درس پانزدهم : روش اختلال مستقل از زمان

۱ مقدمه

تاکنون مسایلی را بررسی کرده ایم که به طور دقیق قابل حل بودند، مثل جاه های پتانسیل، نوسانگر هارمونیک، و اتم هیدروژن. اگر چه این مسائل اهمیت فوق العاده ای دارند و حل بسیاری از مسائل مهم دیگر بر آنها مبتنی است ولی ازنظر فیزیکی مسائلی هستند ایده آل و غیرواقعی. مسایل واقعی فیزیک تقریباً هیچگاه به طور دقیق حل پذیرنیستند. به عنوان مثال هرگاه بخواهیم اتم هیدروژن را که پتانسیل آن به نظر ساده می آید بادقت مطالعه کنیم متوجه اثرات بسیارکوچکی خواهیم شد که برای توصیف دقیق طیف می بایست آن ها را درنظر گرفت. به عنوان مثال می دانیم که سرعت الکترون دراتم هیدروژن زیاد است و بنابراین می بایست اثرات نسبیتی را درنظرگرفت. هم چنین میدان مغناطیسی ناشی از گردش الکترون روی گشتاور مغناطیسی آن اثر می گذارد آن اثر می گذارد. همه اینها باعث می شود که ترازهای اتم هیدروژن به میزان بسیارکمی نسبت به اتم هیدروژن ایده‌ال جابجا شوند. مهم ترازاین مسئله وقتی است که به سیستم های بس ذره ای می پردازیم. اتم های چند الکترونی، مولکول ها و جامدات، همه سیستم هایی هستند بس ذره ای که هامیلتونی آنها هیچگاه به طور دقیق قابل حل نیست. بنابراین برای مطالعه این سیستم ها و تقریباً هرسیستم واقعی فیزیکی دیگری می بایست یک روش تقریبی به کار ببریم. نظریه اختلال مهمترین روش تقریبی است که درمکانیک کوانتومی تدوین شده است. اهمیت آن هم این است که به حوزه های متعدد نظیر مکانیک کوانتومی نسبیتی، مکانیک کوانتومی میدان ها و سیستم های بس ذره ای در ماده چگال قابل تعمیم است. بنابراین یادگیری اصول آن اهمیت اساسی دارد.

دراین فصل به معرفی روش های تقریبی برای یافتن طیف انرژی یک هامیلتونی می پردازیم. نخست به روش اختلال مستقل اززمان می پردازیم که دلیل نامگذاری اش آن است که با یک مسئله ایستا که همان یافتن طیف انرژی است سرو کار دارد. درفصل های آینده با روش اختلال وابسته به زمان نیز که برای بررسی اختلالی دینامیک یک سیستم به کار می رود خواهیم پرداخت.

۲ تقریب اختلالی برای حالت های غیرواگن

فرض کنید که طیف هامیلتونی H_0 را به طور دقیق می شناسیم. H_0 هامیلتونی ایده آل یک سیستم است که به نحوی توانسته ایم طیف آن را حساب کنیم. حال می خواهیم طیف هامیلتونی

$$H = H_0 + \lambda V, \tag{1}$$

را که درآن λ یک پارامترکوچک است به تقریب تعیین کنیم.
روش اختلال روشی است که به ماین امکان را می دهد که ویژه مقدارها و ویژه بردارهای H را به صورت یک سری توانی از پارامتر λ پیداکنیم. البته معمولاً پیداکردن جملات اول و دوم این سری به آسانی امکان پذیراست اماهرچه که پیش می رویم محاسباتی که می بایست انجام دهیم دشوارتر وطولانی ترمی شود، خوشبختانه همان جملات اولیه برای بسیاری از مقاصد عملی کفایت می کنند. ازآنجا که طیفِ H_0 را می شناسیم می نویسیم

$$H_0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle \tag{2}$$

که درآن شاخص 0 را برای آن بکاربرده ایم که این ویژه مقادیر و ویژه بردارها را ازتصحیحاتی که بعداً پیدامی کنیم متمایزکنیم. حال می خواهیم ویژه بردارها و ویژه مقدارهای H را پیداکنیم. می نویسیم

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \tag{3}$$

نخست فرض می کنیم که حالت ِ$|n^0\rangle$ یک حالت ِغیرواگن است، شکل ۱
دراین صورت می دانیم که اگرپارامترِ λ به سمت صفر میل کند، انرژی E_n به انرژی E_n^0 میل می کند و حالت ِ$|n\rangle$ نیز به $|n^0\rangle$ میل می کند. بنابراین قرار می دهیم:

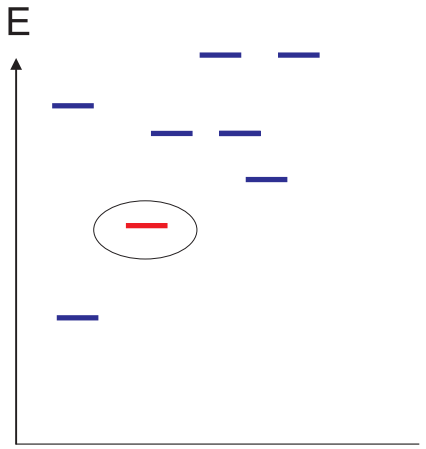
$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots \\ |n\rangle &= |n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \cdots. \end{aligned} \tag{4}$$

با این کار ویژه مقدار E_n و ویژه بردار مربوط به آن را به صورت یک بسط از پارامتر اختلال یعنی λ نوشته ایم. دراین بسط ها می بایست ضرایب λ را پیداکنیم. باقراردادن 3 در 4 به عبارت زیرمی رسیم:

$$(H_0 + \lambda V)\left(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \cdots\right) = \left(E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \cdots\right)\left(|n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \cdots\right) \tag{5}$$

اگر این بسط بخواهد برای هرمقدار λ صحیح باشد می بایست جملات هم رتبه از λ را مساوی قراردهیم. بنابراین می رسیم به روابط زیر:

$$H_0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle$$



شکل ۱: حالت ای که بابیضی محصورشده‌است، یک حالت غیر واگن است. برای این حالت روش اختلال را می توان به کار برد. واگن بودن یا نبودن دیگرانرژی ها اهمیت ندارد.

$$\begin{aligned} V|n^0\rangle + H_0|n^1\rangle &= E_n^1|n^0\rangle + E_n^0|n^1\rangle \\ V|n^1\rangle + H_0|n^2\rangle &= E_n^2|n^0\rangle + E_n^1|n^1\rangle + E_n^0|n^2\rangle \\ V|n^2\rangle + H_0|n^3\rangle &= E_n^3|n^0\rangle + E_n^2|n^1\rangle + E_n^1|n^2\rangle + E_n^0|n^3\rangle \\ \cdots &\quad \cdots \end{aligned} \tag{6}$$

رابطه اول همان رابطه 2 مربوط به طیف H_0 است.

۱.۲ رتبه اول اختلال

حال طرفین رابطه دوم را می توانیم از چپ در بردار $\langle n^0|$ ضرب کنیم و پس ازساده کردن بدست بیاوریم

$$E_n^1 = \langle n^0|V|n^0\rangle. \tag{7}$$

بنابراین تصحیح مرتبه اول انرژی براحتی معلوم می شود. تارتبه اول داریم

$$E_n^1 = E_n^0 + \lambda\langle n^0|V|n^0\rangle + \cdots \tag{8}$$

برای بدست آوردن تصحیح مرتبه اول ویژه بردار رابطه دوم از 6 را در $\langle m^0|$ ضرب می کنیم که درآن $\langle m^0|$ حالتی است با انرژی $E_m^0 \neq E_n^0$. ازآنجا که فرض کرده ایم طیف هامیلتونی H_0 غیرواگن است می دانیم که $\langle m^0|n^0\rangle = 0$. بعدازساده کردن طرفین بدست می آوریم

$$\langle m^0|n^1\rangle = \frac{\langle m^0|V|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}, \qquad n \neq m. \tag{9}$$

