

چرا به روش تقریبی اختلال نظریه اختلال
گویند؟

نظریه اختلال غیر تبهگن با تبهگن چه فرقی دارد؟

نظریه اختلال غیر تبهگن دستگاه های متناهی با
دستگاه های نامتناهی چه فرقی دارد؟

نظریه اختلال تبهگن دستگاه های متناهی با
دستگاه های نامتناهی چه فرقی دارد؟

Approximation Methods

TIME-INDEPENDENT PERTURBATION THEORY: NONDEGENERATE CASE

Few problems in quantum mechanics—with either time-independent or time-dependent Hamiltonians—can be solved exactly.

Inevitably we are forced to resort to some form of approximation methods.

One may argue that with the advent of high-speed computers it is always possible to obtain the desired solution numerically to the requisite degree of accuracy;

nevertheless, it remains important to understand the basic physics of the approximate solutions even before we embark on ambitious computer calculations.

This chapter is devoted to a fairly systematic discussion of approximate solutions to bound-state problems.

We assume that we have found the eigenvalues and the complete set of eigenfunctions for a Hamiltonian H_0 ,

$$H_0 |\Phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n\rangle$$

Eigenfunctions in x space will be denoted by $\Phi_n(r) = \langle r | \Phi_n \rangle$ but at this stage we use a general formulation (without indicating a specific space).

Now we ask for the eigenvalues and eigenfunctions for the Hamiltonian:

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

Now we want to solve

$$(H_0 + \lambda H_1) |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$$

In general we can take Hamiltonian H as a matrix.

We can write

$$H_{mn} = \langle \Phi_m | H | \Phi_n \rangle = E_m^{(0)} \delta_{mn} + \langle \Phi_m | \lambda H_1 | \Phi_n \rangle$$

In finite space, that is if the matrix dimension is finite, diagonalization of the matrix is identical to solving a set of N allegorical equation.

However, in general matrixes are infinite and so we use perturbation theory.

We will express the desired quantities as power series in λ .

The question of convergence of the series will not be discussed.

Frequently one can show that the series cannot be convergent, and yet the first few terms, when λ is small, do properly describe the physical system.

We will assume that as $\lambda \rightarrow 0$, $E_n \rightarrow E_n^{(0)}$ and $|\Psi_n\rangle \rightarrow |\Phi_n\rangle$.

Since the $|\Phi_n\rangle$ form a complete set, we may expand $|\Psi_n\rangle$ in a series involving $|\Phi_n\rangle$.

We write:

$$|\Psi_n\rangle = N(\lambda) \left\{ |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} C_{nk}(\lambda) |\Phi_k\rangle \right\}$$

Therefore $N(\lambda)$ is there to allow us to normalize the $|\Psi_n\rangle$.

We have the freedom to choose the phase of $|\Psi_n\rangle$, and we choose it such that the coefficient of $|\Phi_n\rangle$ in the expansion is real and positive.

Since we require that $|\Psi_n\rangle \rightarrow |\Phi_n\rangle$ when $\lambda \rightarrow 0$, we have

$$N(0) = 1, \quad C_{nk}(0) = 0$$

More generally, we have

$$C_{nk}(\lambda) = \lambda C_{nk}^{(1)} + \lambda^2 C_{nk}^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

The Schrodinger equation then reads

$$\begin{aligned} (H_0 + \lambda H_1) & \left\{ |\Phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + \dots \right\} \\ & = \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \right) \left\{ |\Phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + \dots \right\} \end{aligned}$$

Note that the normalization factor $N(\lambda)$ does not appear in this linear equation.

Identifying powers of λ yields a series of equations.

The first one is:

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + H_1 |\Phi_n\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle$$

$$E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle = H_1 |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) H_0 |\Phi_k\rangle - E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle$$

$$E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle = H_1 |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) E_k^{(0)} |\Phi_k\rangle - E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle$$

$$E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle = H_1 |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle$$

$$E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle = H_1 |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle$$

$$E_n^{(1)} \langle \Phi_n | \Phi_n \rangle = \langle \Phi_n | H_1 | \Phi_n \rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nk}^{(1)}(\lambda) \langle \Phi_n | \Phi_k \rangle$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n | H_1 | \Phi_n \rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nk}^{(1)}(\lambda) \delta_{nk}$$

$$E_n^{(1)} = \langle \Phi_n | H_1 | \Phi_n \rangle$$

This is a very important formula.

It states that the first order energy shift for a given state is just the expectation value of the perturbing potential in that state.

If the change in the potential is of a definite sign, the energy shift will have the same sign.

The explicit form of $E_n^{(1)}$

$$E_n^{(1)} = \int d^3r \Phi_n^*(\mathbf{r}) H_1(\mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{r})$$

Shows that for the shift to be significant, both the potential change and the probability density $|\Phi_n(\mathbf{r})|^2$ must be large.

If we take the scalar product of the following equation with Φ_m , for $m \neq n$, then:

$$E_n^{(1)} |\Phi_n\rangle = H_1 |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle$$

$$E_n^{(1)} \langle \Phi_m | \Phi_n \rangle = \langle \Phi_m | H_1 | \Phi_n \rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nk}^{(1)}(\lambda) \langle \Phi_m | \Phi_k \rangle$$

$$0 = \langle \Phi_m | H_1 | \Phi_n \rangle + \sum_{k \neq n} (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nk}^{(1)}(\lambda) \delta_{mk}$$

$$0 = \langle \Phi_m | H_1 | \Phi_n \rangle + (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) C_{nm}^{(1)}$$

$$C_{nm}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_m | H_1 | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$C_{nk}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_k | H_1 | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

The numerators is the matrix element of H_1 in the basis of states in which H_0 is diagonal.

