فصل پنجم - روش‌های تقریبی در سیستم‌های مستقل از زمان

- نظریه اختلال مستقل از زمان (نظریه اختلال شرودینگر - رایلی)

+ موارد غیرتبهگن.

• در صورتی که سیستمی داشته باشیم که H، بسیار پیچیده باشد، اگر بتوان H را به دو تکه ی H_0 و V که در آنها پاسخ تحلیلی H_0 را دقیقاً بدانیم و V بسیار کوچک باشد، می‌توان از نظریه اختلال برای حل مسأله استفاده کرد. لازم است V را با یک ضریب عددی که بین صفر و یک باشد همراه کنیم تا بتوان نظم اختلال دستمان باشد.

بنابراین با توجه به گفته‌های بالا معادله شرودینگر مستقل از زمان به صورت ذیل قابل نوشتن می‌باشد:

$$(H_0+\lambda V)|n\rangle = E_n^{(\lambda)}\,|n\rangle$$

با توجه به اینکه پاسخ H_0 را دقیقاً به صورت $H_0|n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|n^{(0)}\rangle$ بلدیم و با تعریف تصحیحات انرژی به صورت $\Delta_n^{(\lambda)} = E_n^{(\lambda)} - E_n^{(0)}$

می‌توان عبارت فوق را به صورت زیر نوشت:

$$(H_0+\lambda V)|n\rangle = (E_n^{(0)} + \Delta_n^{(\lambda)})|n\rangle$$

واضح است که عبارت فوق را به شکل زیر نیز می‌توان نوشت:

$$(E_n^{(0)} - H_0)|n\rangle = (\lambda V - \Delta_n)|n\rangle \quad (*)$$

حال برای حل مسأله اصلی (یعنی زمانی که $\lambda=1$) کافی است تصحیحات انرژی، Δ_n و $|n\rangle$ ها را بدست آوریم.

• می‌توان نشان داد که تصحیحات انرژی در حالت کلی به صورت زیر به دست می‌آید با تعریف $\langle n^{(0)}|n\rangle \equiv c_n$:

$$\Delta_n = \frac{\lambda}{c_n}\langle n^{(0)}|V|n\rangle \qquad (\mathrm{I})$$

چرا که اگر از معادله * صفحه 35 شروع کرده و طرفین را از چپ در $\langle n^{(0)}|$ ضرب کنیم به دست می‌آید:

$$\langle n^{(0)}|E_n^{(0)}-H_0|n\rangle = \langle n^{(0)}|\lambda V-\Delta_n|n\rangle$$

با توجه به اینکه در سمت چپ، $\langle n^{(0)}|E_n^{(0)}-H_0$ برابر $\langle n^{(0)}|E_n^{(0)}-E_n^{(0)}$ می‌شود، سمت چپ صفر شده و می‌شود:

$$\langle n^{(0)}|\lambda V-\Delta_n|n\rangle = 0$$

یا به عبارتی:

$$\Delta_n\langle n^{(0)}|n\rangle = \lambda\langle n^{(0)}|V|n\rangle$$

که با تعریف $\langle n^{(0)}|n\rangle \equiv c_n$ می‌شود:

$$\Delta_n = \frac{\lambda}{c_n}\langle n^{(0)}|V|n\rangle$$

• ویژه حالت‌های مسأله در صورتی که غیر تبهگن باشد برابر می‌شود با عبارت زیر با تعریف $\langle n^{0}|n\rangle \equiv c_n$:

$$|n\rangle = c_n|n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n}\langle k|\frac{\lambda V-\Delta_n}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}|n\rangle\langle k^{(0)}| \qquad (\mathrm{II})$$

چرا که اگر از رابطه * صفحه 35 شروع کرده و طرفین را در $(E_n^{(0)}-H_0)^{-1}$ و سپس در φ_n که به صورت $\varphi_n = 1-|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|$ تعریف شده باشد ضرب کنیم می‌شود:

$$\varphi_n|n\rangle = \varphi_n\frac{\lambda V-\Delta_n}{E_n^{(0)}-H_0}|n\rangle$$

با توجه به اینکه $\varphi_n(E_n^{(0)}-H_0)^{-1} = \sum_{k\neq n}\frac{|k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}$ برقرار می‌باشد می‌توان نوشت (توجه شود که اگر تبهگن باشد مخرج صفر می‌شود):

$$[1-|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|]|n\rangle = \sum_{k\neq n}\langle k|\frac{\lambda V-\Delta_n}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}|n\rangle\langle k^{(0)}|$$

و به دست می‌آید:

$$|n\rangle - |n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|n\rangle = \sum_{k\neq n}|k^{(0)}\rangle\frac{\lambda V-\Delta_n}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}|n\rangle<k^{(0)}|$$

و با تعریف $\langle n^{(0)}|n\rangle \equiv C_n$ به دست می‌آید:

$$|n\rangle = C_n|n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n}|k^{(0)}\rangle\frac{\lambda V-\Delta_n}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}|n\rangle<k^{(0)}|$$

- جهت سهولت محاسبات $C_n=1$ در نظر می‌گیریم ولی باید توجه کرد که با این کار، بهنجارش به هم می‌ریزد و باید در آخر کار، مجدداً باز بهنجارش انجام بدهیم.

- حال می‌توان برحسب λ، $|n\rangle$ و Δ_n را به صورت زیر بسط داد:

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

$$\Delta_n = \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \cdots$$

با قرار دادن دو عبارت بسط داده شده در روابط (I) و (II) به دست می‌آید:

(I) $$\lambda\Delta_n^{(1)} + \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \cdots = \lambda\langle n^{(0)}|V\left(|n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \cdots\right)$$

(II) $$|n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \cdots = |n^{(0)}\rangle + \sum_{k\neq n}|k^{(0)}\rangle\frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{0}}\left(\lambda V - \lambda\Delta_n^{(1)} - \lambda^2\Delta_n^{(2)} + \cdots\right)\left(|n^{(0)}\rangle + \lambda|n^{(1)}\rangle + \cdots\right)\langle k^{(0)}|$$

- نهایتاً رتوان دیگر بسط اختلالی ویژه حالت و انرژی به صورت صریح به دست می‌آید:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda V_{nn} + \lambda^2\sum_{k\neq n}\frac{|V_{nk}|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} + \cdots$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda\sum_{k\neq n}\frac{V_{kn}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}|k^{(0)}\rangle + \lambda^2\left(\sum_{k\neq n}\sum_{\ell\neq n}\frac{V_{k\ell}V_{\ell n}}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})(E_n^{(0)}-E_\ell^{(0)})}|k^{(0)}\rangle - \sum_{k\neq n}\frac{V_{nn}V_{kn}}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})^2}|k^{(0)}\rangle\right) + \cdots$$

• مرتبه اول تصحیحات به صورت ذیل ظاهر می‌شوند با توجه به $V_{nn}=\langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$ و $V_{nk}=\langle n^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle$:

$$\Delta_n^{(1)} = V_{nn}$$

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle$$

چنانکه پیداست انرژی از رابطه ① ص 37 واضح است که داریم:

$$\Delta_n^{(1)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle$$

و اما بردار ویژه حالت نیز می‌توان نوشت از رابطه ② ص 37 :

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \cdot |k^{(0)}\rangle$$

• مرتبه دوم تصحیحات به صورت ذیل ظاهر می‌شوند:

$$\Delta_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}}$$

$$|n^{(2)}\rangle = \sum_{k\neq n}\sum_{l\neq n} \frac{V_{kl}V_{ln}}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})(E_n-E_l^{(0)})} |k^{(0)}\rangle - \sum_{k\neq n} \frac{V_{nn}V_{kn}}{(E_n^{(0)}-E_k^{(0)})^2} |k^{(0)}\rangle$$

چه اگر انرژی ③ از رابطه ① ص 37 واضح است:

$$\Delta_n^{(2)} = \langle n^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle$$

که با بهره بردن از $|n^{(1)}\rangle$ در قسمت قبل می‌توان نوشت:

$$\Delta_n^{(2)} = \sum_{k\neq n} \langle n^{(0)}|V \left(\frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \right) |k^{(0)}\rangle$$

$$\Delta_n^{2} = \sum_{k\neq n} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle .$$

ویژه‌حالت نیز از رابطه (۱۱) ص 37 بدست می‌آید :

$$|n^{(2)}\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|V-\Delta_n^{(1)}|n^{(1)}\rangle \, |k^{(0)}\rangle$$

$$|n^{(2)}\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|V|n^{(1)}\rangle |k^{(0)}\rangle - \sum_{k\neq n} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \langle k^{(0)}|\Delta^{(1)}|n^{(1)}\rangle |k^{(0)}\rangle$$

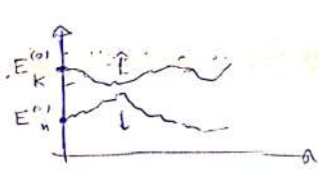
با بهره‌گیری از قسمت قبل $|n^{(1)}\rangle$ و $\Delta^{(1)}$ را جایگزین می‌کنیم :

$$|n^{(2)}\rangle = \sum_{k\neq n} \sum_{k\neq l} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}} \langle k^{(0)}|V|l^{(0)}\rangle\langle l^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \, |k^{(0)}\rangle$$

$$- \sum_{k\neq n} \sum_{k\neq l} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_k^{(0)}} \frac{1}{E_n^{(0)}-E_l^{(0)}} \langle k^{(0)}|l^{(0)}\rangle\langle l^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle\langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle \, |k^{(0)}\rangle$$

با توجه به اینکه $\langle k^{(0)}|l^{(0)}\rangle=\delta_{kl}$ در شده می‌توان به نتیجه مطلوب رسید.