می دانیم که ویژه بردارهای H_0 یعنی $|n^0\rangle$ ها تشکیل یک پایه می دهند. این رابطه تصویر بردار $|n^1\rangle$ روی تمام بردارهای پایه بجز $|n^0\rangle$ را تعیین می کند. به عبارت دیگر تصویر $|n^1\rangle$ روی $|n^0\rangle$ هرچیزی می تواند باشد وهم چنان معادلات 6 برقراراباشند. برای آنکه بردار$|n\rangle$ تا رتبه اول اختلال بهنجار باشد تصویر $|n^1\rangle$ روی $|n^0\rangle$ را برابر با صفرمی گیریم. برای فهم این نکته بردار $|n\rangle$ را تا رتبه اول به صورت زیر می نویسیم:

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + O(\lambda^2) \tag{10}$$

که از آن نتیجه می گیریم

$$\langle n|n\rangle = 1 + \lambda(\langle n^0|n^1\rangle + \langle n^1|n^0\rangle) + O(\lambda^2). \tag{11}$$

بنابراین هرگاه قرار دهیم $\langle n^0|n^1\rangle = 0$، بردار $|n\rangle$ تا رتبه اول بهنجار خواهد بود. بنابراین بردار $|n^1\rangle$ به طور کامل برابراست با

$$|n^1\rangle = \sum_{m\neq n} |m^0\rangle\langle m^0|n^1\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\langle m^0|V|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}|m^0\rangle, \tag{12}$$

و درنتیجه تا رتبه اول اختلال

$$|n\rangle = |n^0\rangle + \sum_{m\neq n} \frac{\langle m^0|\lambda V|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0}|m^0\rangle, \tag{13}$$

۲.۲ رتبه دوم اختلال

برای بدست آوردن تصحیح انرژی تا رتبه دوم اختلال رابطه سومِ 6 را از چپ در $\langle n^0|$ ضرب می کنیم و از شرط $\langle n^0|n^1\rangle = 0$ که قبلاً بدست آوردیم استفاده می کنیم. پس از ساده کردن بدست می آوریم

$$E_n^2 = \langle n^0|V|n^1\rangle, \tag{14}$$

وبااستفاده از 12

$$E_n^2 = \sum_{m\neq n} \frac{\langle n^0|V|m^0\rangle\langle m^0|V|n^0\rangle}{E_n^0 - E_m^0} = \sum_{m\neq n} \frac{|\langle n^0|V|m^0\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \tag{15}$$

ازاین عبارت می توان دو نکته آموخت. نخست آنکه تصحیح مرتبه دوم انرژی برای هرنوع اختلالی برای حالت پایه همواره منفی است زیرا دراین حالت تمام جملات $E_n^0 - E_m^0$ منفی هستند.
دوم آنکه درتصحیح انرژی رتبه دوم حالت هایی مهم هستند که یا انرژی آنها نزدیک انرژی حالت اولیه است و یا

عنصر ماتریسی $\langle n^0|V|m^0\rangle$ برای آنها فوق العاده بزرگ است. درغیاب هرنوع اطلاع خاص درمورد مرتبه عناصر ماتریسی $\langle n^0|V|m^0\rangle$ می توان فرض کرد کرد که اندازه همه آنها از یک مرتبه است و دراین صورت می توان با درنظرگرفتن تنها حالت هایی که انرژی آنها نزدیک حالت اولیه است تقریب خوبی از E_n^2 بدست آورد.

۳.۲ مثال: نوسانگر غیرهارمونیک

دراین بخش نوسانگر غیرهارمونیک را با هامیلتونی

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 + \lambda X^4 = H_0 + \lambda X^4 \tag{16}$$

می دانیم که $H_0|n^0\rangle = \hbar\omega(n+\frac{1}{2})|n^0\rangle$. تصحیح انرژی تااولین رتبه اختلال برابراست با

$$E_n^1 = \langle n^0|X^4|n^0\rangle. \tag{17}$$

برای محاسبه این عنصرماتریسی از بسط عملگر X برحسب عملگرهای پایین بر و بالا بر استفاده می کنیم. می دانیم که

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger). \tag{18}$$

بنابراین

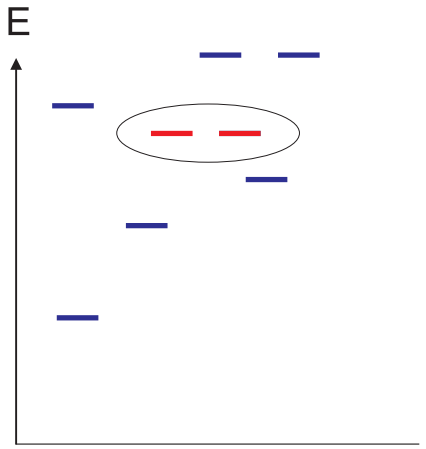
$$\begin{aligned} E_n^1 &= (\frac{\hbar}{m\omega})^2\langle n|(a+a^\dagger)^4|n\rangle \\ &= (\frac{\hbar}{m\omega})^2\langle n|a^2{a^\dagger}^2 + {a^\dagger}^2a^2 + aa^\dagger aa^\dagger + a^\dagger aa^\dagger a + aa^\dagger a^\dagger a + a^\dagger aaa^\dagger|n\rangle \\ &= (\frac{\hbar}{m\omega})^2\left(6n^2+6n+3\right). \end{aligned} \tag{19}$$

بنابراین تا رتبه اول اختلال، انرژی حالت n ام به صورت زیر خواهد بود:

$$E_n = \hbar\omega(n+\frac{1}{2}) + \lambda(\frac{\hbar}{m\omega})^2\left(6n^2+6n+3\right) + O(\lambda^2). \tag{20}$$

برای پیدا کردن تصحیح انرژی تا رتبه دوم اختلال می توانیم از رابطه 15 استفاده کنیم . جزییات این محاسبه را به عهده خواننده می گزاریم.

تمرین: یک ذره به جرم m درپتانسیل زیر قرار دارد:



شکل ۲: حالت هایی که بابیضی محصورشده‌اند یک ویژه فضای واگن تشکیل می دهند. برای این حالت ها روش اختلال را می توان به کار برد. واگن بودن یا نبودن دیگر حالت ها تاثیری در محاسبه اختلال برای این حالت ها ندارد.

$$V(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}\lambda(x^2 - a^2) & |x| < a \\ \infty & |x| > a \end{cases} \tag{21}$$

تصحیح انرژی اولین و دومین حالت برانگیخته ذره را در رتبه اول اختلال بدست آورید.

تمرین: یک نوسانگر هارمونیک با فرکانس ω و جرم m و بارالکتریکی e در نظر بگیرید. این نوسانگر هارمونیک در یک میدان الکتریکی به شدت $\mathcal{E}$ قرار گرفته است. فرض کنید که انرژی ناشی از میدان الکتریکی آنقدر کوچک است که می توانید از تقریب اختلالی استفاده کنید. تصحیح انرژی حالت های انرژی را تا رتبه دوم بدست آورید.

حال سعی کنید که انرژی ها را به صورت دقیق بدست آورید. مقدار دقیق خود را تا رتبه دوم برحسب $\mathcal{E}$ با مقداری که از نظریه اختلال بدست آورده اید مقایسه کنید.