This formulas is used in the next equation, which comes from the identification of terms proportional to λ^2 .

$$\begin{aligned}
 & (H_0 + \lambda H_1) \left\{ |\Phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + \dots \right\} \\
 &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) \left\{ |\Phi_n\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + \dots \right\}
 \end{aligned}$$

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\Phi_k\rangle + H_1 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)}(\lambda) |\Phi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle + E_n^{(2)}$$

Taking the scalar product with Φ_n Yields

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \langle \Phi_n | H_1 | \Phi_k \rangle C_{nk}^{(1)}$$

$$C_{nk}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_k | H_1 | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Phi_n | H_1 | \Phi_k \rangle \langle \Phi_k | H_1 | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Phi_k | H_1 | \Phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

The last line follows from the hermiticity of H_1 .

This, too, is a very important formula, especially since the first order shift frequently vanishes on the ground of the symmetry.

We may interpret the formula as follows:

The second order energy shift is the sum of terms, whose strength is given by the square of the matrix element connecting the given state Φ_n to all other states by perturbing potential, weighted by the reciprocal of the energy difference between the states.

We can draw several conclusions from the formula:

(a) If $|\Phi_n\rangle$ is the ground state, that is, the state of lowest energy, then the denominator in the sum is always negative, and hence

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Phi_k | H_1 | \Phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

Is always negative.

(b) All other things being equal, that is, if all the matrix elements of H_1 are of roughly the same order of magnitude (which is the kind of guess one would make without more specific knowledge), then nearby levels have a bigger effect on the second order energy shift than distant ones have.

(c) If an important level “k”—important in the sense of lying , or of $\langle \Phi_k | H_1 | \Phi_k \rangle$ being large— lies above the given level “n”, then the second order shift is downwards; if it lies below, the shift is upward. We speak of this as a tendency of levels to repel each other.

An expression for $C_{nk}^{(2)}$ may be obtained from

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\Phi_k\rangle + H_1 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} |\Phi_k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} |\Phi_k\rangle + E_n^{(2)}$$

By taking the scalar product of the with Φ_m , for $m \neq n$, then, but we shall not require this formula.

Also $N(\lambda)$ can be determined from

$$|\Psi_n\rangle = N(\lambda) \left\{ |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} C_{nk}(\lambda) |\Phi_k\rangle \right\}$$

$$\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = N^2(\lambda) \left\{ 1 + \lambda^2 \sum_{k \neq n} C_{nk}(\lambda) + \dots \right\}$$

$N(\lambda)$ is therefore 1 to first order in λ .

Hence, to first order in λ , we may write

$$|\Psi_n\rangle = |\Phi_n\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \Phi_k | \lambda H_1 | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\Phi_k\rangle$$

a formula that is sometimes useful.

Example: calculate the energy shift up to first order in $q\varepsilon$ of a charged particle for which their Hamiltonian:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

is perturbed by an electric field

$$H_1 = q\varepsilon x$$

We must to first order calculate:

$$q\varepsilon \langle n | x | n \rangle$$

We can easily show that

$$\langle n | x | n \rangle = 0$$

One way is to use the previous formula as follows:

$$A = \sqrt{\frac{m\omega}{2}}x + i\frac{p}{\sqrt{2m\omega}}$$

$$A^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2}}x - i\frac{p}{\sqrt{2m\omega}}$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(A + A^\dagger)$$

$$A |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$$

$$A^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$$

$$\langle n | x | n \rangle = \sqrt{n} \langle n | n-1 \rangle + \sqrt{n+1} \langle n+1 | n \rangle$$

$$\langle n | x | n \rangle = 0 + 0 = 0$$

Another way is this that the matrix element contains integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \Phi_n^*(x) x \Phi_n(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dx x |\Phi_n(x)|^2$$

And since $|\Phi_n(x)|^2$ is always an even variable of x therefore the integral of an odd integrand ($x |\Phi_n|^2$) becomes zero.

Expression in second order contains

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \Phi_k | \lambda H_1 | \Phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

$$E_n^{(2)} = q^2 \varepsilon^2 \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | x | n \rangle|^2}{\hbar \omega (n - k)} = \frac{q^2 \varepsilon^2}{\hbar \omega} \frac{\hbar}{2m\omega} \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | A + A^\dagger | n \rangle|^2}{n - k}$$

$$E_n^{(2)} = \frac{q^2 \varepsilon^2}{2m \omega^2} \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | A + A^\dagger | n \rangle|^2}{n - k}$$

Only $k=n-1$ and $k=n+1$ terms are nonzero in the above expression and thus

$$E_n^{(2)} = \frac{q^2 \varepsilon^2}{2m \omega^2} \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | A + A^\dagger | n \rangle|^2}{n - k}$$

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \frac{q^2 \varepsilon^2}{2m \omega^2} \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | A + A^\dagger | n \rangle|^2}{n - k} \\ &= \frac{q^2 \varepsilon^2}{2m \omega^2} \left(\frac{|\sqrt{n}|^2}{1} + \frac{|\sqrt{n+1}|^2}{-1} \right) = -\frac{q^2 \varepsilon^2}{2m \omega^2} \end{aligned}$$

This result
does not
depend on n .

