QM-2-L13-1404-2

Friday, May 15, 2026 8:08 AM

مثال‌ها:

الف) نظریه اختلال غیرتبهگن — اثر Stark

اثر میدان الکتریکی ثابت در طیف اتم هیدروژن

a) $H_0 = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r}$ — هملیتونی مختل نشده برای اتم هیدروژن‌گونه

b) $H_0 |nlm\rangle_{(0)} = E_n^{(0)} |nlm\rangle_{(0)}$ — می‌دانیم

(اندیس (0) به معنای مرتبه صفر اختلال است)

$H = H_0 + H_1$ — هملیتونی اختلالی

$, H_1 = e\,\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{x}$

اگر میدان الکتریکی ثابت را مثلاً در جهت z در نظر بگیریم:

$$\vec{\mathcal{E}}\cdot\vec{x} = \mathcal{E} z$$

$$\Rightarrow H_1 = \underbrace{e\mathcal{E}}_{\lambda} z$$

برای استفاده از نظریه اختلال در محاسبه تغییر طیف انرژی باید فرض کنیم که $e\mathcal{E}$ بسیار کوچک است. (البته $e\mathcal{E}$ قطعاً بعد دارد و نمی‌توانیم بنویسیم

$$\cancel{\underbrace{e\mathcal{E}}_{\text{dimensionful}} \ll \underbrace{1}_{\text{dimensionless}}}$$

$$\boxed{E_n^{(1)} = {}_{(0)}\langle nlm | H_1 | nlm\rangle_{(0)}}$$

سؤال: محاسبه جابجایی انرژی در مرتبه اول اختلال

قبل از پاسخ به این سؤال: ← **قواعد گزینش**

ادعا: عنصر ماتریسی ${}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm'\rangle_{(0)}$ فقط وقتی غیرصفر است که در آن

a) $\Delta m \equiv m' - m = 0$ (Lemma 1)

b) $\Delta l \equiv l' - l = \pm 1$ (Lemma 2)

این دو شرط باید همزمان ارضا شوند

Lemma 1 ✓

برای اثبات استفاده می‌کنیم از رابطه جابجایی $[L_z, z] = 0$ که در آن $L_z \equiv x p_y - y p_x$ است.

این عبارت را بین ${}_{(0)}\langle nlm|$ و $|n'l'm'\rangle_{(0)}$ ساندویچ می‌کنیم تا (عنصر ماتریسی زیر را محاسبه کنیم)

$$0 = {}_{(0)}\langle nlm | [L_z, z] | n'l'm'\rangle_{(0)} = {}_{(0)}\langle nlm | L_z z | n'l'm'\rangle_{(0)} - {}_{(0)}\langle nlm | z L_z | n'l'm'\rangle_{(0)}$$

$$- {}_{(0)}\langle nlm | z L_z | n'l'm' \rangle_{(0)}$$

استفاده می‌کنیم از

$$L_z |nlm\rangle_{(0)} = \hbar m |nlm\rangle_{(0)}$$

$$0 = \hbar m \; {}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm' \rangle_{(0)} - \hbar m' \; {}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm' \rangle_{(0)}$$

$$= \hbar \, (m - m') \; \boxed{{}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm' \rangle_{(0)}} \Rightarrow \boxed{\Delta m \equiv m - m' = 0}$$

درخواست کرده‌ام این بخش غیرصفر باشد

q.e.d.

Lemma 2

$$\boxed{[\vec{L}^2, [\vec{L}^2, z]] = 2\hbar^2 \{ z, \vec{L}^2 \}}$$

در این بار استفاده می‌کنیم از

عبارت سمت چپ :

$$[\vec{L}^2, [\vec{L}^2, z]] = \vec{L}^2 (\vec{L}^2 z - z \vec{L}^2) - (\vec{L}^2 z - z \vec{L}^2) \vec{L}^2$$

$$= (\vec{L}^2)^2 z - 2 \vec{L}^2 z \vec{L}^2 + z (\vec{L}^2)^2$$

مجدداً دو طرف را بین ${}_{(0)}\langle nlm|$ و $|n'l'm'\rangle_{(0)}$ ساندویچ می‌کنیم :

سمت چپ :
$${}_{(0)}\langle nlm | [\vec{L}^2, [\vec{L}^2, z]] | n'l'm' \rangle_{(0)} =$$

$$\boxed{\vec{L}^2 |nlm\rangle_{(0)} = \hbar^2 l(l+1) |nlm\rangle_{(0)}}$$

$$= {}_{(0)}\langle nlm | (\vec{L}^2)^2 z - 2 \vec{L}^2 z \vec{L}^2 + z (\vec{L}^2)^2 | n'l'm' \rangle_{(0)} =$$

$$\boxed{LHS = \left(\hbar^4 l^2 (l+1)^2 - 2\hbar^4 l(l+1) l'(l'+1) + \hbar^4 l'^2 (l'+1)^2 \right) {}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm' \rangle_{(0)}}$$

