترون في صندوق مكعب طول حرفه a ،سلط عليه مجال كهربائي في الاتجاه السيني والمطلوب :

a) أوجد مقدار التشويش.

b) مقدار التصحيح من المرتبة الأولى للطاقة الأرضية للإلكترون.

c) مقدار التصحيح من الرتبة الأولى للدالة الموجية الأرضية.

علما أن الطاقة والدالة بدون تشويش هما:

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n}{a} x$$

$$E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

الحل:

طاقة الجهد للإلكترون في مجال كهربائي والطاقة النهائية بعد التشويش تعطى بالعلاقة التالية:

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n}{a} x$$

$$E_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

$$\vec{F} = q\vec{E}$$

$$V = -\int_0^x \vec{F}\, d\vec{x} = -\int_0^x -e\vec{E}\, d\vec{x} = exE$$

$$\langle H' \rangle = \int \psi_0^* \hat{H}' \psi_0 dx = \int \psi_0^* exE\, \psi_0 dx$$

$$\langle H' \rangle = \int \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n}{a} x \,(exE) \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi n}{a} x\, dx$$

$$\langle H' \rangle = \frac{2eE}{a} \int_0^x x \sin^2 \frac{\pi n}{a} x\, dx$$

$$\int x \sin^2 x\, dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x \sin 2bx}{2} - \frac{\cos 2bx}{2}$$

$$\int_0^a x \sin^2 \frac{\pi n}{a} x\, dx = \frac{a^2}{4}$$

$$\langle H' \rangle = \frac{2eE}{a} \frac{a^2}{4} = \frac{eaE}{2}$$

$$w = w_0 + w_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 + \frac{eaE}{2}$$

أما الدالة الموجية فتعالج كما يلي:

$$\psi_0 = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\frac{\pi n}{a} x$$

$$E_0 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} n^2$$

$$\psi = \psi_0^n + \lambda^1 \psi_1^n$$

$$\psi = u_m + \sum_{k \neq m} \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)} u_k$$

$$\psi_1 = \sum_{k \neq m} \frac{\hat{H}'_{km}}{(E_m - E_k)} u_k = \sum_{k \neq m} \frac{\langle u_k | \hat{H}' | u_m \rangle}{(E_m - E_k)} u_k$$

$$when \quad m = 1, k = 2, 3, 4, \ldots$$

$$\langle u_2 | \hat{H}' | u_1 \rangle = \frac{2eE}{a} \int_0^a x \sin\frac{2\pi x}{a} . \sin\frac{\pi x}{a} dx = \frac{2eE}{a} \left(-0.8 \frac{a^2}{\pi^2} \right)$$

$$\psi_1 = \frac{\frac{2eE}{a}\left(-0.8 \frac{a^2}{\pi^2} \right)}{\frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2} - \frac{4\pi^2\hbar^2}{2ma^2}} u_2 = 0.48 eEa \left(\frac{ma^2}{\hbar^2} \right) u_2$$

$$\psi_1 = 0.48 eEa \left(\frac{ma^2}{\hbar^2} \right) u_2$$

$$\psi = u_1 + \left(\frac{0.48 eEma^3}{\hbar^2} \right) u_2 + \ldots.$$

$$\psi = u_1 + a_2 u_2 + \ldots.$$

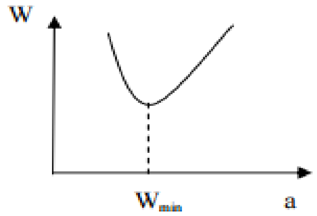
(امثلة في الكتاب على نظرية الاضطراب مطلوبه)

نظرية التغاير

Variational theory

نظرية التغاير هي طريقة بسيطة لحساب قيم الطاقة للمستويات المختلفة (أهمها طاقة المستوى الأرضي لما لها من أهمية قصوى لأي نظام فيزيائي أو كيميائي) ومقارناتها بالقيم المعملية. ويتم ذلك عن طريق تخمين دالة تجريبية (لها بعض الشروط) واختبارها لنظام فيزيائي معقد. لنفترض مثلاً أننا نود أن نحسب طاقة المستوى الأرضي المميزة E_1 لنظام فيزيائي يوصف بالهملتونيان $\hat{H}$، ولكننا لا نستطيع حل معادلة شرودنجر (غير المعتمدة على الزمن) لصعوبتها، فما هي الطريقة المثلى؟ وقبل أن نتعرف على الوصفة لهذه الطريقة نود أن نوجه النظر إلى حقيقة مهمة وهي أن نظرية التغاير تبني على مبدأ مهم (سوف نثبته مؤخراً) وهو أنة لأي دالة اختيارية معايرة φ (مهما تكن هذه الدالة) فإن الطاقة المتوسطة المحسوبة لهذه الدالة تعطي قيمة أعلى من (أو تتساوى مع) طاقة المستوى الأرضي المميزة وتمثل بالمعادلة:

$$\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle \geq E_1 \qquad (1)$$



ولتطبيق نظرية التغاير نتبع الخطوات التالية:

1- اختيار (تخمين) دالة تجريبية معيرة ($[\varphi(a,b,\cdots)]$) تحتوى على عدد من المتغيرات المجهولة $(a,b,\cdots)$. هذه الدالة يفترض أن تعبر عن الدالة الحقيقية (من حيث التماثل وتحقيق الشروط الحدودية.... الخ).

2- تحسب القيمة المتوسطة للطاقة المطلوبة و المرتبطة بالهملتونيان $\hat{H}$ عن طريق استخدام العلاقة

$$W(a,b,\cdots) = < \varphi | \hat{H} | \varphi > \qquad (2)$$

3- لحساب وإيجاد القيم المثالية (optimum value) للمتغيرات $(a,b,\cdots)$ نتبع طريقتين: الطريقة الأولي تتأتى برسم المعادلة (2) لكل متغير على حدة (مثل a كما بالرسم) واختيار أقل قيمة للطاقة W_{min} من الرسم. ولكن هذه الطريقة ليست عملية تماماً لذلك نلجأ للطريقة الثانية وهي أن تفاضل المعادلة (3.2) جزئياً بالنسبة لكل متغير على حدة ثم نجد قيمها المثالية التي تحقق الشرط:

$$\frac{\partial W}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial b} = 0, \quad \cdots \qquad (3)$$

وذلك عند النهايات الصغرى (Lower limits).

4- باستخدام القيم المثالية للمتغيرات بالخطوة السابقة والتعويض بها بالمعادلة (3.2) نحصل على القيمة المثلى للطاقة W_{min} والمفترض أن تكون قريبة من القيمة العملية (المطلوبة).

ملاحظه: في حالة كون الدالة غير معيرة فإن مبدأ التغاير يطبق على التكامل:

$$W = \frac{< \varphi | \hat{H} | \varphi >}{< \varphi | \varphi >} \qquad (4)$$

نظرية: لأي دالة اختيارية معيرة، φ، (مهما تكن هذه الدالة) فإن الطاقة المتوسطة المحسوبة لهذه الدالة تعطي قيمة أعلى من (أو تتساوى مع) طاقة المستوى الأرضي المميزة.

الإثبات: لإثبات هذه النظرية سنفترض أنه يوجد لدينا نظام فيزيائي (بسيط أو معقد) والمؤثر الهملتوني $\hat{H}$ الخاص به معروف وله فئة لانهائية من مستويات الطاقة المميزة $\{E_i\}$ بحيث إن $E_1 < E_2 < \cdots < E_n < \cdots$ والدوال

المميزة $\{\psi_i\}$ (المعايرة و المتعامدة) التابعة لهذه المستويات بحيث إن

$$< \psi_i | \psi_j > = \delta_{ij} \qquad (5)$$

وعليه فإن معادلة شرودنجر (التي لا تعتمد على الزمن) تحكمها المعادلة التالية:

$$\hat{H} | \psi_i > = E_i | \psi_i > \qquad (6)$$

والطاقة المميزة:

$$E_i = <\psi_i \,|\, \hat{H} \,|\, \psi_i> \tag{7}$$

ويجب أن نتذكر هنا أننا لا نستطيع غالباً حساب القيم E_i لأننا لا نعرف الدوال المميزة $\{\psi_i\}$ والمرتبطة بالمؤثر الهملتوني $\hat{H}$ ولهذا سوف نفترض دالة φ مرتبطة بالمؤثر الهملتوني $\hat{H}$ ولا يشترط لها أن تمثل دالة موجية معينة عدا أنها تحقق شروط الدالة المميزة كونها أحادية القيمة ومستمرة ومعيرة وفق الشرط:

$$<\varphi \,|\, \varphi> = 1 \tag{8}$$

ومن مبدأ التغاير، الذي يشكل أساس طريقتنا التقريبية هنا، نعرف القيمة المتوقعة للطاقة بالتكامل:

$$W = <\varphi \,|\, \hat{H} \,|\, \varphi> \tag{9}$$

وسوف نختار الدالة φ كمفكوك بالدوال المميزة $\{\psi_i\}$ بالصورة:

$$|\,\varphi> = \sum_i a_i \,|\, \psi_i> \tag{10}$$

حيث a_i ثوابت. وباستعمال المعادلة (1) نجد أن:

$$\begin{aligned}\langle \varphi \,|\, \varphi \rangle &= \sum_{i,j} \langle \psi_j \,|a_j^* a_i|\, \psi_i \rangle = \sum_{i,j} a_j^* a_i \delta_{ij} = \sum_i |\, a_i \,|^2 \\ &= 1,\end{aligned} \tag{11}$$

و

$$W = \langle \varphi | E_i | \varphi \rangle = \sum_i |\, a_i \,|^2 \; E_i$$

ونعلم أن طاقة المستوى الأرضي يعطي بالعلاقة:

$$E_1 \quad = \sum_i |\, a_i \,|^2 \; E_1 \tag{12}$$

ومنه نجد أن القيمة

$$W - E_1 \quad = \sum_i \underbrace{|\, a_i \,|^2}_{positive} \underbrace{(E_i - E_1)}_{E_i > E_1} \tag{13}$$

ماهي إلا كمية موجبة، وبالتالي $W \geq E_1$. وهذا يعني أن الدالة المقترحة تعطينا قيمة عليا للطاقة (بمعنى أنها أكبر من الطاقة المميزة). وتكون القيمة المتوقعة للطاقة W مساوية للطاقة المميزة E_1 في حالة كون جميع الثوابت a_i مساوية للصفر ماعدا a_1 وبمعنى آخر حينما يتحقق الشرط $\varphi = \psi_1$.

مثال: احسب طاقة أدنى مستوى لذرة الهيدروجين باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\varphi_{1s}(r) = Ne^{-ar}$ حيث a متغير اختياري و N ثابت المعيارية. مع ملاحظة أنه باستخدام الوحدات الذرية (انظر الملحق A) يكتب الهملتونيان بالصيغة التالية:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 - \frac{1}{r}$$

حيث $\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}$.

الحل: دعونا أولاً نحسب ثابت المعيارية N في الإحداثيات الكروية (r,θ,φ) باستخدام شرط المعيارية (مع ملاحظة أن $d\mathbf{r} = r^2\sin\theta d\theta d\varphi$):

$$\begin{aligned} <\varphi_{1s}|\varphi_{1s}> &= \int |\varphi_{1s}(r)|^2 d\mathbf{r} \\ &= N^2 \underbrace{\int_0^\infty r^2 e^{-2ar}dr}_{\frac{1}{4a^3}} \underbrace{\int_0^\pi \sin\theta d\theta}_{2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \end{aligned}$$

وباستخدام التكامل القياسي ($\int_0^\infty r^2 e^{-br}dr = \frac{2}{b^3}$). وبمساواة المعادلة السابقة بالواحد نجد أن:

$$4\pi |N|^2 \frac{1}{4a^3} = 1 \quad \Rightarrow \quad N = \frac{a^{3/2}}{\sqrt{\pi}}$$

ولحساب قيمة التكامل $W = <\varphi_{1s}|\hat{H}|\varphi_{1s}>$ نعلم أن:

$$\hat{H}\varphi_{1s} = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial\varphi_{1s}}{\partial r}\right] - \frac{\varphi_{1s}}{r}$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{a^{3/2}}{2\sqrt{\pi}}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2(-ae^{-ar})\right] - \frac{\varphi_{1s}}{r} \\ &= \frac{a^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{a}{r^2}(2r - r^2a) - \frac{1}{r}\right]e^{-ar} \\ &= \frac{a^{3/2}}{\sqrt{\pi}}\left[\frac{a-1}{r} - \frac{a^2}{2}\right]e^{-ar} \end{aligned}$$

ومنه نجد (حيث إن التكامل على الزوايا يعطي 4π):

$$\begin{aligned} W &= 4\pi\int_0^\infty \varphi_{1s}^*\hat{H}\varphi_{1s}r^2dr = 4a^3\int_0^\infty\left[\frac{a-1}{r} - \frac{a^2}{2}\right]e^{-2ar}r^2dr \\ &= 4a^3\left[(a-1)\frac{1!}{(2a)^2} - \frac{a^2}{2}\frac{2!}{(2a)^3}\right] = \frac{a^2}{2} - a \end{aligned}$$