Since the total potential energy is equal to

$$\frac{1}{2} m \omega^2 x^2 + q \varepsilon x = \frac{1}{2} m \omega^2 \left(x^2 + \frac{2q\varepsilon}{m\omega^2} x \right)$$

$$= \frac{1}{2} m \omega^2 \left(x + \frac{q\varepsilon}{m\omega^2} \right)^2 - \frac{q^2 \varepsilon^2}{2m\omega^2}$$

$$E_n^{(2)} = -\frac{q^2 \varepsilon^2}{2m\omega^2}$$

The obtained expression is correct.

Thus the perturbation shifts the center of the potential with the magnitude of $q\varepsilon/(m\omega^2)$ and downwards the energy with the magnitude of $q^2\varepsilon^2/(2m\omega^2)$ that is consistent with the result of the second order perturbation.

نظریه اختلال تبهگن

اگر هامیلتونی مختل نشده دو یا چند ویژه مقدار یکسان داشته باشد با شکل خاصی

رو به رومی سویم. معادلات

$$C_{nk}^{(1)} = \frac{\langle \Phi_k | H_1 | \Phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}$$

نشان می دهد که به ازای مقادیری از n و m که به ازای آنها $E_n^{(0)}$ و $E_m^{(0)}$ برابر می شوند $C_{nm}^{(1)}$ بینهایت می شود.

چنین مواردی زمانی رخ می دهد که ویژه مقادیر هامیلتونی H_0 تبهگن باشند.

روش کلی این است که نخست تبهگنی را از بین برد و سپس مانند سابق عمل کرد.

به عنوان مثال برای یک ماتریس 3×3 این کار را انجام می دهیم.

فرض می کنیم که $E_1^{(0)} = E_2^{(0)} = E^{(0)}$ باشد. در این صورت خواهیم داشت:

$$H_0 = \begin{pmatrix} E^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_3^{(0)} \end{pmatrix}$$

$$\lambda H_1 = \begin{pmatrix} \lambda h_{11} & \lambda h_{12} & \lambda h_{13} \\ \lambda h_{21} & \lambda h_{22} & \lambda h_{23} \\ \lambda h_{31} & \lambda h_{32} & \lambda h_{33} \end{pmatrix}$$

$$h_{ij} = h_{ji}^*$$

مشروط بر این که شرط هریتی

اینک مساله را به دو سمت

مست ماتریس 2×2 گوشه بالایی
سمت چپ را قطری می کنیم.

$$\lambda H_1 = \begin{pmatrix} \lambda h_{11} & \lambda h_{12} & \lambda h_{13} \\ \lambda h_{21} & \lambda h_{22} & \lambda h_{23} \\ \lambda h_{31} & \lambda h_{32} & \lambda h_{33} \end{pmatrix}$$

چنانچه قبلا گفتیم هر ماتریس هرمیتی H با تبدیل یکانی U قطری می شود:

$$U H U^\dagger = H_D$$

ماتریس یکانی ای که فقط به بلوک 2×2 گوشه بالایی سمت چپ اثر کند
به شکل زیر خواهد بود:

که در آن $\times$ ها U_{ij} های نامعلوم را نمایش می دهند.

آنچه که مهم است این است که این U بر H_0 اثری
ندارد، زیرا:

$$U = \begin{pmatrix} \times & \times & 0 \\ \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

گوشه پایین سمت راست در 1 ضرب می شود و گوشه 2×2 سمت چپ H_0 به شکل $E^{(0)} \times I_{2 \times 2}$ است.

چون $U I_{2 \times 2} U^\dagger = I_{2 \times 2}$ است، از این رو این گوشه تغییر نمی کند.

$$U H_0 U^\dagger = \begin{pmatrix} \times & \times & 0 \\ \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_3^{(0)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \times & \times & 0 \\ \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

دقت کنید که اینها نماد $\times$ می باشند نه نماد $\mathbf{x}$. این بدان معنی است که اعداد مجهول $\times$ در مکانهای مختلف می تواند با هم متفاوت باشند.

$$= \begin{pmatrix} E^{(0)} & 0 & 0 \\ 0 & E^{(0)} & 0 \\ 0 & 0 & E_3^{(0)} \end{pmatrix}$$

بنابراین اثر خالص قطری کردن این است که
ماتریس 2×2 روبه رو را قطری کنیم.

$$\begin{pmatrix} \lambda h_{11} & \lambda h_{12} \\ \lambda h_{21} & \lambda h_{22} \end{pmatrix}$$

$$\det \begin{pmatrix} \lambda h_{11} - \lambda \omega & \lambda h_{12} \\ \lambda h_{21} & \lambda h_{22} - \lambda \omega \end{pmatrix} = 0$$

محاسبه ویژه مقادیر
ماتریس 2×2 آسان
است.