• نزدیک شدن بیش از حد ترازها: دو تراز انرژی که با پتانسیل اختلالی به هم وابسته‌اند، با تغییر قدرت اختلال λ نمی‌توانند یکدیگر را قطع کنند



چرا که به محض اینکه دو تراز بخواهند به هم نزدیک شوند، مخرج تصحیح انرژی مرتبه دوم

به صفر نزدیک شده و تصحیح انرژی افزایش می‌یابد.

• در صورتی که n مربوط به حالت پایه باشد، مرتبه دوم تصحیح انرژی همواره منفی خواهد بود و حالت پایه تمایل به کاهش پیدا می‌کند.

چرا که صورت مرتبه دوم تصحیح انرژی همواره مثبت است ولی چون مخرج به صورت $E_0^{(0)}-E_k^{(0)}$ می‌باشد، همواره منفی می‌شود و کل

عبارت تصحیح مرتبه دوم منفی می‌شود.

(همانطور که در صفحه‌ی 37 متذکر شدیم با در نظر گرفتن $c_n = 1$ ، بازبهنجارش خراب می‌شود) برای بازبهنجارش کردن

ویژه‌حالات به‌دست آمده از اختلال، کافی است آن را در ضریبی ضرب کنیم:

$$\underset{\text{بازبهنجارش شده}}{|n\rangle_N} = Z_n^{1/2}\,|n\rangle\,; \quad Z_n \simeq 1 - \lambda^2 \sum_{k\neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2}$$

توجه شود که معنی فیزیکی Z_n ، احتمال پیدا شدن حالت اختلالی بهنجارش شده، $|n\rangle_N$ در حالت پایه، $|n^{(0)}\rangle$ می‌باشد و لذا مقداری کوچکتر از یک است.

* چرا که با ضرب معادله‌ی فوق در $\langle n^{(0)}|$ به‌دست می‌آید:

$$\langle n^{(0)}|n\rangle_N = Z_n^{\frac{1}{2}} \langle n^{(0)}|n\rangle$$

که با توجه به تعریف $\langle n^{(0)}|n\rangle = 1$ (فرض اول) واضح است که Z_n احتمال پیدا شدن $|n\rangle_N$ در $|n^{(0)}\rangle$ می‌باشد و بنابر اصل احتمالات مقداری کوچکتر از یک است.

* همچنین برای اینکه نشان دهیم مقدار Z_n به صورت فوق است با توجه به بهنجار بودن $|n\rangle_N$ می‌توان نوشت:

$${}_N\langle n|n\rangle_N = 1$$

و از آنجا که $|n\rangle_N = Z_n^{\frac{1}{2}}|n\rangle$ است:

$$Z_n \langle n|n\rangle = 1$$

بنابراین می‌توان با قرار دادن بسط سری $|n\rangle$ بر حسب λ در معادله‌ی فوق نوشت:

$$Z_n^{-1} = \left(\langle n^{(0)}| + \lambda \langle n^{(1)}| + \cdots\right)\left(|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \cdots\right)$$

$$= 1 + \lambda^2 \langle n^{(1)}|n^{(1)}\rangle + \lambda^3 \left(\langle n^{(1)}|n^{(2)}\rangle + \langle n^{(2)}|n^{(1)}\rangle\right) + \cdots$$

$$= 1 + \lambda^2 \left(\sum_{k\neq n} \langle k^{(0)}| \frac{V_{kn}^*}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}\right)\left(\sum_{l\neq n} \frac{V_{ln}}{E_n^{(0)} - E_l^{(0)}} |l^{(0)}\rangle\right) + \cdots$$

$$= 1 + \lambda^2 \sum_{k\neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{(E_n^{(0)} - E_k^{(0)})^2} + \cdots$$

* نوسانگر هماهنگ ساده با جمله‌ی اختلالی:

به عنوان اولین و ساده‌ترین مثالی که با روش اختلالی و روش دقیق بتوان حل کرد تا با یکدیگر مقایسه کنیم، سیستمی با هامیلتونی زیر داریم:

$$H_0 = \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2\right) + m\omega^2 a x$$

+ برای نوشتن پاسخ تحلیلی می‌توان هامیلتونی فوق را با مربع کامل به صورت زیر نوشت:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 (x+a)^2 - \frac{1}{2} m\omega^2 a^2$$

که در واقع همان هامیلتونی نوسانگر هماهنگ ساده است که به مقدار $\frac{1}{2} m\omega^2 a^2$ به سمت پایین آمده و به اندازه‌ی a به سمت چپ رفته.

بنابراین معادله‌ی فصل دوم می‌توان پاسخ را به صورت ذیل نوشت با تعریف $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$:

$$u_n(x') = C_n H_n\left(\frac{x'+a}{x_0}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x'+a}{x_0}\right)^2\right]$$

$$E_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{1}{2} m\omega^2 a^2.$$

منظور به عنوان مثال حالت پایه را در نظر بگیریم تا با حل اختلالی در ادامه مقایسه انجام دهیم، لذا:

$$u_0(x') = \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{x_0}}\, e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x'+a}{x_0}\right)^2}$$

$$= \frac{1}{\pi^{1/4}\sqrt{x_0}}\, e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x'}{x_0}\right)^2}\left(1 - \frac{a x'}{x_0^2} + \cdots\right).$$

$$\simeq u_0^{(0)}(x') - \frac{a}{\sqrt{2}\,x_0} u_1^{(0)}(x') + \cdots \qquad (*)$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega - \frac{1}{2} m\omega^2 a^2$$

$$= E_0^{(0)} - \frac{1}{2} m\omega^2 a^2 \qquad (**)$$

+ در صورتی که $\frac{a}{x_0} \ll 1$ باشد، می‌توان با در نظر گرفتن $H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$ و اختلال $V = m\omega^2 a x$ را با توجه به اینکه H_0 تبهگنی ندارد با نظریه‌ی اختلال غیرتبهگن بررسی کرد.

• به عنوان مثال حالت پایه را در نظر بگیریم. تصحیحات انرژی به صورت ذیل با توجه به ص 37 می‌باشد:

$$E_0 = E_0^{(0)} + V_{00} + \sum_{k\neq 0} \frac{|V_{0k}|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} + \cdots$$

به مرتبه‌ی اول چون قسمت فرد را داریم که یک اپراتور فرد بین دو حالت با پاریته‌ی یکسان است، صفر می‌شود:

$$E_0^{(1)} = \langle 0|V|0\rangle = \langle 0|m\omega^2 a x|0\rangle = 0$$

برای مرتبه‌ی دوم نیز توجه می‌کنیم که $x \propto (a + a^\dagger)$، لذا $k=1$ می‌تواند فقط باشد چرا که با اعمال $\langle k|a$، حالت‌ها را متعامد با $|0\rangle$ را به ما صفر می‌شود.

$$E_0^{(2)} = \sum_{k\neq 0} \frac{|\langle k|m\omega^2 a \overset{(a+a^\dagger)}{\overset{\uparrow}{x}}|0\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} = \frac{m^2\omega^4 a^2}{-\hbar\omega} |\langle 1|x|0\rangle|^2 = -\frac{1}{2} m\omega^2 a^2$$

بنابراین واضح است که تصحیحات تا مرتبه‌ی دو، انرژی حالت پایه را به صورت دقیق همانند (۱۴) روش اول مشخص کرد.

$$E_0 = E_0^{(0)} - \frac{1}{2} m\omega^2 a^2 .$$

• طبق ص 37 تصحیحات تابع حالت، حالت پایه نیز به صورت ذیل می‌گردد:

$$U_0 = U_0^{(0)} + \sum_{k\neq 0} \frac{V_{k0}}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle + \cdots$$

همانند مورد قبلی فقط برای $k=1$ یک جمله‌ی غیرصفر تصحیح مرتبه‌ی اول خواهیم داشت:

$$U_0^{(1)} = \sum_{k\neq 0} \frac{V_{k0}}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle = \frac{m\omega^2 a x_0/\sqrt{2}}{-\hbar\omega} |1^{(0)}\rangle = -\frac{a}{\sqrt{2}\, x_0} |1^{(0)}\rangle$$

حل (ii)

بنابر این تا مرتبه اول حالت پایه به صورت ذیل شد که کاملا مطابق معادله حاصل از حل تحلیلی می باشد:

$$v_0 = v_0^{(0)} - \frac{a}{\sqrt{2m\omega}}\, v_1^{(0)}$$

* اثر اشتارک مربعی:

در صورتی که یک اتم هیدروژن گونه (یعنی اتمی که یک الکترون در لایه آخر دارد) در یک میدان الکتریکی قرار گیرد (مثلا در راستای z).

در صورتی که میدان به حدی قوی باشد که باعث کندن الکترون از هسته شود، ابر الکترونی و هسته از یکدیگر فاصله می گیرند.

به این اصطلاحا قطبیده شدن اتم مورد نظر که به این پدیده، اثر اشتارک گویند که سطوح انرژی انتقال می یابند.