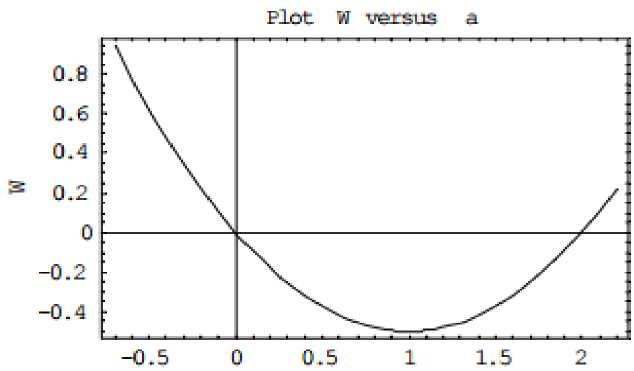
وبالتالي لحساب القيمة المثلى للمتغير a نستخدم التفاضل:

$$\frac{\partial W}{\partial a} = \frac{\partial}{\partial a}\left[\frac{a^2}{2} - a\right] = a - 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad a = 1$$

ولإيجاد طاقة أدنى مستوى نعوض بقيمة $a=1$ بالمعادلة:

$$E_1 = W_{min} = \frac{a^2}{2} - a = \frac{1}{2} - 1 = -\frac{1}{2} \text{ Hartree}$$

نلاحظ هنا أن E_1 هي القيمة الحقيقية لهذا المستوى. السبب في ذلك يعود إلى أننا استخدمنا الدالة المميزة الحقيقية للمستوى الأرضي لذرة الهيدروجين في حساباتنا. والآن لنتأكد من صحة الحسابات دعنا نرسم هذه الطاقة كدالة في المتغير a لنرى أين تقع القيمة الصغرى والتي هي القيمة المثلى (optimum value). من الواضح بالرسم الأسفل أن القيمة $a=1$ (بالوحدات الذرية) هي القيمة المثلى والتي تعطي أصغر قيمة للطاقة (كما أثبتنا رياضياً).



مثال: باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية $\varphi(x) = xe^{-ax}$، حيث a متغير اختياري، احسب طاقة أدنى مستوى لجسيم يتحرك في مجال جهد معرف كالتالي:

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

الحل: حيث إن الجهد يؤول إلى مالانهاية عندما $x < 0$ فإن الدالة المختارة تأخذ الشكل:

$$\varphi(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ xe^{-ax} & x > 0 \end{cases}$$

وحيث إن هذه الدالة غير معيرة، لذلك نحسب:

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \int_0^\infty x^2 e^{-2ax} dx = \frac{1}{4a^3};$$

ونعلم أن الهملتونيان لجسيم يتحرك في مجال الجهد $V(x)$ هو $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + x$ ولذلك:

$$\begin{aligned}
\langle \varphi | \hat{H} | \varphi \rangle &= \langle \varphi | -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + x | \varphi \rangle \\
&= \int_0^\infty xe^{-ax} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + x \right\} xe^{-ax} dx \\
&= \int_0^\infty xe^{-ax} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} ae^{-ax}(ax-2) + x^2 e^{-ax} \right\} dx \\
&= -\frac{\hbar^2}{2m}\int_0^\infty a^2 xe^{-2ax}(ax-2) dx + \int_0^\infty x^3 e^{-2ax} dx \\
&= \frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{4a} + \frac{3}{8a^4}
\end{aligned}$$

بالتالي:

$$W(a)=\frac{<\varphi|\hat{H}|\varphi>}{<\varphi|\varphi>}=\frac{\hbar^2a^2}{2m}+\frac{3}{2a}$$

وباستخدام العلاقة $\frac{\partial W(a)}{\partial a}=0$ نجد أن قيمة a المثلى هي $\left(\frac{3m}{2\hbar^2}\right)^{1/3}$ والطاقة المثالية هي:

$$W_{\min}=\frac{\hbar^2a^2}{2m}+\frac{3}{2a}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3m}{2\hbar^2}\right)^{2/3}+\frac{3}{2}\left(\frac{2\hbar^2}{3m}\right)^{1/3}=\frac{9}{4}\left(\frac{2\hbar^2}{3m}\right)^{1/3}=\frac{3}{2}\left(\frac{9\hbar^2}{4m}\right)^{1/3}.$$