$$(\lambda h_{11} - \lambda \omega)(\lambda h_{22} - \lambda \omega) - \lambda^2 h_{12} h_{21} = 0$$

$$\omega = \frac{h_{11} + h_{22} \pm \sqrt{(h_{11} + h_{22})^2 - 4h_{11}h_{22} + 4h_{12}h_{21}}}{2}$$

$$\omega_{1,2} = \frac{h_{11} + h_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_{11} - h_{22}}{2}\right)^2 + h_{12}h_{21}}$$

$$H = \begin{pmatrix} E^{(0)} + \lambda \omega_1 & 0 & \lambda h_{13} \\ 0 & E^{(0)} + \lambda \omega_2 & \lambda h_{23} \\ \lambda h_{31} & \lambda h_{32} & E_3^{(0)} \end{pmatrix}$$

بنابراین پس از قطری کردن ماتریس کل به شکل زیر در می آید:

$$\omega_{1,2} = \frac{h_{11} + h_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{h_{11} - h_{22}}{2}\right)^2 + h_{12}h_{21}}$$

که در آن:

پس می توانیم فرمولهایی را که در نظریه احتمالات غیر بهمان به دست آورده بودیم بدون هیچ گونه دستکاری به کار ببریم.

اگر با ماتریس 5×5 شروع می کردیم و سه ویژه مقدار H_0 با هم برابر بودند، آنگاه باید زیر ماتریس 3×3 از ماتریس λH_1 را قطری می کردیم که انجام آن دردسر دارد ولی اصول فرقی نمی کند.

به همین منوال اگر در مثال 3×3 قبلی هر سه ویژه مقدار H_0 با هم برابر بودند، آنگاه مجبور بودیم ماتریس 3×3 ی λH_1 را قطری کنیم که جوابهای دقیق به دست می آمد چون در این صورت خود H قطری می شد.

بحث نظریه اختلال تبهگن را بیش از این پی می گیریم:

در نظریه اختلال تبهگن مساله این است که به جای یک $|\Phi_n\rangle$ منحصر به فرد مجموعه ای متناهی از $|\Phi_n^{(i)}\rangle$ ها وجود دارد که جملگی انرژی یکسانی مانند $E_n^{(0)}$ دارند.

این مجموعه را می توان نسبت به برچسب i راسته‌نجار کرد، زیرا چنانچه در بخش قبل دیدیم این برچسب می تواند با ویژه مقادیر برخی از عملگرهای هرمیتی جابه جا شونده وابسته باشد.

از این رو مجموعه $|\Phi_n^{(i)}\rangle$ را چنان اختیار می کنیم که:

$$\langle \Phi_m^{(i)} | \Phi_n^{(j)} \rangle = \delta_{mn} \delta_{ij}$$

راه طبیعی منظور کردن تبهگنی این است که تابع موج $|\Psi_n\rangle$ را با عبارتی شامل ترکیبهای خطی از ویژه توابع تبهگن H_0 جایگزین کنیم:

$$|\Psi_n\rangle = N(\lambda) \left\{ \sum_i \alpha_i |\Phi_n^{(i)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i |\Phi_k^{(i)}\rangle + \dots \right\}$$

ضرایب α_i ، β_i و ... را باید تعیین کنیم.

اگر رابطه فوق را در معادله شرودینگر قرار دهیم:

$$H = H_0 + \lambda H_1$$

$$H_0 |\Phi_n\rangle = E_n^{(0)} |\Phi_n\rangle$$

$$(H_0 + \lambda H_1) |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle$$

$$C_{nk}(\lambda) = \lambda C_{nk}^{(1)} + \lambda^2 C_{nk}^{(2)} + \dots$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i |\Phi_k^{(i)}\rangle + H_1 \sum_i \alpha_i |\Phi_n^{(i)}\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i |\Phi_k^{(i)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_i \alpha_i |\Phi_n^{(i)}\rangle$$

حاصل ضرب نرده ای این معادله با $|\Phi_n^{(j)}\rangle$ معادله جا به جایی مرتبه اول را می دهد:

$$\sum_i \alpha_i \langle \Phi_n^{(j)} | H_1 | \Phi_n^{(i)} \rangle = \alpha_j E_n^{(1)}$$

که یک مساله ویژه مقدار با ابعاد متناهی است.

مثلا چنانچه تبهگنی دوگانه وجود داشته باشد و اگر از نماد گذاری زیر استفاده کنیم:

آنگاه معادله ویژه مقدار فوق را می توان به صورت زیر نوشت:

$$\langle \Phi_n^{(j)} | H_1 | \Phi_n^{(i)} \rangle = h_{ji}$$

$$\begin{cases} h_{11}\alpha_1 + h_{12}\alpha_2 = E_n^{(1)}\alpha_1 \\ h_{21}\alpha_1 + h_{22}\alpha_2 = E_n^{(1)}\alpha_2 \end{cases}$$

ویژه مقادیر $E_n^{(1)}$ و ویژه حالت‌های α_i را می‌توان از این معادله تعیین کرد مشروط بر این که شرط زیر

را اضافه کنیم.

$$\sum_i |\alpha_i|^2 = 1$$

در اینجا ویژه حالت‌های β_i را تعیین نمی‌کنیم و آن را به عنوان تمرین به شما واگذار می‌کنیم، زیرا در کاربردهای نظریه اختلال تبه‌گنی را فقط برای ویژه مقادیر انرژی مرتبه اول به کار خواهیم برد.

چنانچه به ازای $i \neq j$ داشته باشیم $h_{ij}=0$ ، یعنی ماتریس قطری باشد، آنگاه عناصر قطری این ماتریس همان جا به جایی های مرتبه اول خواهند بود.