۳ تقریب اختلالی برای حالت های واگن

تا کنون روش اختلال را برای یک حالت غیرواگن بکار برده ایم. به همین دلیل وجود جملات $E_n^0 - E_m^0$ درمخرج عباراتی مثل (12) و (15) نگران کننده نیست. حال فرض می کنیم که قسمتی از طیف هامیلتونی واگن است. حال روش اختلال را برای یک حالت واگن به کار می بریم. فرض کنید که انرژی این حالت برابر با E_n^0 و درجه واگنی آن برابر با g باشد، شکل ۲

دراین صورت داریم

$$H^0|n^0,r\rangle = E_n^0|n^0,r\rangle, \qquad r=1,\cdots g. \tag{22}$$

پارامتر r پارامتری است که حالت های واگن را از هم تمیز می دهد. مثل قبل وقتی که پتانسیل اختلالی وجود دارد می نویسیم

$$H|n,r\rangle = E_{n,r}|n,r\rangle, \qquad r=1,\cdots g. \tag{23}$$

که درآن $E_{n,r}$ دیگر الزاماً مستقل از r نیست. درحالت کلی واگنی یا بخشی از آن ممکن است از بین برود ولی این موضوع، یعنی اینکه آیا اختلال واگنی را از بین می برد یا خیر، اهمیتی ندارد. وقتی که واگنی نداشتیم، مطمئن بودیم که در حد $\lambda \longrightarrow 0$، حالت جدید به همان حالت قبلی میل می کرد، بنابراین می توانستیم از رابطه‌ی 4 شروع کنیم. ولی آیا درحالتی که واگنی داریم آیا بازهم مطمئن هستیم که در حد $\lambda \longrightarrow 0$ یک حالت $|n,r\rangle$ به حالت $|n^0,r\rangle$ میل می کند؟ این سوال از آنجا اهمیت دارد که در حضور واگنی حالت های $|n^0,r\rangle$ به همان اندازه ویژه بردارهای انرژی با ویژه مقدارِ E_n^0 هستند که هر ترکیب دلخواه دیگری از آنها و هیچ پایه ای برای این زیرفضا(زیرفضای با انرژی E_n^0 بر پایه دیگر ترجیح ندارد.) بنابراین از قبل معلوم نیست که وقتی $\lambda \longrightarrow 0$، ویژه حالت های جدید به سمت کدام حالت های زیرفضای واگن میل می کنند. برای روشن تر شدن مطلب یک مثال ساده می آوریم. **مثال:** هامیلتونی خیلی ساده زیر را در یک فضای دوبعدی در نظر بگیرید.

$$H_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \tag{24}$$

این هامیلتونی دارای دو ویژه حالت برای انرژیِ واگن $E=1$ است. این دو حالت را به طرق مختلف می توان اختیار کرد، مثل

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \tag{25}$$

یا

$$|1'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad |2'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \tag{26}$$

و یا هر دو حالت مستقل دیگری. حال فرض کنید که جمله اختلالی را به صورت زیر اضافه کنیم:

$$H_1 = H_0 + \lambda V_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1+\lambda & 0 \\ 0 & 1-\lambda \end{pmatrix}. \tag{27}$$

دراین صورت می توان طیف این هامیلتونی را به دقت تعیین کرد. واضح است که ویژه حالت ها عبارتند از:

$$\begin{aligned} |e_1\rangle &= |1\rangle, \qquad E_1 = 1+\lambda, \\ |e_2\rangle &= |2\rangle, \qquad E_2 = 1-\lambda. \end{aligned} \tag{28}$$

بنابراین در حد $\lambda \longrightarrow 0$ حالت های جدید به حالت های $|1\rangle$ و $|2\rangle$ تبدیل می شوند.
اما حالا فرض کنید که اختلال به شکل زیرباشد:

$$H_2 = H_0 + \lambda V_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \lambda \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda \\ \lambda & 1 \end{pmatrix}. \tag{29}$$

دراین صورت بازهم ویژه حالت ها را می توان دقیقاً تعیین کرد:

$$\begin{aligned} |e_1'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad E_1 = 1+\lambda, \\ |e_2'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \qquad E_2 = 1-\lambda. \end{aligned} \tag{30}$$

بنابراین در حد $\lambda \longrightarrow 0$ حالت های جدید به حالت های $|1'\rangle$ و $|2'\rangle$ تبدیل می شوند. درسی که از این مثال می گیریم آن است که وقتی بسط اختلالی را برای حالت های واگن می نویسیم، این بسط در حد $\lambda \longrightarrow 0$ به سمت ترکیب خطی معینی از حالت های واگن میل می کند که این ترکیب خطی دلخواه نیست. این ترکیب در واقع چنان است که پتانسیل اختلال در آن قطری است. حال با الهام از این مثال می توانیم مسئله اختلال برای حالت های واگن را به صورت کلی بررسی کنیم. فرض کنید که لایه واگن دارای درجه واگنی g باشد، یعنی

$$H_0|n^0, r\rangle = E_n^0|n^0, r\rangle, \qquad r = 1, \cdots g. \tag{31}$$

حالت های $|n^0, r\rangle$ ویژه حالت های واگن هامیلتونی H_0 هستند. حال بسط اختلالی زیر را برای انرژی ها و حالت های جدید می نویسیم:

$$E_{n,r} = E_n^0 + \lambda E_{n,r}^1 + \lambda^2 E_{n,r}^2 + \lambda^3 E_{n,r}^3 + \cdots \tag{32}$$

$$|n, r\rangle = |\hat{n}, r\rangle + \lambda |n^1, r\rangle + \lambda^2 |n^2, r\rangle + \cdots, \tag{33}$$

که در آن $|\hat{n}^0, r\rangle$ ترکیبی بهنجار از حالت های واگن اولیه یعنی حالت های $|n^0, r\rangle$ هستند که می بایست آنها را پیدا کنیم. دقت کنید که این حالت ها همچنان ویژه حالت H_0 با ویژه مقدارِ E_n^0 هستند، یعنی

$$H_0|\hat{n}^0, r\rangle = E_n^0|\hat{n}^0, r\rangle, \qquad \langle \hat{n}^0, s|\hat{n}^0, r\rangle = \delta_{r,s}. \tag{34}$$

باجایگذاری این دو رابطه در معادله شرودینگر یعنی معادله

$$(H_0 + \lambda V)|n, r\rangle = E_{n,r}|n, r\rangle \tag{35}$$

به رابطه زیر می رسیم:

$$(H_0+\lambda V)(|\hat{n}^0, r\rangle+\lambda|n^1, r\rangle+\lambda^2|n^2, r\rangle+\cdots,) = (E_n^0+\lambda E_{n,r}^1+\lambda^2 E_{n,r}^2+\lambda^3 E_{n,r}^3+\cdots)(|\hat{n}^0, r\rangle+\lambda|n^1, r\rangle+\lambda^2|n^2, r\rangle+\cdots)$$

حال توان های مختلف λ را در دو طرف مقایسه می کنیم و به معادلات زیر می رسیم:

$$H_0|\hat{n}^0, r\rangle = E_n^0|\hat{n}^0, r\rangle$$

$$V|\hat{n}^0, r\rangle + H_0|n^1, r\rangle = E_{n,r}^1|\hat{n}^0, r\rangle + E_n^0|n^1, r\rangle$$

$$V|n^1, r\rangle + H_0|n^2, r\rangle = E_{n,r}^2|\hat{n}^0, r\rangle + E_n^1|n^1, r\rangle + E_n^0|n^2, r\rangle \cdots \tag{36}$$

معادله اول همان معادله دقیق مربوط به ویژه حالت های H_0 است. اطلاعات بیشتر را می توان از معادلات دوم به بعد بدست آورد. برای این کار ابتدا معادله دوم را از چپ در $\langle\hat{n}^0, s|$ ضرب می کنیم و از رابطه های ی 34 استفاده می کنیم. پس از ساده کردن بدست می آوریم:

$$\langle\hat{n}^0, s|V|\hat{n}^0, r\rangle = E_{n,r}^1\delta_{r,s}. \tag{37}$$

این رابطه به این معناست که پتانسیل اختلال در پایه $|\hat{n}^0, r\rangle$ ها قطری است یعنی این حالت ها چیزی نیستند جز ویژه حالت های پتانسیل اختلال و تصحیح های رتبه یک هر کدام از این حالت ها نیز چیزی نیست جز ویژه مقدار مربوطه که روی قطر قرار گرفته است. این رابطه تعمیم مستقیم رابطه‌ی 7 است، درست مثل این است که آن رابطه حالت خاص این رابطه است برای وقتی که درجه واگنی برابر با یک باشد. برای پیدا کردن تصحیح مرتبه یک بردارها طرفین رابطه دوم را در یک حالت دیگر که مربوط به این ویژه فضای واگن نیست مثل $\langle m^0|$ ضرب می کنیم. طبیعی است که $E_m^0 \neq E_n^0$. دقت کنید که دراینجا دیگر مهم نیست که آیا حالت های دیگر واگن هستند یا نه. از این ضرب کردن و سپس ساده کردن بدست می آوریم:

$$\langle m^0|n^1, r\rangle = \frac{\langle m^0|V|\hat{n}^0, r\rangle}{(E_n^0 - E_m^0)}. \tag{38}$$