* می توان به عنوان مثالی از نظریه ی اختلال، پتانسیل کولنی میدان خارجی را در صورتی که بتوان اختلال لحاظ کرد، حل اختلالی کرد.

$$H = \left(\frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}\right) - e|\vec{E}|\, z$$

می دانیم $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$ که همان پتانسیل کولنی اتم هیدروژن است پاسخ ها تحلیلی قابل حل است. منتهی باید توجه کرد که در چنین سیستمی تبهگنی داریم. و نمی توان از نظریه ی اختلال غیر تبهگن بهره برد. ولی در حالت پایه چون تنها تبهگنی مربوط به اسپین است و اسپین نیز با وجود میدان الکتریکی قابل تفکیک نمی باشد می توان برای حالت پایه فقط، از این نظریه ی اختلال غیر تبهگن استفاده کرد.

همینطور حدس که بتوانیم حل اختلالی را اعتبار بخشیم این است که میدان بین هسته و الکترون باید بین نیروی میدان بر الکترون غالب باشد یا به عبارتی فاصله ای که ابر الکترونی از هسته می گیرد میزان بزرگ تر از شعاع ابر الکترونی نباشد.

+ تصحیحات انرژی حالت پایه مانند آنچه در ص ۲۷ ذکر شد به صورت ذیل بیان شد:

$$E_0 = E_0^{(0)} + V_{00} + \sum_{k\neq 0} \frac{|V_{0k}|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots$$

لازم به ذکر است که جمعی که در عبارت فوق آمده، جمع روی تمام حالتها چه گسسته چه پیوسته می‌باشد. و منظور ما از حالات بالاتر، سهم کمتری خواهند داشت، چرا که مخرج به آنها بزرگتر باشد.

جمله اول با توجه به تقارن (ص ۱۵) بین دو حالت با پاریته یکسان چون V فرد می‌باشد صفر می‌شود. به عبارت دیگر اثر استارک خطی اینجا وجود ندارد. یعنی تصحیحات انرژی متناسب با $|E|$ وجود ندارد.

ثانیاً: برای یافتن جمله‌های دوم یادآوری می‌کنیم چون z تانسور مرتبه یک است طبق قضیه ویگنر-اکارت (مشابه معادله 3.11.39 کتاب ساکورایی دوم) $\langle n', l', m'|z|n\, l\, m\rangle$ تنها زمانی غیر صفر است که $l' = \{l-1, l, l+1\}$ و $m = m'$ باشد.

بنابراین $m=m'=0$ باید باشد چرا که حالت پایه را $n=1, l=0, m=0$ و منظور $l\pm1 = l'$ از $n=1$ منظور است تنها همان $l=0$ بنابراین:

$$E_0^{(2)} = \sum_{n\neq 0} \frac{|\langle n\,00|e|\vec{E}|z|100\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

اما به دلیل پیچیده بودن محاسبات تنها اولین جمله یعنی $n=1$ را تخمین قرار می‌دهیم:

$$E_0^{(2)} \gtrsim \frac{e^2|\vec{E}|^2 |\langle 100|z|100\rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

که با توجه به اینکه $E_0^{(0)} - E_1^{(0)} = -\frac{e^2}{2a_0}(1-\frac{1}{4})$ است و $|\langle 100|z|100\rangle|^2 = a_0^2$:

$$E_0^{(2)} \gtrsim -\frac{8}{3} a_0^3 |\vec{E}|^2$$

بنابراین می‌توان گفت:

$$E_0 \geq -\frac{8}{3} a_0^3 |\vec{E}|^2$$

که با مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی بسیار تقریب خوبی است: $E_0^{exp} \simeq -\frac{9}{4} a_0^3 |\vec{E}|^2$.

همچنین لازم است که با توجه به رابطه $\Delta_0 = -\frac{1}{2}\alpha |\vec{E}|^2$ ، مقدار قطبیدگی را نیز ارزیابی کرد:

$$\alpha \leq \frac{16}{3} a_0^3$$

که در مقایسه با داده‌های آزمایشگاهی $\alpha^{exp} \simeq \frac{9 a_0^3}{2}$ می‌باشد.

+ موارد تبهگنی.

• در سناریوی اینکه ترازهای غیر تبهگن داشتیم به ازای H_0 یا زمانی که $\lambda = 0$ است و به معادلات صفحه 37 رسیدیم.

اما در صورتی که تبهگنی باشد، این معادلات تکمیل می‌شود به علت وجود $E_n^{(0)} - E_k^{(0)}$ در مخرج بعضی جملات.

برای حل این مشکل می‌توان در نقاطی که تبهگنی داریم، صورت کسرها (به علت تصحیح مرتبه اول ماتریس V_{nk}) را صفر کنیم.

به عبارت فنی‌تر باید ماتریس V_{nk} را قطری کنیم (ممکن است ذاتاً قطری باشد) برای این کار در زیرفضای تبهگنی باید

از بردارهای جدید $|l_i^{(0)}\rangle$ استفاده کنیم که در این پایه قطری باشد. آن‌ها را با بردارهای قدیمی $|m_j^{(0)}\rangle$ بنا می‌کنیم که همگی انرژی $E_s^{(0)}$ داشتند:

$$|l_i^{(0)}\rangle = \sum_{m \in D} |m_j^{(0)}\rangle \langle m_j | l_i^{(0)}\rangle$$

زیرفضای تبهگنی

• از سوی دیگر انتظار داریم عبارت زیر برقرار باشد؛ با تعریف P_0، مجموع تصاویر در زیرفضای تبهگن[17] و P_1، مجموع تصاویر در خارج زیرفضای تبهگن (غیر D)؛ مجموع کل تصاویر در کل فضا می‌دانیم باید واحد باشد، لذا:

$$\mathbb{1} = P_0 + P_1$$
$$= \sum_{i=1}^{g} |l_i^{(0)}\rangle\langle l_i^{(0)}| + \sum_{k\notin D} |k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|$$

که در عبارت فوق g، مرتبه‌ی تبهگنی می‌باشد.

• حال می‌خواهیم کل تصحیح انرژی را با نوشتن معادله‌ی شرودینگر برای حالت جدید بازیابی کنیم:

$$H|l_i\rangle = E_{l_i}|l_i\rangle$$

$$(H_0 + \lambda V)|l_i\rangle = E_{l_i}|l_i\rangle$$

$$(E_{l_i} - H_0 + \lambda V)|l_i\rangle = 0 \qquad (*)$$

حال با ضرب از سمت چپ در $\langle l_i^{(0)}|$، می‌توان نوشت:

$$\langle l_i^{(0)}|E_{l_i} - H_0|l_i\rangle = \langle l_i^{(0)}|\lambda V|l_i\rangle$$

حال با اعمال $\langle l_i^{(0)}|$ در H_0 که $E_D^{(0)}$ می‌دهد و فرض $\langle l^{(0)}|l\rangle = 1$ می‌توان نوشت:

$$E_{l_i} - E_D^{(0)} = \lambda\langle l_i^{(0)}|V|l_i\rangle \qquad (5)$$

• توجه شود که جهت سهولت که $\langle l|l^{(0)}\rangle = 1$ گرفته شده، بهنجارش را نادیده، و بعداً با بهنجارش کردن باید اقدام کنیم.

• توجه شود که H چون هرمیتی است با P_1 و P_0 جابجا می‌شود.

• همچنین چون اینها تصویرگر هستند: P_0 و P_1، هر بار که ضرب شود هر توان از خودشان برابر خودشان است.

• حال می‌خواهیم تصحیح مرتبه‌ی اول انرژی را بدست آوریم؛

از معادله‌ی (۸) صفحه‌ی قبل شروع می‌کنیم و از آنجا که در صفحه‌ی قبل اشاره کردیم $\mathbb{1}=P_0+P_1$ می‌باشد، می‌توان نوشت؛

$$(E_{l_i}-H_0-\lambda V)(P_0+P_1)|l_i\rangle=0$$

$$(E_{l_i}-E_D^{(0)}-\lambda V)P_0|l_i\rangle+(E_{l_i}-H_0-\lambda V)P_1|l_i\rangle=0 \qquad i$$

در معادله‌ی فوق چون P_0 مربوط به زیرفضای تبهگن بود، به جای H_0، $E_D^{(0)}$ قرار دادیم به سادگی. حال با ضرب معادله‌ی فوق در P_0 و P_1

به ترتیب می‌شود؛

$$(E_{l_i}-E_D^{(0)}-\lambda P_0V)P_0|l\rangle-\lambda P_0VP_1|l\rangle=0 \qquad ii$$

$$-\lambda P_1VP_0|l\rangle+(E_{l_i}-H_0-\lambda P_1V)P_1|l\rangle=0 \qquad iii$$

با بازنویسی معادله‌ی iii مثل صفحه‌ی ۸ می‌توان نوشت؛

$$P_1|l\rangle=P_1\frac{\lambda}{E_{l_i}-H_0-\lambda P_1VP_1}P_1VP_0|l\rangle \qquad iv$$