چنین اتفاقی زمانی روی می دهد که اختلال H_1 با عملگری جابه جا شود که ویژه مقادیرش را برچسبهای i نمایش می دهند.

برای مثال تبهگنی در اتم هیدروژن با ویژه مقادیر L_z وابسته است، یعنی همه مقادیر m انرژی یکسانی دارند.

$$[H_1, L_z] = 0$$

اگر بر حسب اتفاق داشته باشیم که:

و اگر $|\Phi_n^{(i)}\rangle$ را ویژه توابع عملگر L_z انتخاب کنیم، آنگاه h_{ij} قطری خواهد بود.

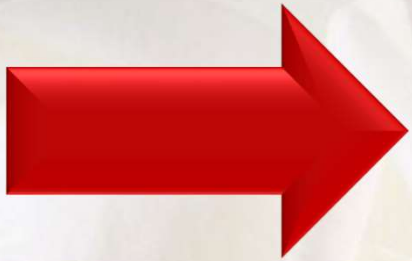
برای اثبات به صورت زیر عمل می کنیم:

$$L_z |\Phi_n^{(i)}\rangle = \hbar m^{(i)} |\Phi_n^{(i)}\rangle$$

$$0 = \langle \Phi_n^{(j)} | [H_1, L_z] | \Phi_n^{(i)} \rangle = \langle \Phi_n^{(j)} | H_1 L_z - L_z H_1 | \Phi_n^{(i)} \rangle$$

$$\langle \Phi_n^{(j)} | [H_1, L_z] | \Phi_n^{(i)} \rangle = \hbar m^{(i)} \langle \Phi_n^{(j)} | H_1 | \Phi_n^{(i)} \rangle - \hbar m^{(j)} \langle \Phi_n^{(j)} | H_1 | \Phi_n^{(i)} \rangle$$

$$\langle \Phi_n^{(j)} | [H_1, L_z] | \Phi_n^{(i)} \rangle = \hbar (m^{(i)} - m^{(j)}) h_{ji}$$



$$\hbar (m^{(i)} - m^{(j)}) h_{ji} = 0$$

$$m^{(i)} - m^{(j)} \neq 0 \Rightarrow h_{ji} = 0$$

برای مثال چرخنده صلبی که با هامیلتونی زیر

$$H_0 = \frac{L^2}{2I}$$

توصیف شده است، دارای گشتاور مغناطیسی کوچک زیر می باشد:

$$\mu = \frac{qg}{2M} L$$

این چرخنده را در یک میدان مغناطیسی در راستای z قرار می دهیم.

در این صورت هامیلتونی اختلال به شکل زیر می باشد:

$$H_1 = -\frac{qg}{2M} B L_z$$

چون ویژه توابع H_0 عبارت اند از Y_{lm} که ویژه توابع همزمان L_z نیز هستند

پس می توانیم ویژه مقادیر را به آسانی پیدا کنیم:

$$E = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I} - \frac{qgB\hbar}{2M}m_l; \quad -l \leq m_l \leq l$$

اثر اسنارک

اگر با میلیتونی و باریتیک دستگاه ما هم حاره جاسوند، مقدار حمشداتی عکسری مکان تحت

دو قطبی الکتریکی یک دستگاه کواسمی از مقدار جسم داشتنی چه

آیا اگر حالت یک دستگاه بهمن نباشد، آن دستگاه در آن حالت می

آیا ترکیبهای خطی و رایت از حالتی بالا و پایین مکلول آمونیاک دارای

اگر حالتی فوق بهمن نباشند اما اختلاف انمیزی آنها بسیار کوچک باشد، آیا توقع داریم

آیا مکلول آمونیاک دو قطبی الکتریکی دارد، آیا

اگر کوچک نیست از کجا آیا دو قطبی الکتریکی حالت پایه اتم هیدروژن تا مرتبه

اثر استارک

برای نشان دادن کاربرد نظریه اختلال در یک مسئله واقعی اثر میدان الکتریکی را روی ترازهای اتم هیدروژن کونه در بطری می گیریم. این اثر را اثر استارک می گویند.

که ویژه توابع آن را با Φ_{nlm} نشان می دهیم.

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

با میلیتونی مختل نشده

پتانسیل اختلال چنین است:

$$\lambda H_1 = e\epsilon \cdot \mathbf{r} = e\epsilon z$$

$$\lambda = e\epsilon$$

$$E_{100}^{(1)} = e\epsilon \langle \Phi_{100} | z | \Phi_{100} \rangle = e\epsilon \int d^3r |\Phi_{100}|^2 z = 0$$

حاله جایی
انرژی
پایه که
تسکین نیست

این انکسارال صفر می شود چون محذوب تابع موج تحت همیشه
دآزای پاریتیه مثبت است و پتانسیل اختلال تحت

بنابر این حالت پیه هیچ حابه حالی انرژی ندارد که نسبت به میدان الکتریکی

در فزیک کلاسیک هر دستگاهی که گسیاورد در قطبی الکتریکی d داشته باشد یک حابه حالی انرژی به نرگی $d \cdot \epsilon$ - را بخره خواهد کرد.