این رابطه تصویر $|n^1, r\rangle$ را روی تمام حالت های دیگر یعنی روی حالت های $|m^0, r\rangle$ بدست می دهد و درباره‌ی تصویر این حالت روی بردارهای پایه ویژه فضای واگن یعنی $|\hat{n}^0, r\rangle$ چیزی نمی گوید. برای آنکه حالت های جدید همچنان در رتبه

یک متعامد و بهنجار باقی بمانند، می بایست مقدار این مولفه‌ها را مثل قبل برابر با صفر قرار دهیم. استدلالی که دراینجا لازم است تعمیم سرراست استدلالی است که برای یک حالت ِغیر واگن به کار بردیم، به این معنا که فرض کنید

$$|n,r\rangle = |\hat{n}^0,r\rangle + \lambda|n^1,r\rangle + O(\lambda^2), \tag{39}$$

دراین صورت داریم

$$\langle n,s|n,r\rangle = \delta_{r,s} + \lambda(\langle\hat{n}^0,s|n^1,r\rangle + \langle\hat{n}^0,r|n^1,s\rangle) + O(\lambda^2) \tag{40}$$

برای آنکه حالت های جدید تا رتبه اول اختلال همچنان متعامد بهنجار باشند لازم است که $\langle\hat{n}^0,r|n^1,s\rangle = 0$. بنابراین بدست می آوریم:

$$|n^1,r\rangle = \sum_{m\neq n}\frac{\langle m^0|V|\hat{n}^0,r\rangle}{E_n^0 - E_m^0}|m^0\rangle. \tag{41}$$

یعنی تا رتبه اول حالت ها برابرند با:

$$|n,r\rangle = |\hat{n}^0,r\rangle + \lambda\sum_{m\neq n}\frac{\langle m^0|V|\hat{n}^0,r\rangle}{E_n^0 - E_m^0}|m^0\rangle + \cdots. \tag{42}$$

برای آنکه مقدار تصحیح انرژی را تا رتبه ۲ بدست آوریم، رابطه سوم از 36 را از چپ در $\langle\hat{n}^0,r|$ ضرب می کنیم و بدست می آوریم:

$$E^2_{n,r} = \langle\hat{n}^0,r|V|n^1,r\rangle, \tag{43}$$

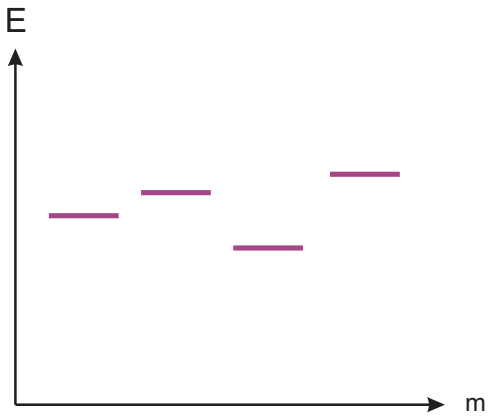
و یا پس از جایگذاری ِ42،

$$E^2_{n,r} = \sum_{m\neq n}\frac{|\langle\hat{n}^0,r|V|m^0\rangle\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \tag{44}$$

درسی که از این تجزیه تحلیل می گیریم آن است که یک بار که پتانسیل اختلال را در زیرفضای واگن قطری کردیم و ویژه حالت های آن یعنی $|\hat{n}^0,r\rangle$ را بدست آوردیم، روش اختلال و روابط مربوط به آن کاملاً شبیه به حالت غیرواگن خواهد بود و هیچ چیزی تغییر نخواهد کرد، تنها کافی است که در روابط مربوط از حالت های $|\hat{n}^0,r\rangle$ بجای حالت های اولیه $|n^0,r\rangle$ استفاده کنیم.

۱.۳ واگنی، تقارن و اختلال

می دانیم که بین واگنی و تقارن ارتباط نزدیکی وجود دارد. دراین بخش می خواهیم ببینیم رابطه‌ی این دو را با اختلال نیز بفهمیم. برای سادگی و ملموس بودن گروه تقارن دورانی را در نظر می گیریم ولی تمام آنچه را که می گوییم برای هر نوع تقارن



شکل ۳: ویژه حالت های هامیلتونی H_0 وقتی که فقط رابطه‌ی $[H_0, J_z] = 0$ برقرار است. تنها نتیجه‌ی این رابطه آن است که هرحالت انرژی عددکوانتومیِ m مشخصی دارد.

پیوسته‌ای نیز باهمین نوع استدلال ها برقراراست. می دانیم که گروه تقارن دارای سه مولد است که آنها را با J_+, J_- و J_z نشان می دهیم. روابط جابجایی این مولدها به صورت زیراست:

$$\begin{aligned}
&[J_z, J_+] = J_+ \\
&[J_z, J_-] = -J_- \\
&[J_+, J_-] = 2J_z.
\end{aligned} \tag{45}$$

حال به چهارنکته اساسی توجه می کنیم:

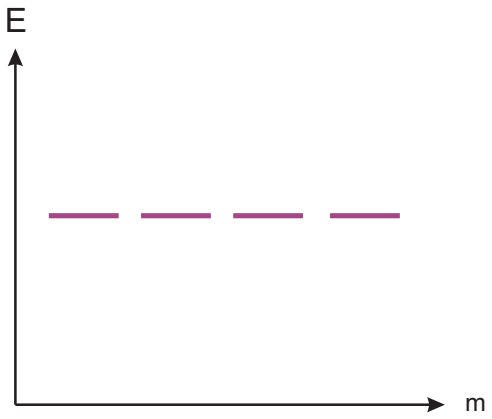
۱: اگر هامیلتونی H_0 فقط با J_z جابجا شود، (یعنی تنها تقارن حول محور z وجود داشته باشد) این نتیجه را می گیریم که این دو ویژه حالت های مشترک دارند، که آن ها را با $|E_m, m\rangle$ نشان می دهیم:

$$H_0|E_m, m\rangle = E_m|E_m, m\rangle, \qquad J_z|E_m, m\rangle = m|E_m, m\rangle. \tag{46}$$

دقت کنید که صرف اینکه H_0 با J_z جابجا می شود منجر به واگنی نمی شود به همین دلیل انرژی حالت های فوق با E_m نشان داده شده است. رابطه‌ی $[H_0, J_z] = 0$ تنها نتیجه‌اش این است که این دو ویژه حالت های مشترک دارند یعنی هر حالت انرژی عدد کوانتومی m مشخصی نیز دارد. این وضعیت در شکل ۳ نشان داده شده است.

۲: اگر هامیلتونی H_0 علاوه بر J_z با J_+ نیز جابجا شود بدلیل هرمیتی بودن H_0 نتیجه می گیریم که H_0 با J_- نیز و در نتیجه با J^2 جابجا می شود (یعنی تقارن کامل دورانی وجود دارد). تحت این شرایط داریم

$$[H_0, J_z] = [H_0, J_+] = [H_0, J_-] = [H, J^2] = 0. \tag{47}$$



شکل ۴: ویژه حالت های هامیلتونی H_0 وقتی که H_0 با تمام مولدهای دوران جابجا می شود،$= [H_0, J_z] = [H_0, J_+]$ $[H_0, J_-] = 0$ یعنی تقارن دورانی کامل وجود دارد. دراین حالت طیف دارای واگنی است.

دراین صورت واگنی بوجود خواهد آمد و انرژی حالت های 46 به m بستگی ندارد و می بایست آنها را به صورت $|E, j, m\rangle$ نوشت:

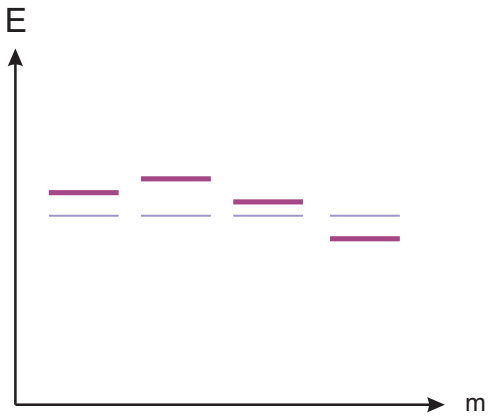
$$H_0|E, j, m\rangle = E|E, j, m\rangle, \qquad J_z|E, j, m\rangle = m|E, j, m\rangle, \qquad J^2|E, j, m\rangle = j(j+1)|E, j, m\rangle. \tag{48}$$

دلیل این امر آن است که J_+ به دلیل جابجا شدن با H_0 . J^2 انرژی و j را تغییر نمی دهد ولی m را بالا می برد. این وضعیت در شکل ۴ نشان داده شده است.