حال با بسط $|l\rangle=|l^{(0)}\rangle+\lambda|l^{(1)}\rangle+\dots$ و $E_{li}=E_D^{(0)}+\lambda E_{l_i}^{(1)}+\dots$ عبارت فوق را تا اولین مرتبه می‌توان نوشت:

$$\lambda P_1|l^{(1)}\rangle=\lambda\sum_{k\notin D}\sum_{k'\notin D}\underbrace{|k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|\overset{\text{مرتبه‌ی اول}}{(E_D^{(0)}-H_0)^{-1}}|k'^{(0)}\rangle}_{(E_D^{(0)}-H_0)^{-1}\delta_{kk'}}\langle k'^{(0)}|V|\underbrace{P_0|l^{(0)}\rangle}_{=|l^{(0)}\rangle}$$

$P_1P_1=P_1=$

در عبارت فوق از این که $P_1P_1=P_1$ می‌شود استفاده شده است. حال می‌توان نوشت؛

$$P_1|l^{(1)}\rangle=\sum_{k}\frac{V_{kl}}{E_D^{(0)}-E_k^{(0)}}|k^{(0)}\rangle \qquad v$$

از سوی دیگر به جای $P_l|l\rangle$ از ... استفاده کرده و در ... قرار دهیم به دست می‌آید:

$$\left(E - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V P_0 - \lambda^2 P_0 V P_1 \frac{1}{E - H_0 - \lambda V} P_1 V P_0\right) P_0 |l\rangle = 0 \qquad \forall i$$

مجددا با بسط $|l_i\rangle$ و E_{l_i} به صورت پایین ترین مرتبه بسط را نوشت:

$$\lambda \underbrace{P_0 V P_0}_{=P_0} (P_0 |l^{(0)}\rangle) = \lambda \Delta_l^{(1)} (P_0 |l^{0}\rangle).$$

$$\sum_m \sum_n |m^{(0)}\rangle \langle m^{(0)}| V | n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)} | l^{(0)}\rangle = \Delta_l^{(1)} \sum_n |n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)} | l^{(0)}\rangle$$

می‌توان عبارت فوق را به شکل ماتریسی به صورت ذیل نمایش داد:

$$\begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} & \cdots & V_{1g} \\ \vdots & & \ddots & \\ V_{g1} & & & V_{gg} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)} | l_i^{(0)}\rangle \\ \vdots \\ \langle g^{(0)} | l_i^{(0)}\rangle \end{pmatrix} = E_{l_i}^{(1)} \begin{pmatrix} \langle 1^{(0)} | l_i^{(0)}\rangle \\ \vdots \\ \langle g^{(0)} | l_i^{(0)}\rangle \end{pmatrix}.$$

بنابراین تصحیح مرتبه اول انرژی حاصل می‌شود:

$$E_{l_i}^{(1)} = \langle l_i^{(0)} | V | l_i^{(0)}\rangle \qquad \boxed{\square}$$

به عبارتی برای پیدا کردن تصحیح مرتبه اول تصحیح انرژی کافی است. V را در پایه‌های قدیمی قطری کنیم تا $E_{l_i}^{(1)}$ به دست آید و

البته پایه‌هایی که آن را قطری می‌سازد نیز هم زمان با این کار به دست می‌آیند.

• در مرتبه‌ی دوم تصحیح انرژی:

از معادله‌ی vi: اگر $|l_i\rangle$ و E_{l_i} را تا مرتبه‌ی دوم بسط بدهیم می‌توان نوشت:

$$\left(E_{l_i} - E_D^{(0)} - \lambda P_0 V P_0 - \lambda^2 P_0 V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)}-H_0} P_1 V P_0\right) P_0 |l_i\rangle = 0 \qquad \text{vii}$$

با توجه به اینکه تعاریف P_0 و P_1 را بازکنیم و اینکه V در پایه‌های $|l^{(0)}\rangle$ قطری است و همینطور با ترتیب عناصر ماتریس P_0VP_0

با v_i، انرژی مرتبه‌ی اول برابر است با $E_{l_i}^{(1)} = E_D^{(0)} + \lambda v_i$. با فرض اینکه تبهگنی هیچ تبهگنی‌ای باقی نمانده باشد یعنی مقادیر

$E_i^{(1)} - E_j^{(1)} = \lambda(v_i - v_j)$ مادامی که غیر صفر باشند، می‌توان به فرم ۳۷ از نظریه‌ی اختلال غیرتبهگن بهره برد. به طوری که

برای ماتریس ظاهر شده در معادله‌ی فوق که $g\times g$ است می‌توان اجرا کرد و بنابراین تصحیح ویژه‌بردارها $P_0|l_i^{(1)}\rangle$ را می‌نویسیم:

$$P_0|l_i^{(1)}\rangle = \sum_{j\neq i} \lambda \frac{P_0|l_j^{(0)}\rangle}{v_j - v_i} \langle l_j^{(0)}| V P_1 \frac{1}{E_D^{(0)}-H_0} P_1 V |l_i^{(0)}\rangle$$

یا به طور صریح می‌توان نوشت:

$$P_0|l_i^{(1)}\rangle = \sum_{j\neq i}\lambda \frac{P_0|l_j^{(0)}\rangle}{v_j - v_i}\sum_{k\notin D}\langle l_j^{(0)}|V|k\rangle \frac{1}{E_D^{(0)}-E_k^{(0)}}\langle k|V|l_i^{(0)}\rangle$$

با توجه به معادله‌ی v و معادله‌ی فوق می‌توان دید که $|l_i\rangle$ را تا مرتبه‌ی λ به صورت ذیل نوشت:

$$|l_i^{(1)}\rangle = P_1|l_i^{(1)}\rangle + P_0|l_i^{(1)}\rangle$$

$$= \sum_{k\notin D} \frac{V_{kl_i}}{E_D^{(0)}-E_k^{(0)}}|k^{(0)}\rangle + \sum_{j=i}\frac{|l_j^{(0)}\rangle}{v_i - v_j}\sum_{k\notin D}\frac{\langle l_j^{(0)}|V|k^{(0)}\rangle\langle k^{(0)}|V|l_i^{(0)}\rangle}{E_D^{(0)}-E_k^{(0)}} \qquad \text{viii}$$

حال با فرض $|l_i^{(1)}\rangle = c_l$ ، آنها تا مرتبه‌ی λ بسط می‌دهیم و نشان معادله‌ی تصحیح انرژی مرتبه‌ی اول که در ضمن viii , ii بدست آوردیم را

در نظر گرفته و آنها تا مرتبه‌ی λ^2 بسط می‌دهیم از viii استفاده می‌کنیم:

$$E_{l_i}^{(2)} = \langle l^{(0)} | V | l^{(1)} \rangle$$

$$= \sum_{k \in D} \frac{|V_{kl}|^2}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}} \qquad \text{(10)}$$

• بنابراین از اینجا نتایج به دست آمده را به صورت تصحیحات انرژی به صورت زیر جمع‌بندی می‌کنیم از معادلات (5):

$$E_{l_i} = E_D^{(0)} + \lambda \langle l_i^{(0)} | V | l_i \rangle$$

یا از معادلات (9) ، (10):

$$E_{l_i} = E_D^{(0)} + \lambda \langle l_i^{(0)} | V | l_i^{(0)} \rangle + \lambda^2 \sum_{k \in D} \frac{|\langle k^{(0)} | V | l^{(0)} \rangle|^2}{E_D^{(0)} - E_k^{(0)}} + \cdots$$

• در اینجا سطح منظور احتمال مستقل از زمان (پایا) را می‌توان با الگوریتمی ساده جمع‌بندی کرد:

در صورتی که بتوان H را به دو بخش H_0 و V که V نسبت به H_0 کوچک باشد و حل دقیق H_0 را داشته باشیم:

۱ - ابتدا H_0 را به طور دقیق حل می‌کنیم.

۲ - سپس V را در پایه‌های H_0 بازنویسی می‌کنیم (معمولا V ماتریسی).

الف) در صورتی که تبهگنی نداشته باشیم:

ویژه مقادیر H به صورت ذیل می‌شود برای حالت n ام:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle n^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k\neq n} \frac{|\langle k^{(0)}|V|n^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots$$

عناصر ماتریس V در پایه های H_0.

ویژه حالات H نیز می‌شود برای حالت n ام:

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda \sum_{k\neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |k^{(0)}\rangle + \dots$$

ب) در صورتی که تبهگنی داشته باشیم:

۳ - V را (که در پایه‌های H_0 است) قطری می‌کنیم. V مانند ماتریس جدا.

ویژه مقادیر H به صورت ذیل می‌شود برای حالت n ام:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda \langle l^{(0)}|V|l^{(0)}\rangle + \lambda^2 \sum_{k\notin D} \frac{|\langle k^{(0)}|V|l^{(0)}\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} + \dots$$

عناصر ماتریس قطری شده V که در پایه‌های H_0 بوده.

* مثالی از اختلال سیستم دو حالته‌ی غیرتبهگن؛ فرض کنید H سیستم به صورت ذیل باشد که در آن Δ کوچک‌تر از $E_1^{(0)}$ و $E_2^{(0)}$ باشد؟

$$H = \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & \Delta \\ \Delta & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

در این صورت که Δ کوچک‌تر از $E_1^{(0)}$ و $E_2^{(0)}$ باشد، می‌توان H_0 و V را که به عنوان اختلال است به صورت ذیل نوشت:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + V \\ &= \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \Delta \\ \Delta & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

① واضح است که دو حالت H_0 دارای انرژی $E_1^{(0)}$ و $E_2^{(0)}$ هستند ② حال برای پیدا کردن انرژی اختلال V را در پایه‌های H_0 باید نوشت

ولی در این سوال، این کار انجام شده است چرا که به صورت ماتریسی در H نوشته شده بود.