اگر هائیلوتونی محل نشده تحت بازتاب ناورد باشد می توان استدلال پاریه را

دستگاه هائی که در حالتها می بهکن نباشند می توانند گسیاورهای دو قطبی دایمی

عمارت بهکن بودن مهم است چون فقط در این شرایط است که حالتها ویژه حالتها می عملگر پاریه نیز هستند و مربع اندازه تابع موج مثبت است و

ملکولهای هائی هستند که گسیاورهای دو قطبی دایمی دارند چون این ملکولها حالتها می پیه بهکنی با پاریه مخالف دارند.

اگر این حالتها را با $|\psi_+\rangle$ و $|\psi_-\rangle$ نمایش دهیم آنگاه مقدار چمداشتی z در حالتی مثل $|\psi_-\rangle + \beta |\psi_+\rangle$ صفر نخواهد شد:

$$\begin{aligned} \langle \alpha \Psi_+ + \beta \Psi_- | z | \alpha \Psi_+ + \beta \Psi_- \rangle = \\ = \alpha^* \beta \langle \Psi_+ | z | \Psi_- \rangle + \alpha \beta^* \langle \Psi_- | z | \Psi_+ \rangle \neq 0 \end{aligned}$$

پس شرط بهمن نبودن برای صفر شدن سیفت تا

This explanation is not quite correct.

The reason is that the lowest-lying states are never quite degenerate.

Consider, for example, a molecule like ammonia, NH_3 :



Its structure is tetrahedral, with the three H nuclei forming an equilateral triangle.

The N can be at a position (determined by the condition that the energy is minimum) either “above” or “below” the triangle.

The even and odd linear combinations of these two states do not have quite the same energy, though the energy difference is very tiny (-10^{-4}eV) because of the large barrier between the “above” and “below” locations.

Thus, strictly speaking, the ground state is nondegenerate.

However (as we shall see soon), if ϵd , where

$$d = e \int \Psi_{\text{above}}^* z \Psi_{\text{below}} d^3r = -e \int \Psi_{\text{below}}^* z \Psi_{\text{above}} d^3r$$

is much larger than the tiny splitting, then the energy shift will be linear in the electric field, and the molecule will behave as if it had an electric dipole moment.

Let us look at the second term.

It reads

$$E_{100}^{(2)} = e^2 \varepsilon^2 \sum_{n/lm} \frac{|\langle \Phi_{n/lm} | z | \Phi_{100} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

The matrix element in this expression is

$$\langle \Phi_{n/lm} | z | \Phi_{100} \rangle = \int d^3r R_{n/lm}(r) Y_{lm}^*(\theta, \varphi) r \cos \theta R_{100}(r) Y_{00}(\theta, \varphi)$$

Where we have replaced z by the more convenient $r \cos \theta$.

The angular part of the integration can be carried out, since

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}$$

It is therefore

$$\int d\Omega Y_{lm}^*(\theta, \varphi) \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{l0}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{l1} \delta_{m0}$$

by the orthonormality of the Y_{lm} .

The fact that the m-value must be the same for the two states is our first example of a selection rule, which can be stated in the form $\Delta m = 0$

It follows from the fact that

$$[L_z, z] = 0$$

that is, the perturbation commute with L_z .

One has to evaluate the radial integral to obtain the answer:

$$R = \int_0^\infty r^2 dr R_{n10}(r) r R_{100}(r)$$

Practice: evaluate the above integral using the radial functions of hydrogen atom.

If you do the practice, you will find the final result as follows:

$$\left| \langle \Phi_{n/m} | z | \Phi_{100} \rangle \right|^2 = \frac{1}{3} \frac{2^8 n^7 (n-1)^{2n-5}}{(n+1)^{2n+5}} a_0^2 = f(n) a_0^2$$

which we write as $f(n)a_0^2$.

For the second order shift, this gives

$$E_{100}^{(2)} = -e^2 \varepsilon^2 a_0^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{f(n)}{\frac{1}{2} \mu^2 c^2 \alpha^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right)}$$

$$E_{100}^{(2)} = -\frac{2e^2 \varepsilon^2 a_0^2}{\mu^2 c^2 \alpha^2} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2 f(n)}{n^2 - 1} = -2a_0^3 \varepsilon^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2 f(n)}{n^2 - 1}$$

On the face of it, the sum can only be evaluated term by term.

The $n=2$ term contributes 0.74 to the series, and the $n=3$ term contributes 0.1.

The convergence is not spectacularly rapid, and the sum actually adds up to 1.125.

The first term is the series does, however, give us an estimate of the order of the magnitude of the effect.

The dependence on a_0^3 is, of course, automatic, on purely dimensional ground.

The factor must be multiplied by something is a (length)³, and the only natural length is the Bohr radius.

If we speak of a hydrogen like atom, rather than hydrogen, we must make the substitution $a_0 \rightarrow a_0/Z$.

If we differentiate the energy shift with respect to the electric field, we get an expression for the dipole moment:

$$d = -\frac{\partial E_{100}^{(2)}}{\partial \mathcal{E}} = 4a_0^3 \mathcal{E} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2 f(n)}{n^2 - 1}$$

This is proportional to the electric field strength, that is, the dipole moment is induced.

The polarizability, defined by
can thus be calculated.

$$\chi_{\varepsilon} = \frac{d}{\varepsilon}$$

$$\chi_{\varepsilon} = 4a_0^3 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2 f(n)}{n^2 - 1}$$

In making estimates of sums of the sort that occur
in

$$E_{100}^{(2)} = e^2 \varepsilon^2 \sum_{nlm} \frac{\left| \langle \Phi_{n/lm} | z | \Phi_{100} \rangle \right|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

one may sometimes find useful upper bounds.