۳: حال فرض کنید که H_0 دارای تقارن کامل دورانی است و درنتیجه طیف آن مطابق شکل ۴ دارای واگنی است. حال اختلال V را وارد می کنیم و هامیلتونی به صورت $H = H_0 + V$ در می آید. اگر تنها داشته باشیم $[V, J_z] = 0$. دراین صورت تنها یک نتیجه می توان گرفت و آن اینکه V در همان لایه های $|E, j, m\rangle$ قطری است و دیگر نیازی به قطری کردن V در این زیرفضای واگن نیست. همان حالت های $|E, j, m\rangle$ تا رتبه اول هنوز ویژه حالت های انرژی هستند. بنابراین تصحیح رتبه اول انرژی هر لایه خیلی ساده به صورت زیر داده می شوند:

$$\Delta E^{(1)} = \langle E, j, m|V|E, j, m\rangle. \tag{49}$$

تحت این شرایط چون هامیلتونی H تنها با J_z جابجا می شود انرژی حالت های $|E, j, m\rangle$ دیگر لزوماً با هم مساوی نیست و واگنی توسط اختلال V از بین رفته است. دلیل این هم آن است که اختلال V بخشی از تقارن یعنی تقارن کروی کامل را از بین برده است و فقط بخشی از آن یعنی تقارن تحت دوران حول محور z را نگاه داشته است. این وضعیت در شکل ۵ نشان



شکل ۵: ویژه حالت های هامیلتونی $H = H_0 + V$ وقتی که V تنها با J_z جابجا می شود. هرکدام از حالت های اولیه هنوز ویژه حالت هستند ولی انرژی آنها تغییر می کند. واگنی نیز از بین می رود.

داده شده است.

۴: حال فرض کنید که V نیز با همه مولدهای دوران جابجا می شود و درنتیجه $H = H_0 + V$ دارای تقارن کامل است. دراین صورت واگنی تراز ها توسط اختلال V از بین نخواهد رفت. این وضعیت در شکل ٦ نشان داده شده است.

تمرین: بسیاری از سیستم های کوانتومی را می توان با تقریب خوب به صورت سیستم دوبعدی در نظر گرفت. مثلاً یک چاه کوانتومی دوتایی را در نظر بگیرید. وقتی که ذره در سمت راست است می توانیم بگوییم که در حالت $|R\rangle$ است و وقتی که در چاه سمت چپ است می گوییم که ذره در حالت $|L\rangle$ است. فرض هم می کنیم که این دو حالت باهم همپوشانی ندارند، یعنی $\langle L|R\rangle = 0$.

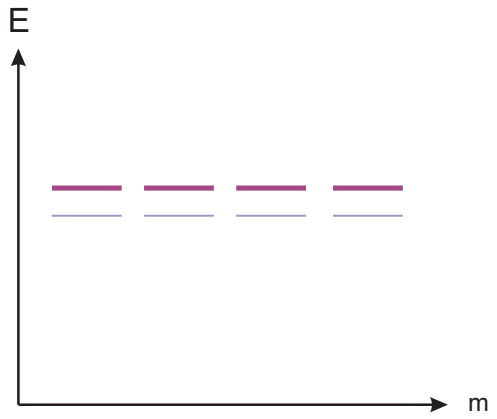
وقتی که ذره در هرکدام از این دو چاه قرارگرفته است انرژی E دارد. البته این احتمال هم وجود دارد که ذره از یکی از این دو چاه به چاه دیگر تونل بزند. دراین صورت هامیلتونی این چاه پتانسیل دو گانه به صورت زیر خواهد بود:

$$H = \begin{pmatrix} E & b \\ b^* & E \end{pmatrix} \tag{50}$$

که در آن b به احتمال تونل زدن از یک چاه به چاه دیگر مربوط است.

الف: ویژه حالت ها و ویژه انرژی های دقیق این هامیلتونی را بدست آورید.

ب: فرض کنید که $b << E$. جمله متناسب با b را به صورت اختلال در نظر بگیرید و تصحیح انرژی حالت های انرژی هامیلتونی H_0 را تا مرتبه b^2 آورید. فاصله دو تراز انرژی را برحسب تابعی از E رسم کنید.



شکل ٦: ویژه حالت های هامیلتونی $H = H_0 + V$ وقتی که V نیز با تمام مولدهای تقارن دورانی جابجا می شود. هرکدام از حالت های اولیه هنوز ویژه حالت هستند و واگنی نیز از بین نمی رود. طیف جدید هنوز واگن است.

تمرین: در مسئله قبلی فرض کنید که وضعیت دو چاه کوانتومی به مقدار خیلی کمی با هم متفاوت است. در این صورت هامیلتونی به صورت زیر خواهد بود:

$$H = \begin{pmatrix} E+\Delta & b \\ b^* & E-\Delta \end{pmatrix}. \tag{51}$$

الف: ویژه حالت ها و ویژه انرژی های دقیق این هامیلتونی را بدست آورید.

ب: فرض کنید که $b, \Delta << E$. جمله متناسب با b را به صورت اختلال در نظر بگیرید و قرار دهید:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E+\Delta & 0 \\ 0 & E-\Delta \end{pmatrix}. \tag{52}$$

انرژی های هامیلتونی را تا رتبه یک بر حسبت b و Δ بدست آورید.

ج: فرض کنید که $b, \Delta << E$. این بار قرار دهید:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & E \end{pmatrix}. \tag{53}$$

انرژی های هامیلتونی را تا رتبه یک بر حسبت b و Δ بدست آورید. نتایج خود را با آنچه که در قسمت (ب) بدست آوردید

مقایسه کنید.

تمرین: یک شبکه یک بعدی که شامل N جایگاه است در نظر بگیرید. این شبکه می تواند مدل ساده ای برای یک جامد باشد. برای سادگی فرض کنید که این شبکه پریودیک است. وقتی که الکترون در جایگاه شماره‌ی n است می گوییم که الکترون در حالت $|n\rangle$ است. عملگر زیر را در نظر می گیریم:

$$S = \sum_{n=1}^{N} |n+1\rangle\langle n|. \tag{54}$$

این عملگر را می توانیم به دلیل واضح عملگر انتقال به راست بنامیم زیرا الکترون را یک جایگاه به سمت راست سوق می دهد.

الف: عملگر انتقال به چپ را بنویسید و نشان دهید که این عملگر چیزی نیست جز $S^\dagger$.

ب: ویژه بردارها و ویژه مقدارهای عملگر های S و $S^\dagger$ را بدست آورید.

ج: قرار می دهیم

$$H_0 = \frac{1}{2}\left(S + S^\dagger - 2\right). \tag{55}$$

ویژه بردارها و ویژه مقدارهای این هامیلتونی را بدست آورید.

د: H_0 نقش انرژی جنبشی را برای الکترون ها در این شبکه گسسته بازی می کند. حال اگر پتانسیل زیر را تعریف کنیم:

$$V = \lambda\left(\sum_{n=1}^{N} |n\rangle\langle n|\right) \tag{56}$$

انرژی های هامیلتونی $H = H_0 + V$ را یک بار به صورت دقیق یک بارهم تا تقریب اول اختلال محاسبه کنید.

تمرین: دو ذره اسپین ۱ در یک میدان مغناطیسی یکنواخت در جهت z قرار گرفته اند. هامیلتونی این سیستم دو ذره ای به شکل زیراست:

$$H_0 = -\mu B(S_{1z} + S_{2z}). \tag{57}$$

الف: ویژه حالت ها و ویژه انرژی های این سیستم را پیدا کنید.

ب: حال برهم کنش اسپین دو ذره را در نظر می گیریم. هامیلتونی کامل به صورت زیر است:

$$H = -\mu B(S_{1z} + S_{2z}) - \lambda S_1 \cdot S_2. \tag{58}$$

ویژه حالت های جدید انرژی و انرژی های آنها را تا رتبه ۲ برحسب λ بدست آورید.