مثال: احسب طاقة أدنى مستوى للمتذبذب التوافقي الخطي باستخدام طريقة التغاير للدالة الاختيارية:

$$\varphi(x)=\begin{cases}\cos(ax) & -\frac{\pi}{2a}\le x\le\frac{\pi}{2a}\\ 0 & \text{elsewhere}\end{cases}$$

حيث a متغير اختياري والهملتونيان يعرف بالمعادلة $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2$ ، حيث $k=m\omega^2$. ومنها ارسم الدالة الاختيارية وقارنها بدالة المستوى الأرضي للمتذبذب التوافقي البسيط.

الحل: لحساب القيمة $W(a)=\frac{<\varphi|\hat{H}|\varphi>}{<\varphi|\varphi>}$ نبدأ أولاً بحساب المقام وهو:

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\varphi\rangle&=\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos^2(ax)dx=\left[\frac{x}{2}-\frac{1}{4a}\sin(2ax)\right]_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\\&=\frac{\pi}{4a}-\frac{1}{4a}\sin(\pi)-\left(-\frac{\pi}{4a}\right)-\frac{1}{4a}\sin(-\pi)\\&=\frac{\pi}{4a}+\frac{\pi}{4a}=\frac{\pi}{2a}\end{aligned}$$

والبسط يحسب كالتالي:

$$\begin{aligned}\langle\varphi|\hat{H}|\varphi\rangle&=\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos(ax)\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right\}\cos(ax)dx\\&=-\frac{\hbar^2}{2m}\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos(ax)\underbrace{\frac{d^2}{dx^2}\cos(ax)}_{-\cos(ax)}dx+\frac{1}{2}k\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}x^2\cos^2(ax)dx\\&=\frac{\hbar^2a^2}{2m}\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}\cos^2(ax)dx+\underbrace{\frac{1}{2}k\int_{-\pi/2a}^{\pi/2a}x^2\cos^2(ax)dx}_{I_2}\\&=\frac{\hbar^2a^2}{2m}\left(\frac{\pi}{2a}\right)+I_2\end{aligned}$$

THE WKB APPROXIMATION

The **WKB** (Wentzel, Kramers, Brillouin)[1] method is a technique for obtaining approximate solutions to the time-independent Schrödinger equation in one dimension (the same basic idea can be applied to many other differential equations, and to the radial part of the Schrödinger equation in three dimensions). It is particularly useful in calculating bound-state energies and tunneling rates through potential barriers.

The essential idea is as follows: Imagine a particle of energy E moving through a region where the potential $V(x)$ is *constant*. If $E > V$, the wave function is of the form

$$\psi(x) = Ae^{\pm ikx}, \quad \text{with} \quad k \equiv \sqrt{2m(E-V)}/\hbar.$$

The plus sign indicates that the particle is traveling to the right, and the minus sign means it is going to the left (the general solution, of course, is a linear combination of the two). The wave function is oscillatory, with constant wavelength $\lambda = 2\pi/k$ and constant amplitude A. Now suppose that $V(x)$ is *not* constant, but varies rather slowly in comparison to λ, so that over a region containing many full wavelengths the potential is *essentially* constant. Then it is reasonable to suppose that ψ remains *practically* sinusoidal, except that the wavelength and the amplitude change slowly with x. This is the inspiration behind the WKB approximation. In effect, it identifies two different levels of x-dependence: rapid oscillations, *modulated* by gradual variation in amplitude and wavelength.

By the same token, if $E < V$ (and V is constant), then ψ is exponential:

$$\psi(x) = Ae^{\pm\kappa x}, \quad \text{with} \quad \kappa \equiv \sqrt{2m(V-E)}/\hbar.$$

And if $V(x)$ is *not* constant, but varies slowly in comparison with $1/\kappa$, the solution remains *practically* exponential, except that A and κ are now slowly varying functions of x.

Now, there is one place where this whole program is bound to fail, and that is in the immediate vicinity of a classical **turning point**, where $E \approx V$. For here λ (or $1/\kappa$) goes to infinity, and $V(x)$ can hardly be said to vary "slowly" in comparison. As we shall see, a proper handling of the turning points is the most difficult aspect of the WKB approximation, though the final results are simple to state and easy to implement.