For example

$$\sum_{n/l/m} \frac{\langle \Phi_{100} | z | \Phi_{n/l/m} \rangle \langle \Phi_{n/l/m} | z | \Phi_{100} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} < \frac{1}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \sum_{n/l/m} \langle \Phi_{100} | z | \Phi_{n/l/m} \rangle \langle \Phi_{n/l/m} | z | \Phi_{100} \rangle$$

However, because of the completeness of the states, we may replace

$$\sum_{n/l/m} |\Phi_{n/l/m}\rangle \langle \Phi_{n/l/m}| \longrightarrow 1$$

$$\sum_{n/l/m} \frac{\langle \Phi_{100} | z | \Phi_{n/l/m} \rangle \langle \Phi_{n/l/m} | z | \Phi_{100} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} < \frac{\langle \Phi_{100} | z^2 | \Phi_{100} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \Phi_{100} | r^2 | \Phi_{100} \rangle = a_0^2$$

$$\begin{aligned} \sum_{n/m} \left| \langle \Phi_{n/m} | z | \Phi_{100} \rangle \right|^2 &= \sum_n f(n) a_0^2 \\ &= \sum_{n/m} \langle \Phi_{100} | z | \Phi_{n/m} \rangle \langle \Phi_{n/m} | z | \Phi_{100} \rangle \\ &= \langle \Phi_{100} | z^2 | \Phi_{100} \rangle = a_0^2 \end{aligned}$$

$$\sum_n f(n) = 1$$

$$\sum_{n/m} \frac{\langle \Phi_{100} | z | \Phi_{n/m} \rangle \langle \Phi_{n/m} | z | \Phi_{100} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} < \frac{1}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \sum_{n/m} \langle \Phi_{100} | z | \Phi_{n/m} \rangle \langle \Phi_{n/m} | z | \Phi_{100} \rangle$$

$$\sum_{n/m} \frac{\langle \Phi_{100} | z | \Phi_{n/m} \rangle \langle \Phi_{n/m} | z | \Phi_{100} \rangle}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} < \frac{4}{3} \sum_{n=2}^{\infty} f(n) = \frac{4}{3}$$

The relation

$$\sum_{n/m} \left| \langle \Phi_{n/m} | z | \Phi_{100} \rangle \right|^2 = \langle \Phi_{100} | z^2 | \Phi_{100} \rangle$$

is called a sum rule, and is an example of relations that are useful in making estimates.

To illustrate degenerate perturbation theory, we calculate the first order (linear in ϵ) Stark effect for the $n=2$ states of the hydrogen atom.

For the unperturbed system there are really four $n=2$ states that have the same energy.

These are

$$\Phi_{200} = (2a_0)^{-3/2} 2 \left(1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_{00}$$

$$\Phi_{211} = (2a_0)^{-3/2} 3^{-1/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_{11}$$

$$\Phi_{210} = (2a_0)^{-3/2} 3^{-1/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_{10}$$

$$\Phi_{21,-1} = (2a_0)^{-3/2} 3^{-1/2} \left(\frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} Y_{1,-1}$$

The $l=0$ state has even parity, and the $l=1$ states have odd parity.

We want to solve an equation like

$$\sum_i \alpha_i \langle \Phi_n^{(j)} | H_1 | \Phi_n^{(i)} \rangle = \alpha_j E_n^{(1)}$$

and on the face of it, four equations are involved.

If we note, however, that

(a) the perturbation potential (that is, z) commutes with L_z so that it only connects states with the same m -value, and

(b) parity forces us to consider only terms in which the perturbation potential must connect $l=1$ to $l=0$ terms, that is

$$\langle \Phi_{2,1,\pm 1} | z | \Phi_{2,1,\pm 1} \rangle = 0$$

then the matrix in

is only a 2×2 matrix.

The equation reads

$$\sum_i \alpha_i \langle \Phi_n^{(j)} | H_1 | \Phi_n^{(i)} \rangle = \alpha_j E_n^{(1)}$$

$$e\mathcal{E} \begin{pmatrix} \langle \Phi_{200} | z | \Phi_{200} \rangle & \langle \Phi_{200} | z | \Phi_{210} \rangle \\ \langle \Phi_{210} | z | \Phi_{200} \rangle & \langle \Phi_{210} | z | \Phi_{210} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

The diagonal elements are zero, because of parity, and off-diagonal elements are equal, since they are complex conjugate of each other, and each may be chosen to be real.