تمرین: هامیلتونی دو نوسانگر هارمونیک که با یکدیگر برهم کنش می کنند به صورت زیراست:

$$H = \frac{1}{2}(P_1^2 + P_2^2 + m\omega^2 X_1^2 + m\omega^2 X_2^2) + \lambda(X_1 - X_2)^2. \tag{59}$$

الف: جمله متناسب با λ را به صورت اختلال در نظر بگیرید و تصحیح انرژی حالت پایه و اولین حالت برانگیخته را تا رتبه اول برحسب λ بدست آورید.

۴ مثال ها ی بیشتر از کاربرد نظریه اختلال

دراین بخش مثال های بیشتری از کاربرد نظریه اختلال را مطالعه می کنیم. اهمیت این مثال ها از آن جهت است که پدیده‌های واقعی را در اتم ها بررسی می کنند. ازآنجا که دو مثالی که دراین بخش بررسی می کنیم مربوط به تغییر طیف اتم ها در حضور میدان های مغناطیسی (اثرزیمان) و الکتریکی (اثر اشتارک) است، نخست به بررسی کلی هامیلتونی یک ذره در میدان الکترومغناطیسی می پردازیم.

۱.۴ برهم کنش اتم و میدان الکترومغناطیسی

می دانیم که هامیلتونی یک ذره در حضور میدان الکترومغناطیسی ای که با پتانسیل های اسکالر و برداری (ϕ, A) توصیف می شود عبارت است از:

$$H = \frac{1}{2m}(P - eA)^2 - e\phi(r) \tag{60}$$

پس از بسط جمله مربعی و توجه به این که در مکانیک کوانتومی عملگرتکانه با مختصات و درنتیجه با A جابجا نمی شود خواهیم داشت:

$$H = \frac{1}{2m}(P^2 + e^2A^2 - eP \cdot A - eA \cdot P) - e\phi(r), \tag{61}$$

ویا

$$H = \frac{1}{2m}(-\hbar^2\nabla^2 + e^2A^2 + ie\hbar\nabla \cdot A + ie\hbar A \cdot \nabla) - e\phi(r). \tag{62}$$

اما می دانیم که

$$\nabla \cdot A\psi = (\nabla \cdot A)\psi + A \cdot \nabla\psi \tag{63}$$

هم چنین داریم

$$A = \frac{1}{2}B \times r. \tag{64}$$

با توجه به این رابطه می توان نشان داد که جمله مربعی برای میدان های مغناطیسی متعارف کاملاً ناچیز و قابل صرف نظرکردن است. در واقع از نظر اندازه بزرگی داریم:

$$A^2 \approx \frac{1}{4}B^2\langle r^2\rangle \approx \frac{1}{4}B^2 a_0^2, \tag{65}$$

که درآن a_0 شعاع بوهراست خواننده می تواند نشان دهد که از این جمله می توان در برابر جمله خطی برای اندازه های متعارف میدان مغناطیسی صرف نظر کرد. در نتیجه

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}(-\hbar^2\nabla^2 + 2ie\hbar A \cdot \nabla) - e\phi(r) \\ &= \frac{1}{2m}(-\hbar^2\nabla^2 + ie\hbar(B \times r) \cdot \nabla) - e\phi(r) \\ &= \frac{1}{2m}(-\hbar^2\nabla^2 + ie\hbar(B \cdot r) \times \nabla) - e\phi(r) \\ &= \frac{1}{2m}(-\hbar^2\nabla^2 - eB \cdot L) - e\phi(r), \end{aligned} \tag{66}$$

که درآن L تکانه زاویه‌ای مداری است. دربخش های آینده این درس به مطالعه دو پدیده می پردازیم که کاربرد روش اختلال را به خوبی نشان می دهند. این دو پدیده اثر زیمان $Zeemann \;\; Effect$ واثر اشتارک $Start \quad Effect$ نام دارند.

۲.۴ اثر زیمان

اثر زیمان عبارت است از شکافتگی خطوط طیفی اتم هیدروژن یا هراتم یا مولکول دیگری در میدان مغناطیسی. این شکافتگی ناشی از تغییرانرژی ای است که دراثر برهم کنش گشتاور مغناطیسی مداری الکترون با میدان مغناطیسی ایجاد می شود. الکترون در حرکت مداری خود به دور هسته مثل یک حلقه جریان عمل می کند که یک گشتاور مغناطیسی به اندازه μ دارد. برهم کنش این حلقه با میدان مغناطیسی باعث تغییرانرژی یک الکترون نسبت به حالتی می شود که میدان مغناطیسی وجود ندارد. می توانیم اندازه این تغییرانرژی را تخمین بزنیم. اگر اندازه حرکت زاویه ای الکترون برابر با $m\hbar$ باشد، انرژی این گشتاور مغناطیسی درمیدان مغناطیسی B برابر است با

$$\Delta E \sim \frac{e}{2\mu c}\hbar m B \tag{67}$$

دریک میدان مغناطیسی به اندازه 10^4 گاووس این تغییرانرژی برای الکترون با جرمِ حدودِ 10^{-27} گرم و بارالکتریکی 4.8×10^{-10} esu حدوداً برابر است با

$$\Delta E \sim \frac{4.8 \times 10^{-10}}{2 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}} \times 10^{-27} \times 10^4 \sim 10^{-16}\, erg$$

$$\sim 10^{-23}\ Joule \sim 10^{-4}$$ الکترون ولت. (68)

بنابراین این تغییر در مقایسه با انرژی تراز ها و اختلاف آنها که از مرتبه ۱ الکترون ولت است بسیارکوچک ولی با این وجود قابل مشاهده است. این به این معناست که فرکانس و یا طول موج نورهای ساطع شده از اتم هیدروژن در میدان مغناطیسی به اندازه 10^{-4} برابر مقداراولیه خود جابجا می شوند و این مقداری است که درطیف نگاری های دقیق براحتی قابل تشخیص است.
برای حل دقیق تراین مسئله می بایست از هامیلتونی زیر شروع کنیم

$$H = H_0 - \frac{e}{2\mu} B \cdot L = H_0 - \frac{eB}{2\mu} L_z \tag{69}$$

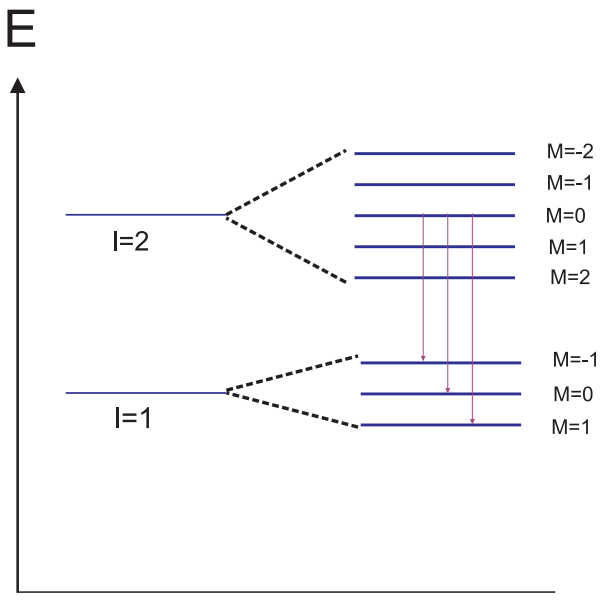
که درآن H_0 هامیلتونی اتم هیدروژن است. ازآنجا که همه ترازهای انرژی اتم هیدروژن بجز حالت پایه واگن هستند می بایست از روش اختلال واگن استفاده کنیم. خوشبختانه جمله پتانسیل در هرکدام از زیرفضاهای واگن خود بخود قطری است و نیازی به قطری کردن آن نیست. درواقع داریم

$$\langle n, l', m' | V | n, l, m \rangle = -\frac{eB}{2\mu} \langle l', m' | L_z | l, m \rangle = -\frac{eB}{2\mu} \hbar m \delta_{l',l} \delta_{m',m}. \tag{70}$$