با توجه به اینکه دو حالت سیستم، تبهگنی ندارند، ویژه مقادیر سیستم با H (سیستم با اختلال) به صورت ذیل می‌باشد:

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^{(0)} + \langle 1|V|1\rangle + \frac{|\langle 2|V|1\rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \cdots \\ &= E_1^{(0)} + 0 + \frac{\Delta^2}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} + \cdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^{(0)} + \langle 2|V|2\rangle + \frac{|\langle 1|V|2\rangle|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \cdots \\ &= E_2^{(0)} + 0 + \frac{\Delta^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \cdots \end{aligned}$$

(جزئیات بیشتر در سوال 5.11 کتاب)

* مثالی از اختلال سیستم سه حالته دارای تبهگنی؟ H چنین سیستمی را اگر a و b نسبت به $E_1^{(0)}$ کوچک است؟

$$H=\begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & a \\ 0 & E_1^{(0)} & b \\ a & b & E_2^{(0)} \end{pmatrix}$$

در صورتیکه a و b کوچک باشند می‌توان H_0 و V را که اختلال باشد به صورت زیر نوشت:

$$H = H_0 + V$$

$$= \begin{pmatrix} E_1^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E_1^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_2^{(0)} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & a \\ 0 & 0 & b \\ a & b & 0 \end{pmatrix}$$

① واضح است که H_0، دارای سیستمی با حالات انرژی $E_1^{(0)}$، $E_1^{(0)}$ و $E_2^{(0)}$ است که تبهگنی دوگانه دارد.

② V نیز در فوق خود به خود در پایه‌های H_0 نوشته شده است.

همانطور که گفته شد تبهگنی دوگانه دارد H_0 ③ لذا باید V را قطری کرد:

$$V=\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{a^2+b^2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{a^2+b^2} \end{pmatrix}$$

حال می‌توان ویژه مقادیر سیستم H (دارای اختلال) را به صورت زیر نوشت!

$$E_1 = E_1^{(0)} + \langle 1.1|V|1.1\rangle + \left(\frac{|\langle 1.1|V|1.1\rangle|^2}{E_1^{(0)}-E_1^{(0)}} + \frac{\langle 2|V|1.\rangle}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}\right)+\cdots$$

$$= E_1^{(0)} + 0 + (0+0) + \cdots$$

$$E_2 = E_1^{(0)} + \langle 2|V|2\rangle + \left(\frac{|\langle 1|V|2\rangle|^2}{E_1^{(0)}-E_1^{(0)}} + \frac{|\langle 2|V|2\rangle|^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}\right)+\cdots$$

$$= E_1^{(0)} + \sqrt{a^2+b^2} + \left(0 + \frac{a^2+b^2}{E_1^{(0)}-E_2^{(0)}}\right)+\cdots$$

در مورد حالت سوم توجه شود که تبهگنی نمی‌باشد، لذا:

$$E_3 = E_2^{(0)} + \langle 3 | V | 3 \rangle + \left(\frac{|\langle 1 | V | 3 \rangle|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{|\langle 2 | V | 3 \rangle|^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \right) + \cdots$$

$$= E_2^{(0)} + 0 + \left(\frac{a^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} + \frac{b^2}{E_2^{(0)} - E_1^{(0)}} \right) + \cdots$$

(جزئیات بیشتر در سوال 5.12 کتاب)

* مثال اختلال در چاه پتانسیل نامتناهی سه بعدی: هامیلتونی سیستم را به صورت زیر متصور هستیم:

$$H = \begin{cases} V_0 & ; \ 0 < x < \frac{a}{2}, \ 0 < y < \frac{a}{2}, \ 0 < z < \frac{a}{2} \\ 0 & ; \ \frac{a}{2} < x < a \ \& \ \frac{a}{2} < y < a, \ \frac{a}{2} < z < a \\ \infty & ; \ \text{سایر نقاط} \end{cases}$$

با فرض اینکه V_0 (نسبت به اختلاف ترازها) کوچک باشد می‌توان V_0 را به صورت اختلال در نظر گرفت؟

$$H = H_0 + V$$

$$= \begin{cases} 0 & ; \ 0 < x, y, z < a \\ \infty & ; \ \text{سایر نقاط} \end{cases} + \begin{cases} V_0 & ; \ 0 < x, y, z < \frac{a}{2} \\ 0 & ; \ \text{سایر نقاط} \end{cases}$$

① بنابراین H_0 را به طور دقیق بلدیم که همان چاه پتانسیل نامتناهی سه بعدی با پایه‌های متعارف و ویژه حالات زیر می‌باشد:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right)$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 m a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

+ به حالت پایه داریم $E_0^{(0)} = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2}$ که تک حالت زیر را داریم:

$$\psi_{111} = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{a}\right)$$

② حال می‌توان V را در این پایه (که همان پایه H_0 است) به صورت زیر نوشت:

$$V = \langle \psi_{111} | V | \psi_{111} \rangle$$

$$= \left(\frac{2}{a}\right)^3 V_0 \int_0^{\frac{a}{2}} \sin^2\left(\frac{\pi}{a} x\right) dx \int_0^{\frac{a}{2}} \sin^2\left(\frac{\pi}{a} y\right) dy \int_0^{a} \sin^2\left(\frac{\pi}{a} z\right) dz$$

$$= \frac{1}{4} V_0$$

بنابراین تصحیح انرژی پایه تا مرتبه‌ی اول به صورت ذیل می‌شود:

$$E_0 = E_0^{(0)} + \langle \psi_{111} | V | \psi_{111} \rangle + \dots$$

$$= \frac{3\pi^2\hbar^2}{2ma^2} + \frac{V_0}{4} + \dots$$

+ به حالت برانگیخته‌ی نخست، سه مرتبه تبهگنی با انرژی $E_1^{(0)} = 3\frac{\pi^2\hbar^2}{ma^2}$ داریم:

$$\psi_{112} = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi z}{a}\right)$$

$$\psi_{121} = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{a}\right)$$

$$\psi_{211} = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{3}{2}} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi z}{a}\right).$$

② حال می‌توان V را در این پایه‌ها (که همان پایه‌های H_0 است) به صورت زیر نوشت:

$$\langle \psi_{112} | V | \psi_{112} \rangle = \frac{V_0}{4}, \quad \langle \psi_{121} | V | \psi_{121} \rangle = \frac{V_0}{4}, \quad \langle \psi_{211} | V | \psi_{211} \rangle = \frac{V_0}{4}$$

$$\langle \psi_{112} | V | \psi_{121} \rangle = 0 \qquad ; \qquad \langle \psi_{112} | V | \psi_{211} \rangle = 0$$

$$\langle \psi_{121} | V | \psi_{112} \rangle = \frac{16 V_0}{9\pi^2}$$

بنابراین ماتریس V با تعریف $k = \left(\frac{8}{3\pi^2}\right)^2$:

$$V = \frac{V_0}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & k \\ 0 & k & 1 \end{pmatrix}$$

③ با توجه به اینکه تبهگنی داریم، V را باید قطری کرد:

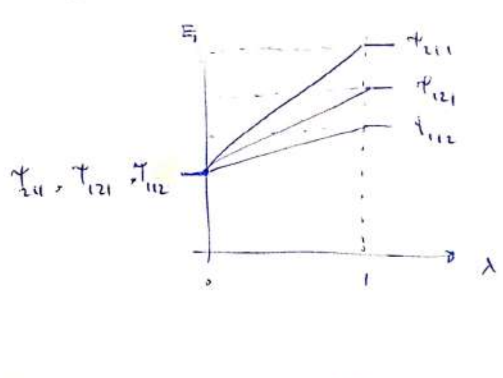
$$V = \frac{V_0}{4}\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1+k & 0 \\ 0 & 0 & 1-k \end{pmatrix}$$

بنابراین تصحیحات انرژی برای اولین حالت برانگیخته حاصل می‌شود:

$$E_1 = E_1^{(0)} + \langle l | V | l \rangle + \dots$$

$$= \begin{cases} 3\pi^2\hbar^2/ma^2 + \frac{V_0}{4} \\ 3\pi^2\hbar^2/ma^2 + (1+k)\frac{V_0}{4} \\ 3\pi^2\hbar^2/ma^2 + (1-k)\frac{V_0}{4} \end{cases}$$

تغییرات هر کدام از E_1 ها را با مشخص کردن انرژی حالت ψ_{112}، ψ_{121}، ψ_{112} رسم می‌کنیم. همانند مثال‌های قبل



* اثر اشتارک خطی :

در مثالی که در صفحه 43 مطرح شد، تنها حالت پایه را بررسی کردیم چرا که تبهگنی نداشت. اما در همان مسأله بخواهیم حالت $n=2$ را در نظر گرفته و تصحیحات انرژی را به دست آوریم باید از نظریه اختلال مستقل از زمان تبهگن بهره ببریم.

① ابتدا یادآوری می‌کنیم که $H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}$ که هامیلتونی کولنی اتم هیدروژن (گونه) است و $V = -e|\vec{E}|z$ پتانسیل اختلال در نظر گرفته می‌شود که همان نیروی میدان به اثر اشتارک است.

+ تصحیح انرژی حالت اول برانگیخته که همان $n=2$ است با تبهگنی $l=0$ با یک حالت $m=0$ و $l=1$ با سه حالت $m=0,\pm1$ بوده است.