We have

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{200} | z | \Phi_{210} \rangle &= \int_0^\infty r^2 dr (2a_0)^{-3} e^{-r/a_0} \frac{2r}{\sqrt{3}a_0} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) r \\ &\quad \times \int d\Omega Y_{00}^* \left(\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10} \right) Y_{10} = -3a_0 \end{aligned}$$

and hence we have

$$e\varepsilon \begin{pmatrix} 0 & -3a_0 \\ -3a_0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3e\varepsilon a_0 \\ -3e\varepsilon a_0 & -E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = 0$$

$$\det \begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3e\epsilon a_0 \\ -3e\epsilon a_0 & -E^{(1)} \end{pmatrix} = 0$$

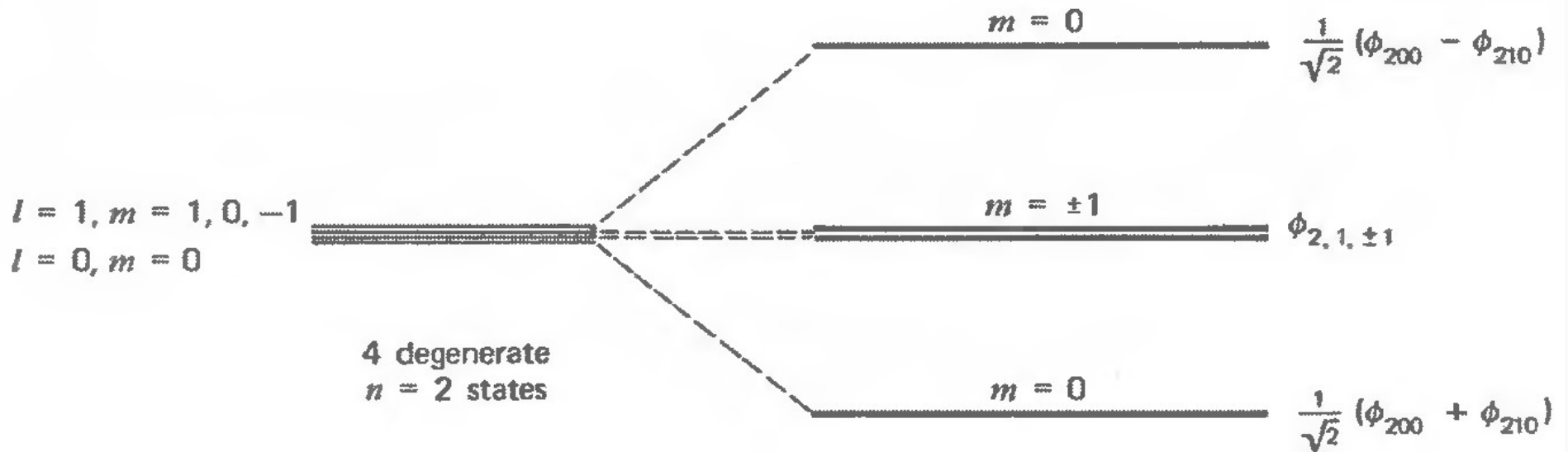
The eigenvalues
of this are

$$E^{(1)} = \pm 3e\epsilon a_0$$

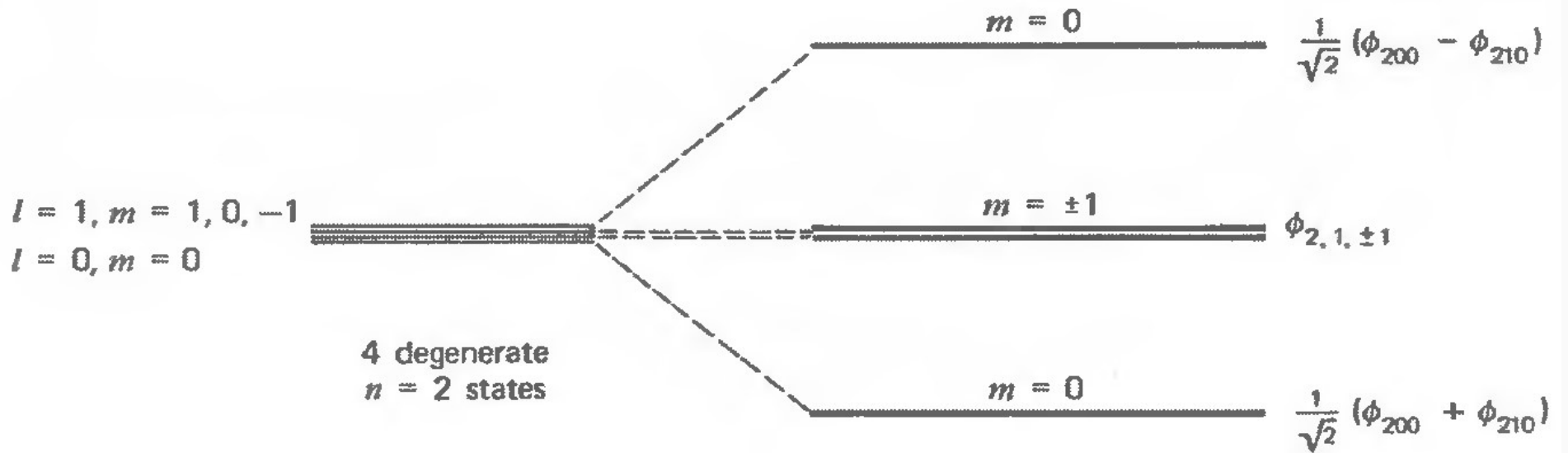
and the corresponding eigenstates, when properly
normalized are, respectively

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Thus the linear stark effect for the $n=2$ states yields a splitting of degenerate levels as shown below:



$$|\Psi_n\rangle = N(\lambda) \left\{ \sum_i \alpha_i |\Phi_n^{(i)}\rangle + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i |\Phi_k^{(i)}\rangle + \dots \right\}$$



$$|\Psi_n\rangle = N(\lambda) \sum_i \alpha_i |\Phi_n^{(i)}\rangle$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$N(\lambda) \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}$$