این امر نشان می دهد که ترازهای انرژی جدید برابرند با:

$$E_{n,l,m} = -\frac{Ry}{n^2} - \frac{eB}{2\mu} \hbar m. \tag{71}$$

این که پتانسیل درپایه جدید قطری است ناشی ازآن است که درحضور میدان مغناطیسی درست است که دیگر تقارن کامل دورانی نداریم ولی هنوز تقارن حول محور z (حول میدان مغناطیسی) وجود دارد. بنابراین هامیلتونی جدید هنوز با مولد این تقارن یعنی L_z جابجا می شود و بنابراین می توان ویژه پایه ای مشترک برای H و L_z یافت.
درپدیده زیمان هر دسته تراز $2l+1$ تایی انرژی $|n, l, m\rangle$ برای $(m = -l, \cdots l)$ که قبلا همگی یک مقدار انرژی داشتند $2l+1$ انرژی متفاوت پیدا می کنند. این وضعیت درشکل (۷) نشان داده شده است. اما این به این معنانیست که هر خط طیفی به تعداد زیادی خطوط نزدیک به هم تجزیه می شود. درحقیقت طیف نگاری دقیق نشان می دهد که هر خط طیفی حداکثر به سه خط با فاصله مساوی ازهم تجزیه می شود. دلیل این امر آن است که هرنوع گذاری بین خطوط ممکن نیست. ازآنجا که فوتون



شکل ۷: اثر زیمان. درست است که یک حالت با $l=2$ به پنج حالت و یک حالت با $l=1$ به سه حالت شکافته می شود ولی فوتون تنها می تواند گذارهایی با $\Delta m=0,\pm1$ انجام دهد.

تکانه زاویه ای برابر با 1 دارد تنها گذار بین ترازهایی ممکن است که برای آنها $\Delta m=0,\pm1$ باشد. بنابراین بین انرژی های (71) تنها گذارهای زیر اتفاق می افتد:

$$\hbar\omega' = E_{n,l',m'} - E_{n,l,m} = (\frac{Ry}{n^2} - \frac{Ry}{n'^2}) + \frac{eB}{2\mu}\hbar\Delta m = \hbar\omega + \frac{eB}{2\mu}\hbar\Delta m \tag{72}$$

که درآن ω فرکانس یک خط طیفی درغیاب میدان مغناطیسی است. به عبارت دیگر داریم

$$\omega' = \omega, \quad \text{یا} \quad \omega' = \omega \pm \frac{eB}{2\mu}. \tag{73}$$

این موضوع بوضوح نشان می دهد که دراثر حضور میدان مغناطیسی در دو طرف یک خط طیفی دو خط دیگر با فاصله $\frac{eB}{2\mu}$ بوجود می آید.

۳.۴ اثر اشتارک برای حالت پایه اتم هیدروژن

دردرس های فیزیک پایه دیده ایم که هرگاه اتمی درمیدان الکتریکی قرارگیرد مرکز بارهای مثبت و منفی آن ازهم جدا شده و یک دو قطبی الکتریکی دراتم القا می شود. این اثر درمکانیک کوانتومی به اثر اشتارک معروف است. قبل از محاسبه دقیق می توان تخمینی از مرتبه دوقطبی الکتریکی که دریک اتم القا می شود بدست آورد. هرگاه اندازه دوقطبی الکتریکی یک اتم را با P و اندازه میدان الکتریکی را با $\mathcal{E}$ نشان دهیم دراین صورت می دانیم که $P=\alpha\mathcal{E}$ که درآن α ضریبی است با دیمانسیون حجم یا طول به توان سه. تنها طولی که دریک اتم مثلا اتم هیدروژن وجود دارد شعاع بوهراست. بنابراین انتظار داریم که دو قطبی الکتریکی از مرتبه $P\sim a_0^3\mathcal{E}$ باشد. برای بررسی دقیق اثر اشتارک می بایست ازهامیلتونی زیر شروع کنیم که درآن H_0

هامیلتونی اتم درغیاب میدان الکتریکی است. دراینجا اتم هیدروژن را درنظر می گیریم.

$$H = H_0 - e\mathcal{E}z \tag{74}$$

نخست تغییر انرژی حالت پایه اتم هیدروژن یعنی حالت $(n,l,m) = (1,0,0)$ را در رتبه اول حساب می کنیم. داریم

$$E^1_{1,0,0} = -e\mathcal{E}\langle 1,0,0|z|1,0,0\rangle \tag{75}$$

اما عنصر ماتریسی بالا برابر با صفر است. این امر را به طرق مختلف می توان دریافت. ساده ترین راه آن است که توجه کنیم حالت پایه اتم هیدروژن تقارن کامل کروی دارد (زیرا $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$) و بنابراین انتگرال z روی این حالت صفر می شود. راه دوم که درمواقع دیگر نیز مفید خواهد بود توجه به پاریته حالت های $|l,m\rangle$ است. از درس مربوط به تقارن زاویه ای در سه بعد می دانیم که $\Pi|l,m\rangle = (-1)^l|l,m\rangle$. بنابراین با توجه به اینکه $\Pi z + z\Pi = 0$ نتیجه می گیریم که عنصر ماتریسی بالا صفراست. پس در رتبه یک اثر اشتارک هیچ نوع تغییری در انرژی حالت پایه ندارد. حال تغییر رتبه دوم را حساب می کنیم. داریم

$$E^2_{1,0,0} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{n=2}\sum_{l,m} \frac{|\langle n,l,m|z|1,0,0\rangle|^2}{E_1 - E_n} \tag{76}$$

می توان عنصر ماتریسی را به طور صریح حساب کرد. داریم

$$\langle n,l,m|z|1,0,0\rangle = \int r^2 dr d\Omega R_{n,l}(r) Y^*_{l,m}(\theta,\phi)(r\cos\theta)R_{1,0}(r)Y_{0,0}(\theta,\phi). \tag{77}$$

با توجه به تساوی های زیر

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \qquad Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \tag{78}$$

نتیجه می گیریم که

$$\int d\Omega Y^*_{l,m}\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_{1,0}\sqrt{\frac{1}{4\pi}} = \frac{1}{\sqrt{3}}\int d\Omega Y^*_{l,m}Y_{1,0} = \frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{l,1}\delta_{m,0}. \tag{79}$$

حال انتگرال شعاعی را حساب می کنیم: این انتگرال برابر است با

$$I_R = \int_0^\infty r^2 dr R_{n,1,0}(r) r R_{1,0,0}(r). \tag{80}$$

مقدار این انتگرال به طور دقیق قابل محاسبه است اگر چه ما دراین درس آن را محاسبه نخواهیم کرد. مقدار این انتگرال برابر است با:

$$|\langle n,1,0|z|1,0,0\rangle|^2 = \frac{1}{3}\frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} a_0^2 =: f(n) a_0^2 \tag{81}$$

که درآن a_0 شعاع بوهر است و تابع $f(n)$ عبارت کنار a_0^2 است. باتوجه به اینکه $E_n = -R_y \frac{1}{n^2}$ و جمع و جور کردن محاسبات خواهیم داشت

$$E^2_{1,0,0} = -\frac{(e\mathcal{E}a_0)^2}{Ry} \sum_{n=2} \frac{f(n)}{1-\frac{1}{n^2}}. \tag{82}$$

ضریب پشت سری را می توان به شکل ساده تری نیز نوشت: می دانیم که $Ry = \frac{e^2}{2\ a_0}$. بنابراین

$$E^2_{1,0,0} = -2a_0^3 \mathcal{E}^2 \sum_{n=2} \frac{f(n)}{1-\frac{1}{n^2}}. \tag{83}$$