② حال می‌خواهیم عناصر اختلال را بر حسب پایه‌های H_0 بنویسیم:

$$V = \langle 2,l',m' | V | 2,l,m \rangle$$

• طبق قضیه ... جزوه تنها بین حالت‌هایی با پاریته مخالف جواب غیرصفر دارد عبارت فوق به عبارتی بین $l=0$ و $l=1$.

• از سوی دیگر، طبق قاعده گزینش m (معادله 3.11.28 کتاب) چون $V = -e|\vec{E}|z \propto Y_1^0$، بنابراین تنها زمانی عناصر ماتریس فوق غیر صفر می‌شوند که $m' = m+q$ که $q=0$ باشد به عبارتی در فقط باید $m=m'$ جواب داشته باشند:

$$V \doteq \begin{array}{c} \begin{pmatrix} 0 & \langle 200|V|210\rangle & 0 & 0 \\ \langle 210|V|200\rangle & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{array}{l} l=0, m=0 \\ l=1, m=0 \\ l=1, m=1 \\ l=1, m=-1 \end{array} \\ \begin{array}{cccc} l=0, m=0 & l=1, m=0 & l=1, m=1 & l=1, m=-1 \end{array} \end{array}$$

با حساب مقادیر دو عنصر فوق می‌توان نوشت:

$$V \doteq \begin{pmatrix} 0 & 3ea_0|\vec{E}| & 0 & 0 \\ 3ea_0|\vec{E}| & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

③ حال با توجه به اینکه تبهگن هستند با قطری‌سازی به دست خواهد آمد؟

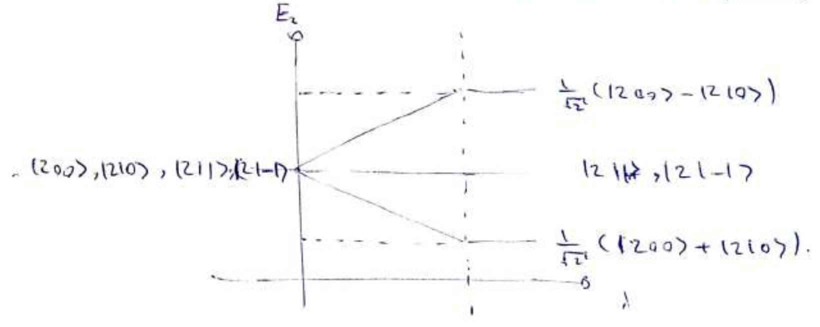
$$V=\begin{pmatrix} -3ea_0|\vec{E}| & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3ea_0|\vec{E}| & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

بنابراین تصحیح انرژی حاصل می‌شود؟

$$E_2 = E_2^{(0)} + \langle l_i | V | l_i \rangle + \dots$$

$$= \begin{cases} E_2^{(0)} \pm 3ea_0|\vec{E}| \\ E_2^{(0)} \end{cases}$$

به عبارتی حالت‌های $m=0$ و $m=\pm1$ به حالت $n=2$ که تبهگن بودند، اگر $m=0$ باشد به اندازه $E_2^{(1)} = \pm 3ea_0|\vec{E}|$ انرژی تغییر می‌کند و به ازای $m=\pm1$، انرژی همان مقدار باقی می‌ماند. ولی همچنان تبهگنی مربوط به $l_{m=\pm1}$ ها باقی می‌ماند.



لازم به ذکر است که چون تصحیح انرژی متناسب با توان اول $|\vec{E}|$ شد، به این اثر اشتارک "خطی" می‌گویند.

* ساختار ریز اتم هیدروژن گونه:

به عنوان یک مثال کاربردی اساسی بررسی اتم هیدروژن، که قبل‌تر هامیلتونی را فقط شامل نیروی کولنی در نظر گرفتیم،

حال تصحیح نسبیتی و جفت‌شدگی اسپین-مدار را نیز به عنوان اختلال در نظر می‌گیریم که به این دو تصحیح ساختار ریز گویند.

+ تصحیح نسبیتی:

با توجه به اینکه سرعت الکترون در حدود $\frac{c}{137}$ می‌باشد انتظار داریم به صورت خیلی جزئی، تصحیحات نسبیتی مهم باشند.

لذا برای اینکه این اثر را لحاظ کنیم می‌توان به جای بخش جنبشی کلاسیک در H، از مرتبه‌ی اول تصحیح که به صورت زیر می‌باشد استفاده کرد:

$$K = \sqrt{p^2c^2 + m_e^2c^4} - m_e c^2$$

$$= m_e c^2 \left\{ \left[1 + \frac{1}{2}\frac{p^2}{m_e^2c^2} - \frac{1}{8}\left(\frac{p^2}{m_e^2c^2}\right)^2 + \cdots \right] - 1 \right\},$$

$$\simeq \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3c^2} + \cdots$$

بنابراین می‌توان H کل را به صورت زیر نوشت:

$$H = H_0 + V_{Rel}$$

$$= \left(\frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{p^4}{8m_e^3c^2}$$

که به علت اینکه سرعت الکترون اندک است، V_{Rel} به عنوان اختلال پذیرفت و ① H را نیز به طور دقیق از قبل بلدیم.

② حال می‌خواهیم V را در پایه‌های H_0 بنویسیم:

$$V_{Rel} = \langle nlm | -\frac{p^4}{8m_e^3c^2} | nlm \rangle$$

$$V_{Rel} = -\frac{1}{2m_e c^2}\langle nlm|\left(H_0 + \frac{Ze^2}{r}\right)^2|nlm\rangle$$

$$= -\frac{1}{2m_e c^2}\langle nlm|H_0^2 + H_0\frac{Ze^2}{r} + \frac{Ze^2}{r}H_0 + \left(\frac{Ze^2}{r}\right)^2|nlm\rangle$$

$$= -\frac{1}{2m_e c^2}\left\{E_n^{(0)2} + 2E_n^{(0)}(-2E_n^{(0)}) + \frac{4n}{l+\frac{1}{2}}E_n^{(0)2}\right\}$$ با توجه به 5.3(8,9):

$$= \frac{E_n^{0}}{2m_e c^2}\left(-3 + \frac{4n}{l+\frac{1}{2}}\right)$$

$$= -\frac{1}{2m_e c^2}\left(-\frac{1}{2}m_e c^2\frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\right)^2\left(-3 + \frac{4n}{l+\frac{1}{2}}\right)$$

$$= -\frac{1}{2}m_e c^2 Z^4\alpha^4\left[-\frac{3}{4n^4} + \frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}\right].$$

که در عبارت فوق $\alpha \equiv \frac{e^2}{\hbar c} \sim \frac{1}{137}$ می‌باشد.

حال چون حالت‌های H_0 تبهگنی دارند، باید V را قطری کنیم، اما با توجه به $V_{Rel} = -\frac{P^4}{8m_e^3c^2}$ که داریم:

$$[H_0, V] = 0 \quad , [V, L] = 0 \quad , [V, L^2] = 0$$

لذا خود به خود در پایه‌های H_0 که $\{|nlm\rangle\}$ باشند، قطری می‌باشد و عناصر روی قطر برابر مقدار ذیل می‌باشد:

$$V_{Rel} = -\frac{1}{2}m_e c^2 Z^4\alpha^4\left[-\frac{3}{4n^4} + \frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}\right]$$

بنابراین تصحیح انرژی به صورت ذیل در می‌آید:

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle l|V_{Rel}|l\rangle + \cdots$$

$$= E_n^{(0)} + \frac{1}{2}m_e c^2 Z^4\alpha^4\left[-\frac{3}{4n^4} + \frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}\right] + \cdots$$

+ تصحیح جفت شدگی اسپین ـ مدار:

از دید الکترون، پروتون در حال چرخش به دور او می‌باشد. لذا انتظار داریم یک میدان مغناطیسی مانند B ایجاد کند و از آنجا که خود الکترون (به دور خود می‌گردد) گشتاور مغناطیسی دارد، روی آن نیرو وارد می‌شود:

$$V_{LS} = -\vec{\mu}\cdot\vec{B}_{eff}$$

همانطور که از فصل یک به یاد داریم $\vec{\mu}_{electron} = -\frac{g e \vec{S}}{2 m_e c}$ است که در آن $g=2$ می‌باشد. لذا:

$$V_{LS} = \frac{g e \vec{S}}{2 m_e c}\cdot\left(\frac{\vec{v}}{c}\times\vec{E}\right)$$

پتانسیل کولنی

$$= \frac{g e \vec{S}}{2 m_e c}\left\{\frac{\vec{p}}{m_e c}\times\frac{\hat{r}}{-e}\frac{dV_c}{dr}\right\}$$

$$= \frac{g}{2 m_e^2 c^2}\frac{1}{r}\frac{dV_c}{dr}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

اما توجه شود که این بیان در چارچوب ساکن درست است و در چارچوب الکترون که به دلیل چرخش ساکن نیست محسوب نمی‌شود تصحیحات سینماتیکی نیاز دارد که به حرکت تقدیمی توماس موسوم است و به سادگی یک عامل $\frac{1}{2}$ اضافه باید کرد یا به بیان دیگر حرکت تقدیمی توماس عدد g را از مال g تقسیم می‌کند (جزئیات در کتاب الکترودینامیک جکسون) بنابراین:

$$V_{LS} = \frac{1}{2 m_e^2 c^2}\frac{1}{r}\frac{dV_c}{dr}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