THE "CLASSICAL" REGION

The Schrödinger equation,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi,$$

can be rewritten in the following way:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2}\psi, \tag{8.1}$$

where

$$p(x) \equiv \sqrt{2m[E - V(x)]} \tag{8.2}$$

is the classical formula for the momentum of a particle with total energy E and potential energy $V(x)$. For the moment, I'll assume that $E > V(x)$, so that $p(x)$ is *real*; we call this the "classical" region, for obvious reasons—classically the particle is *confined* to this range of x (see Figure 8.1). In general, ψ is some complex function; we can express it in terms of its *amplitude*, $A(x)$, and its *phase*, $\phi(x)$—both of which are *real*:

$$\psi(x) = A(x)e^{i\phi(x)}. \tag{8.3}$$

Using a prime to denote the derivative with respect to x, we find

$$\frac{d\psi}{dx} = (A' + iA\phi')e^{i\phi},$$

Using a prime to denote the derivative with respect to x, we find

$$\frac{d\psi}{dx} = (A' + iA\phi')e^{i\phi},$$

and

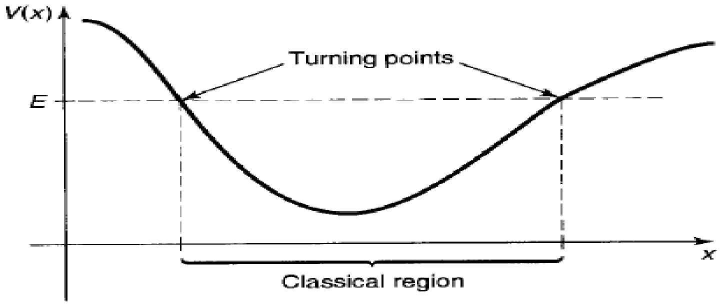


Figure 8.1: Classically, the particle is confined to the region where $E \geq V(x)$.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = [A'' + 2iA'\phi' + iA\phi'' - A(\phi')^2]. \qquad [8.4]$$

Putting this into Equation 8.1,

$$A'' + 2iA'\phi' + iA\phi'' - A(\phi')^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2}A. \qquad [8.5]$$

This is equivalent to two *real* equations, one for the real part and one for the imaginary part:

$$A'' - A(\phi')^2 = -\frac{p^2}{\hbar^2}A, \quad \text{or} \quad A'' = A\left[(\phi')^2 - \frac{p^2}{\hbar^2}\right], \qquad [8.6]$$

and

$$2A'\phi' + A\phi'' = 0, \quad \text{or} \quad \left(A^2\phi'\right)' = 0. \qquad [8.7]$$

Equations 8.6 and 8.7 are entirely equivalent to the original Schrödinger equation. The second one is easily solved:

$$A^2\phi' = C^2, \quad \text{or} \quad A = \frac{C}{\sqrt{\phi'}}, \qquad [8.8]$$

where C is a (real) constant. The first one (Equation 8.6) cannot be solved in general—so here comes the approximation: *We assume that the amplitude A varies slowly*, so that the A'' term is negligible. (More precisely, we assume that A''/A is much less than both $(\phi')^2$ and $p^2/\hbar^2$.) In that case we can drop the left side of Equation 8.6, and we are left with

$$(\phi')^2 = \frac{p^2}{\hbar^2}, \quad \text{or} \quad \frac{d\phi}{dx} = \pm\frac{p}{\hbar},$$

$$\phi(x) = \pm\frac{1}{\hbar}\int p(x)\,dx. \qquad [8.9]$$

(I'll write this as an *indefinite* integral, for now—any constant of integration can be absorbed into C, which thereby becomes complex.) It follows, then, that

$$\boxed{\psi(x) \cong \frac{C}{\sqrt{p(x)}}e^{\pm\frac{i}{\hbar}\int p(x)\,dx},} \qquad [8.10]$$

and the general (approximate) solution will be a linear combination of two such terms, one with each sign.

Notice that

$$|\psi(x)|^2 \cong \frac{|C|^2}{p(x)}, \qquad [8.11]$$

which says that the probability of finding the particle at point x is inversely proportional to its (classical) momentum (and hence its velocity) at that point. This is exactly what you would expect—the particle doesn't spend long in the places where it is moving rapidly, so the probability of getting caught there is small. In fact, the WKB approximation is sometimes *derived* by starting with this "semiclassical" observation, instead of by dropping the A'' term in the differential equation. The latter approach is cleaner mathematically, but the former offers a more plausible physical rationale.