سری فوق یک سری واگراست و مقدار عددی آن را می توان بایک برنامه ساده براحتی حساب کرد. با محاسبه این سری درمی یابیم که مقدار $E_{1,0,0}$ برابراست با

$$E^2_{1,0,0} = -1.43313\ a_0^3 \mathcal{E}^2. \tag{84}$$

حال می توانیم میزان قطبش الکتریکی ایجاد شده دریک اتم را حساب کنیم. می دانیم که دوقطبی االقا شده دراتم متناسب با میدان الکتریکی است. یعنی $p = \alpha\mathcal{E}$ که درآن α ضریب قطبش پذیری اتم است. وقتی که میدان الکتریکی را تغییر می دهیم اندازه دوقطبی الکتریکی نیزتغییر می کند و انرژی لازم برای این تغییر برابر است با $dU = -pd\mathcal{E} = -\alpha\mathcal{E}d\mathcal{E}$. بنابراین کل انرژی ذخیره شده وقتی که میدان به مقدار نهایی $\mathcal{E}$ می رسد برابر است با $U = -\frac{1}{2}\alpha\mathcal{E}^2$. با مقایسه این رابطه با رابطه (84) می توانیم ضریب قطبش پذیری اتم هیدروژن را پیدا کنیم:

$$\alpha = 2.86626 a_0^3. \tag{85}$$

تا کنون سعی کردیم که عبارت دقیقی را درچارچوب روش اختلال برای تغییر مرتبه دوم انرژی پیدا کنیم. این کار مستلزم محاسبه یک عنصر ماتریسی و جمع یک سری بود که کار محاسبه را طولانی می کرد. با محاسبه بسیار کمتری می توانیم یک حد پایین برای این تغییر انرژی پیدا کنیم. برای این کار به این نکته توجه می کنیم که

$$|E^2_{1,0,0}| = e^2\mathcal{E}^2 \frac{1}{R_y^2} \sum_{n=2} \sum_{l,m} \frac{|\langle n,l,m|z|1,0,0\rangle|^2}{1-\frac{1}{n^2}} \tag{86}$$

درنتیجه

$$|E^2_{1,0,0}| > e^2\mathcal{E}^2\frac{1}{R_y}\sum_{n=2}\sum_{l,m}|\langle n,l,m|z|1,0,0\rangle|^2 = e^2\mathcal{E}^2\frac{1}{R_y^2}\left(\sum_{n,l,m}|\langle n,l,m|z|1,0,0\rangle|^2 - |\langle 1,0,0|z|1,0,0\rangle|^2\right)$$
$$= e^2\mathcal{E}^2\frac{1}{R_y^2}|\langle 1,0,0|z^2|1,0,0\rangle|, \quad (87)$$

که درآن از کامل بودن پایهٔ $|n,l,m\rangle$ و هم چنین صفر بودن $\langle 1,0,0|z|1,0,0\rangle$ استفاده کرده ایم. اما با استفاده از تقارن دورانی می دانیم که

$$|\langle 1,0,0|z^2|1,0,0\rangle| = |\langle 1,0,0|x^2|1,0,0\rangle| = |\langle 1,0,0|y^2|1,0,0\rangle| = \frac{1}{3}|\langle 1,0,0|r^2|1,0,0\rangle|. \quad (88)$$

اما عنصر ماتریسی آخری براحتی قابل محاسبه است و برابراست با

$$\langle 1,0,0|r^2|1,0,0\rangle = \int_0^\infty r^4 dr R^2_{10}(r) = \int_0^\infty r^2 dr (2(\frac{1}{a_0})^{3/2}e^{-r/a_0})^2 = a_0^2 \quad (89)$$

بنابراین بدست می آوریم

$$|E^2_{1,0,0}| > e^2\mathcal{E}^2\frac{1}{3R_y}|\langle 1,0,0|r^2|1,0,0\rangle| = e^2\mathcal{E}^2\frac{1}{3R_y^2}a_0^2. \quad (90)$$

هرگاه به این نکته توجه کنیم که $R_y = \frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0}$ آنگاه عبارت بالا به صورت زیر درمی آید:

$$|E^2_{1,0,0}| >= \frac{2}{3}a_0^3\mathcal{E}^2. \quad (91)$$

دقت کنید که مقداردقیقی که برای تغییرمرتبه دوم انرژی بدست آوردیم با این حد تطبیق می کند.

۴.۴ اثر اشتارک برای حالت برانگیخته اتم هیدروژن

حال می خواهیم اثر اشتارک را برای اولین حالت برانگیخته اتم هیدروژن یعنی حالت $n = 2$ محاسبه کنیم. این حالت واگنی مرتبه چهار دارد. بنابراین می بایست ماتریس اختلال را دراین زیرفضای چهاربعدی که با حالت های $|2,0,0\rangle$ و $|2,1,1\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,-1\rangle$ جاروب می شود محاسبه کنیم. دراینجا می توانیم نهایت استفاده را از تقارن دورانی اتم هیدروژن

ببریم و ثابت کنیم که از ۱۶ درایه این ماتریس چهارده درایه آن صفر هستند. برای این کار ثابت می کنیم که به طور کلی عنصر ماتریسی

$$\langle n', l', m'|z|n, l, m\rangle \propto \delta_{m,m'}\delta l, l' \pm 1. \tag{92}$$

برای اثبات این که این عنصر ماتریسی متناسب با $\delta_{m,m'}$ است کافی است به رابطه زیر توجه کنیم:

$$[z, L_z] = 0, \qquad \longrightarrow 0 = \langle n'.l'.m'|zL_z - L_z|n, l, m\rangle = (m - m')\langle n', l', m'|z|n, l, m\rangle. \tag{93}$$

برای اثبات این که این عنصر ماتریسی متناسب با $\delta_{l,l'\pm1}$ است کافی است که به پاریته حالت های $|l, m\rangle$ توجه کنیم واینکه z پاریته فرد دارد به عبارت دیگر به روابط زیر

$$\Pi z + z\Pi = 0 \quad \Pi|l, m\rangle = (-1)^l|l, m\rangle. \tag{94}$$

بنابراین ماتریس اختلال تنهادریک زیرفضای دوبعدی از فضای واگن چهاربعدی اولیه غیرصفر است و دراین زیر فضا که با بردارهای $|2, 0, 0\rangle$ و $|2, 1, 0\rangle$ جاروب می شود قیافه ماتریس اختلال عبارت است از

$$\mathcal{V} = -e\mathcal{E}\begin{pmatrix} 0 & \langle 2,0,0|z|2,1,0\rangle \\ \langle 2,1,0|z|2,0,0\rangle & 0 \end{pmatrix} = -e\mathcal{E}\begin{pmatrix} 0 & \eta \\ \eta & \end{pmatrix} \tag{95}$$

که درآن $\eta = \langle 2, 0, 0|z|2, 1, 0\rangle$ و برابر است با

$$\begin{aligned} \eta = \langle 2,0,0|z|2,1,0\rangle &= \int r^2 dr d\Omega R_{2,0}(r)Y^*_{0,0}R_{2,1}(r)Y_{1,0}(r\cos\theta) \\ &= \left(\int r^3 dr R_{2,0}R_{2,0}\right)\left(\int \frac{1}{\sqrt{4\pi}}Y_{1,0}\sqrt{4\pi}3Y_{1,0}d\Omega\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}}\int r^3 dr R_{2,0}R_{2,1} \end{aligned} \tag{96}$$

با توجه به اینکه

$$R_{20} = 2(\frac{1}{2a_0})^{\frac{3}{2}}(1 - \frac{r}{2a_0})e^{-r/a_0} \quad , \quad R_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\frac{1}{2a_0})^{\frac{3}{2}}\frac{r}{a_0}e^{-r/2a_0}, \tag{97}$$

انتگرال شعاعی به راحتی محاسبه می شود و مقدار η برابر می شود با $\eta = -\frac{128\sqrt{3}}{729}a_0 = -0.3041a_0$.
اکنون می بایست ویژه مقدارها و ویژه بردارهای $\mathcal{V}$ را بدست آوریم. بسادگی معلوم می شود که ویژه مقدارها برابرند با $-e\mathcal{E}\eta$ و $e\mathcal{E}\eta$ به ترتیب با ویژه بردارهای

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|2,0,0\rangle + |2,1,0\rangle\right), \qquad |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2,0,0\rangle - |2,1,0\rangle). \tag{98}$$

بنابراین نتیجه می گیریم که ازچهارحالت اولیه انرژی حالت های $|2,1,-1\rangle$ و $|2,1,1\rangle$ دست نخورده باقی می ماند و ترکیبی از دو حالت دیگر که دررابطه فوق نوشته شده اند انرژی شان به اندازه $\pm e\mathcal{E}\eta$ جابجا می شود.

در درس آینده از روش اختلال برای مطالعه اتم هیدروژن واقعی استفاده می کنیم یعنی وقتی که آثارمختلفی را که دراتم هیدروژن وجود دارند و تا کنون ازآنها صرف نظر کرده ایم مورد مطالعه قرار می دهیم.