بنابراین می‌توان H را به صورت ذیل نوشت:

$$H = H_0 + V_{LS}$$

$$= \left(\frac{p^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r}\right) + \frac{1}{2 m_e^2 c^2}\frac{1}{r}\frac{dV_c}{dr}\vec{L}\cdot\vec{S}$$

که می‌توان V را به عنوان اختلال گرفت ① با تابع دقیق H_0 را نیز داریم:

باتوجه به اینکه میخواهیم از شر قطری کردن همانند قبل خلاص شویم H را میخواهیم در پایه‌هایی بنویسیم که V نیز در آن

خود به خود قطری باشد. لذا پایه‌هایی که برای H_0 برگزیده‌ایم به جای $\{L^2, L_z, S^2, S_z\}$، $\{L^2, S^2, J^2, J_z\}$ را

در نظر میگیریم که در آن $J = L + S$ می‌باشد لذا باتوجه به جمع V_{LS}، در این پایه‌های H_0، قطری می‌شود. چراکه:

$$\vec{L}\cdot\vec{S} = \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2) \qquad \star$$

بنابراین:

$$[\vec{L}\cdot\vec{S}, J\cdot J] = 0 \quad , \quad [\vec{L}\cdot\vec{S}, J_z] = 0$$

② حال میخواهیم V_{LS} را در پایه‌های H_0 (جدید) بنویسیم:

$$V_{LS} = \langle n l \tfrac{1}{2} j m_j | V_{LS} | n l \tfrac{1}{2} j m_j \rangle$$

$$= \frac{1}{2m_e^2c^2} \langle n l \tfrac{1}{2} j m_j | \frac{1}{r}\frac{dV_c}{dr} \vec{L}\cdot\vec{S} | n l \tfrac{1}{2} j m_j \rangle$$

باتوجه به $\star$ ویژه‌مقادیر $\vec{L}\cdot\vec{S}$ در پایه‌هایی که قطری است در آن می‌شود:

$$V_{LS} = \frac{1}{2m_e^2c^2} \frac{1}{2}[j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)]\hbar^2 \langle \frac{1}{r}\frac{dV_c}{dr} \rangle .$$

باتوجه به اینکه $s = \frac{1}{2}$ است $s(s+1) = \frac{3}{4}$ ، و باتوجه به اینکه $V_c = -\frac{Ze^2}{r}$ است $\frac{1}{r}\frac{dV_c}{dr} = \frac{Ze^2}{r^3}$ میرسیم. لذا باتوجه به معادلهٔ

5.3.30 و اینکه j فقط مقادیر $l \pm \frac{1}{2}$ را میگیرد، میتوان نوشت:

$$V_{LS} = -\frac{Z^2\alpha^2}{2n\,l(l+1)(l+\frac{1}{2})} E_n^{(0)} \begin{cases} l & ; j = l + \frac{1}{2} \\ -(l+1) & ; j = l - \frac{1}{2} \end{cases}$$

حال چون H تبهگنی دارد نیاز داریم که V_{LS} را قطری کنیم اما همانطور که در بالا گفته شد، V_{LS} در این پایه‌های H_0، قطری است. اما

بنابراین تصحیح انرژی به صورت زیر می‌شود:

$$E_n = E_n^{(0)} + \langle l | V_{LS} | l \rangle + \cdots$$

$$= E_n^{(0)} - \frac{Z^2\alpha^2}{2nl(l+1)(l+\frac{1}{2})} E_n^{(0)} \left\{ \begin{array}{ll} l & ; \; j = l+\frac{1}{2} \text{ برای} \\ -(l+1) & ; \; j = l-\frac{1}{2} \text{ برای} \end{array} \right\} + \cdots$$

+ تصحیح ساختار ریز:

با در نظر گرفتن تصحیح نسبیتی و تصحیح جفت‌شدگی اسپین - مدار می‌توان نوشت:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_{n_{fs}}^{(1)} + \cdots$$

$$= E_n^{(0)} + \frac{E_n^{(0)2}}{3m_e c^2}\left(3 - \frac{4n}{j+\frac{1}{2}}\right) + \cdots$$

$$\simeq E_n^{(0)} \left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}} - \frac{3}{4}\right) \right].$$

- لازم به یادآوری است که ساختار ریز تبهگنی در l را از میان بر می‌دارد.

- همینطور، تصحیحاتی مانند "انتقال لمب" که به کوانتش میدان کولنی مربوط است و "ساختار فوق ریز" که ناشی از برهم‌کنش مغناطیسی میان گشتاورهای مغناطیسی الکترون و پروتون است، نیز وجود دارد که می‌توان بررسی کرد.

* اثر زیمان:

وقتی یک اتم هیدروژن گونه در یک میدان مغناطیسی خارجی یکنواخت قرار گیرد، سطوح انرژی‌اش انتقال می‌یابند که به این پدیده اثر زیمان گویند. برای چنین سیستمی می‌توان هامیلتونی زیر را نوشت:

$$H = \frac{1}{2m_e}\left(\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 + e\varphi_c^{(r)} + H_{fs} - \vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{ext}$$

که در آن φ_c پتانسیل کولنی الکترون و هسته، H_{fs} تصحیحات ساختار ریز می‌باشد و A پتانسیل برداری میدان مغناطیسی است.

در راستای z متصور شویم $\vec{B}_{ext}=B\hat{z}$ و $\vec{A}=\frac{1}{2}\vec{B}_{ext}\times\vec{x}$ می‌باشد. چرا که:

$$\vec{A}=\frac{1}{2}(B_0 y\hat{x}-B_0 x\hat{y})$$

و لذا:

$$\vec{\nabla}\times\vec{A}=-\frac{B_0}{2}\left(\vec{\nabla}\times(y\hat{x})-\vec{\nabla}\times(x\hat{y})\right)=-\frac{B_0}{2}(-2\hat{z})=B_0\hat{z}.$$

و همچنین می‌توان جمله اول هامیلتونی را به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$(\vec{P}-\frac{e}{c}\vec{A})^2=\vec{P}^2-\frac{e}{c}(\vec{P}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{P})+\frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2$$

$$=\vec{P}^2-\frac{e}{c}(2\vec{A}\cdot\vec{P}+[\vec{P},\vec{A}])+\frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2$$

$$=\vec{P}^2-\frac{e}{c}2\vec{A}\cdot\vec{P}+\frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2+\frac{e}{c}i\hbar\vec{\nabla}\cdot\vec{A}$$

که جمله آخر با پیمانه کولن صفر می‌شود. حال با جایگذاری $\vec{B}_{ext}$ و $\vec{A}$ مربوط به $\vec{B}_{ext}=B_0\hat{z}$ می‌توان نوشت:

$$(\vec{P}-\frac{e}{c}\vec{A})^2=\vec{P}^2-\frac{e}{c}2\frac{1}{2}(\vec{B}_{ext}\times\vec{x})\cdot\vec{P}+\frac{e^2}{c^2 4}(\vec{B}_{ext}\times\vec{x})(\vec{B}_{ext}\times\vec{x})$$

$$=P^2-\frac{e}{c}B_{ext}\cdot(\vec{x}\times\vec{P})+\frac{e}{4c^2}\{B_{ext}^2\vec{x}^2-(\vec{B}_{ext}\cdot\vec{x})^2\}$$

$$=\vec{P}^2-\frac{e}{c}\vec{B}_{ext}\cdot\vec{L}+\frac{e^2}{4c^2}B_0^2\vec{x}_\perp^2$$

بنابراین با قرار دادن جمله اول به صورت فوق و H_{fs} و φ_c می‌توان H را به صورت زیر نوشت:

$$H=\frac{1}{2m}P^2+\frac{-ze^2}{r}+\left\{\frac{P^4}{8m_e^3c^2}+\frac{1}{2m_e^2c^2}\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{-ze^2}{r}\right)\vec{L}\cdot\vec{S}\right\}$$

$$-\vec{B}_{ext}\left(\frac{e}{2m_ec}\vec{L}+\frac{ge}{2m_ec}\vec{S}\right)+\frac{e^2}{8m_ec^2}\vec{B}_{ext}^2\vec{x}_\perp^2.$$

حال در میدان ضعیف با صرف‌نظر کردن از جمله‌ی آخر و ترکیب (*) $H_z = -\vec{B}_{ext}\left(\frac{e}{2m_ec}\vec{L} + \frac{ge}{2m_ec}\vec{S}\right)$ داریم:

$$H = H_0 + H_{fs} + H_z$$

که در آن H_0 همان حالات اتم هیدروژن است که به طور دقیق بلدیم.

+ اثر زیمان میدان ضعیف:

① اگر میدان $B_{ext} \ll B_{int}$ باشد، $H_0 + H_{fs}$ را به عنوان بخش اصلی که دارای انرژی به دست آمده در ص 63 هستند، و H_z را به عنوان اختلال اختیار کرده و حل می‌کنیم.

② حال باید H_z را در پایه‌های بخش اصلی بنویسیم و می‌دانیم از بخش قبل که پایه‌های مشترک H_0 و H_{fs} به صورت $\{n,l,j,m_j\}$ می‌باشد. لذا:

$$V = \langle nljm_j | H_z | nljm_j \rangle$$

$$= \langle nljm_j | \frac{e}{2m_ec}(\underbrace{L_z + 2S_z}_{J_z + S_z}) B_0 | nljm_j \rangle$$

$$= -\frac{eB_0}{2m_ec}\left(m_j\hbar + \langle nljm_j | S_z | nljm_j \rangle\right)$$

با توجه به معادله‌ی 3.488 و $\vec{L}^2 = (\vec{J}-\vec{S})^2 = \vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{J}\cdot\vec{S} - \vec{S}\cdot\vec{J}$:

$$V = -\frac{eB_0}{2m_ec}\left(m_j\hbar + \frac{\langle nljm_j | \vec{J}\cdot\vec{S} | njm \rangle}{\hbar^2 j(j+1)} \langle jm_j | J_z | jm_j \rangle\right)$$

$$= -\frac{eB_0}{2m_ec}\left(m_j\hbar + \frac{[j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)]\hbar^2}{2\hbar^2 j(j+1)} m_j\hbar\right)$$

با توجه به اینکه $j = l \pm \frac{1}{2}$ است:

$$= -\frac{eB_0}{2m_ec} m_j\hbar\left(1 \pm \frac{1}{2l+1}\right)$$

با توجه به اینکه پتانسیل اصلی تبهگنی l ندارد و در حضور میدان مغناطیسی نیز m تبهگنی ندارد، نیازی به قطری کردن نیست و لذا

تصحیحات انرژی به دست می‌آید:

از صفحه 63 داریم.

$$E_n = E_n^{fs} + \langle n|V|n\rangle + \cdots$$

$$= E_n^{(0)}\left[1+\frac{\alpha^2}{n^2}\left(\frac{n}{j+\frac{1}{2}}-\frac{3}{4}\right)\right] - \frac{eB_0}{2m_ec}\, m_j\hbar\left(1\pm\frac{1}{2l+1}\right)+\cdots$$

+ اثر زیمان میدان قوی:

① در صورتی که $B_{ext} \gg B_{int}$ باشد در واقع H_Z سهم بزرگتری را دارد و نقش اصلی H_0+H_Z را بر عهده دارد که طبق درس قبل

اگر $\vec{B}_{ext}=B_0\hat{z}$ باشد:

$$H_Z=\frac{e}{2m}B_{ext}(L_z+2S_z)$$

بنابراین واضح است که مقدار انرژی به دست قسمت مختل نشده برابر مقدار زیر باشد:

$$E_n^{Z}=E_n^{(0)}+\frac{eB_0}{2m_ec}\hbar(m_l+2m_s)$$

② حال اگر بخواهیم تصحیحات مربوط به ساختار ریز را لحاظ کنیم، باید H_{fs} را در پایه H_0+H_Z که $\{n\, l\, m_l\, m_s\}$ است

بنویسیم:

$$V=\langle n l m_l m_s|\, H_{rel}+H_{LS}\,|n l m_l m_s\rangle$$

③ حال بعد از قطری کردن می‌توان تصحیحات انرژی را نیز به دست آورد.

+ اثر زیمان میدان متوسط:

در صورتی که H_Z و H_{fs} به یک اندازه مهم باشند دیگر هر پایه‌ای که باید به دنبال یک مجموعه پایه جدید برای هر دو تا باشیم.

(برای جزئیات بیشتر در بخش 6.4.3 گریفیث)

— روش وردشی.

• به عنوان مروری بر روش‌های تقریبی اخیر، WKB، بیشتر به حالت‌های شبه کلاسیکی کارایی داشت.

اختلال مستقل از زمان نیز مستلزم این بود که H_0 را دقیقاً بلد باشیم و گاها این مقدور نمی‌باشد.

لذا در این قسمت با روش دیگری کار می‌کنیم که موسوم به روش وردشی است ولی تنها به حالت پایه کارایی دارد.

• به کمک هامیلتونی می‌توان یک حدس دلخواه به حالت پایه اش با پارامترهای قابل تنظیم زد، و با $|\tilde{o},\lambda\rangle$ نمایش داد.

توجه شود که این حدس هرچه منطقی‌تر باشد، دقت انرژی تخمینی نیز بالاتر می‌رود.

می‌توان به چنین حالت حدسی ای اندازه‌ی چشمداشتی H را حساب کرد:

$$\langle\tilde{o},\lambda|H|\tilde{o},\lambda\rangle = \sum_{k,l}\langle\tilde{o},\lambda|k\rangle\underbrace{\langle k|H|l\rangle}_{=E_k\delta_{kl}}\langle l|\tilde{o}\lambda\rangle$$

$$= \sum_k E_k\langle\tilde{o},\lambda|k\rangle\langle k|\tilde{o},\lambda\rangle$$

واضح است که $\sum_k E_k\langle\tilde{o},\lambda|k\rangle\langle k|\tilde{o},\lambda\rangle \geq E_0\sum_k\langle\tilde{o},\lambda|k\rangle\langle k|\tilde{o},\lambda\rangle$ برقرار است لذا:

$$\langle\tilde{o},\lambda|H|\tilde{o},\lambda\rangle \geq E_0\sum_k\langle\tilde{o},\lambda|k\rangle\langle k|\tilde{o},\lambda\rangle$$

$$\geq E_0\langle\tilde{o},\lambda|\tilde{o},\lambda\rangle$$

اگر از ابتدا حالت حدسی را بهنجار کرده باشیم $\langle\tilde{o},\lambda|\tilde{o},\lambda\rangle=1$ خواهد بود. و می‌توان گفت با تعریف $\tilde{E}_0(\lambda)=\langle\tilde{o}\lambda|H|\tilde{o},\lambda\rangle$:

$$\tilde{E}_0(\lambda) \geq E_0$$

بنابراین به پیدا کردن بهترین تخمین باید $\tilde{E}_0(\lambda)$ را کمینه کرد:

$$\frac{d}{d\lambda}\tilde{E}_0(\lambda)\Big|_{\lambda_0}=0 \quad \text{بهترین تخمین}$$

* چاه پتانسیل دلتا :

به عنوان اولین و ساده‌ترین مثال که حل تحلیلی اش را نیز داریم تا مقایسه کنیم، هامیلتونی زیر را در نظر بگیرید:

$$H = \frac{p^2}{2m} - a\,\delta(x)$$

+ حل دقیق را از قبل می‌دانیم که به صورت زیر برای حالت پایه:

$$\psi_0(x) = \frac{\sqrt{ma}}{\hbar}\, e^{-\frac{ma|x|}{\hbar^2}} \quad ; \quad E_0 = -\frac{ma^2}{2\hbar^2}$$

+ حال با روش وردشی، ابتدا یک حالت باید به آزمایش حدس بزنیم، ولی از آنجا که یک چاه متقارن داریم حدس یک تابع گاوسی را داریم:

$$\tilde{\psi}_0(x,b) = \left(\frac{2b}{\pi}\right)^{\frac14} e^{-bx^2}$$

b پارامتر متغیر

حال مقدار چشمداشتی H را در حالت پایه حدسی را محاسبه می‌کنیم:

$$\tilde{E}_0(b) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}_0^*(x,b)\, H\, \tilde{\psi}_0(x,b)\, dx$$

$$= \sqrt{\frac{2b}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-bx^2}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} - a\,\delta(x)\right] e^{-bx^2}$$

$$= \sqrt{\frac{2b}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-bx^2}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\left\{(-2bx)^2 - 2b\right\} - a\,\delta(x)\right\} e^{-bx^2}$$

با توجه به اینکه $\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-2bx^2} = \sqrt{\frac{\pi}{2b}}$ ، می‌توان نوشت $\Longrightarrow$ $\int_{-\infty}^{\infty} dx\, x^2 e^{-2bx^2} = -\frac12 \frac{d}{db}\int dx\, e^{-2bx^2} = -\frac12\frac{d}{db}\sqrt{\frac{\pi}{2b}} = \frac14\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{b^{3/2}}$ ؛ بنابراین:

$$\tilde{E}_0(b) = \sqrt{\frac{2b}{\pi}}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(4b^2\,\frac14\sqrt{\frac{\pi}{2b}}\,\frac1b - 2b\sqrt{\frac{\pi}{2b}}\right) - a\right]$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}b - \sqrt{\frac{2b}{\pi}}\,a$$

حال با کمینه کردن مقدار $\bar{E}(b)$ ، پارامتر تغییر را بدست می‌آوریم و حد انرژی حالت پایه را:

$$\frac{d}{db}\bar{E}(b)=0$$

$$\frac{\hbar^2}{2m}-\frac{\alpha}{\sqrt{2\pi b}}=0$$

از اینجا بدست می‌آید:

$$b_0=\frac{2m^2\alpha^2}{\pi\hbar^4}$$

که با جایگذاری در $\tilde{\psi}_0(m,b)$ و $\bar{E}(b)$ می‌توان تخمین را ارائه کرد:

$$\tilde{\psi}_0(m,b_0)=\sqrt{\frac{2m\alpha^2}{\pi\hbar^2}}\exp\left(-\frac{2}{\pi}\left(\frac{m\alpha x}{\hbar^2}\right)^2\right)\ ;\ \bar{E}_0(b_0)=-\frac{m\alpha^2}{\pi\hbar^2}$$

در مقایسه با حل دقیق بسیار نزدیک به هم هستند که $E_0 < \bar{E}_0(b_0)$ می‌باشد.