سمت راست
$$= 2\hbar^2 \; {}_{(0)}\langle nlm | \{ z, \vec{L}^2 \} | n'l'm' \rangle_{(0)} = 2\hbar^2 \; {}_{(0)}\langle nlm | z \vec{L}^2 | n'l'm' \rangle_{(0)}$$

$$+ 2\hbar^2 \; {}_{(0)}\langle nlm | \vec{L}^2 z | n'l'm' \rangle_{(0)}$$

$$\boxed{\vec{L}^2 |nlm\rangle_{(0)} = \hbar^2 l(l+1) |nlm\rangle_{(0)}}$$

$$= 2\hbar^4 l'(l'+1) \; {}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm' \rangle_{(0)} + 2\hbar^4 l(l+1) \; {}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm' \rangle_{(0)}$$

$$\boxed{RHS = 2\hbar^4 \left(l'(l'+1) + l(l+1) \right) {}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm' \rangle_{(0)}}$$

$$\xrightarrow{LHS = RHS} \hbar^4 \left\{ l^2 (l+1)^2 - 2ll'(l+1)(l'+1) + l'^2 (l'+1)^2 - 2l'(l'+1) - 2l(l+1) \right\}$$

$$\times \boxed{{}_{(0)}\langle nlm | z | n'l'm' \rangle_{(0)}} = 0$$

این همان عبارتی است که نمی‌خواهیم صفر شود

در نتیجه $\{ \; \} = 0$

در نتیجه $\{\ \} = 0$

پاسخ معادله $l^2(l+1)^2 - 2ll'(l+1)(l'+1) + l'^2(l'+1)^2 - 2l'(l'+1) - 2l(l+1) = 0$
را در Mathematica حل می‌کنیم (← کلاس)

نتیجه: ۴ پاسخ برای l' برحسب l

$l' = -l-2$ غیرقابل قبول چون $l' \geq 0$

$l' = l-1$ قابل قبول

$l' = -l$ غیرقابل قبول چون $l' \geq 0$

$l' = l+1$ قابل قبول

$\longrightarrow$

$$l' = l \pm 1 \Rightarrow \boxed{\Delta l \equiv l' - l = \pm 1}$$

q.e.d.

ادامه بررسی اثر Stark

سوال: تعیین تغییر انرژی حالت پایه $|nlm\rangle_{(0)} = |100\rangle_{(0)}$ در حضور میدان الکتریکی ثابت در جهت z.

(هدف: تعیین این تغییر انرژی در اولین مرتبه اختلال غیرصفر است)

در مرتبه اول:

$$\boxed{E^{(1)}_{n=1} = {}_{(0)}\langle 100|H_1|100\rangle_{(0)} = e\mathcal{E}\,{}_{(0)}\langle 100|z|100\rangle_{(0)} = 0}$$

در این مرتبه اول جواب صفر است چون با وجود اینکه $\Delta m = 0$ است $\Delta l \neq \pm 1$ است

در مرتبه دوم داشتیم

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

پس در این مورد داریم:

$$E^{(2)}_{n=1} = \sum_{k} \frac{|{}_{(0)}\langle klm|H_1|100\rangle_{(0)}|^2}{(E_1^{(0)} - E_k^{(0)})}$$

$\boxed{k\neq n}$

$|klm\rangle \neq |100\rangle \rightarrow$ $\boxed{\begin{matrix} k\neq 1 \\ l\neq 0 \\ m\neq 0 \end{matrix}}$

در این مورد داریم شرط زیر

از قواعد گزینش داریم $\Delta m = 0 \ ,\ \Delta l = \pm 1$

a) $\Delta m = 0$

در عنصر ماتریسی ${}_{(0)}\langle klm|z|100\rangle_{(0)}$، $m' = 0$ است. در نتیجه با توجه به قاعده گزینش

$\Delta m = 0 = m' - m = 0 - m = 0 \Rightarrow \boxed{m = 0}$

b) $\Delta l = \pm 1$

بهمین ترتیب با توجه به اینکه $l' = 0$ است داریم

$\Delta l = \pm 1 = l' - l = 0 - l \Rightarrow \quad l = \mp 1$

$$\Delta l = \pm 1 = l' - l = 0 - l \Longrightarrow l = \mp 1$$

از این دو جواب فقط $\boxed{l=+1}$ قابل قبول است $(l \geq 0)$

$$\boxed{{}_{(0)}\langle k l m | z | 100\rangle_{(0)} = {}_{(0)}\langle k\, 1\, 0 | z | 100\rangle_{(0)} \neq 0}$$

این عنصر ماتریسی غیرصفر است

نتیجه اینکه: باید رابطه زیر را محاسبه کنیم:

$$\boxed{E^{(2)}_{n=1} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{k=2} \frac{|{}_{(0)}\langle k\,1\,0 | z | 100\rangle_{(0)}|^2}{E_1^{(0)} - E_k^{(0)}}}$$

تصحیح رتبه دوم در $\mathcal{E}$ و e

چون $k \neq 1$ باشد علاوه بر این $k>0$ است.

محاسبه این سری بسیار سخت است، در ادامه مسئله را تقریبی حل می‌کنیم

به این ترتیب که یک حد بالا برای $E^{(2)}_{n=1}$ پیدا می‌کنیم:

$$\boxed{(E^{(2)}_{n=1} \leq \tilde{E}) \quad \tilde{E} \text{ مطلوب است}}$$

چگونه؟

a) $\sum_{k=2} |k\,1\,0\rangle \longrightarrow \sum_E |\varphi_E\rangle$ ، $E_k^{(0)} \longrightarrow E^{(0)}$ ← قدم اول: جایگذاری

(نقص اطلاعاتی در مورد E نداریم)

$$E^{(2)}_{n=1} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_E \frac{{}_{(0)}\langle 100 | z | \varphi_E\rangle \langle \varphi_E | z | 100\rangle_{(0)}}{E_1^{(0)} - E^{(0)}}$$

جمع روی E را فقط وقتی می‌توانیم بگیریم که $E^{(0)}$ در مخرج نباشد. اگر نباشد ←

$$\sum_E |\varphi_E\rangle\langle\varphi_E| = 1$$

قدم دوم: تخمین برای جایگذاری $E^{(0)}$ در مخرج:

با توجه به اینکه برای اتم هیدروژن $E_1^{(0)}$ کمترین مقدار انرژی است، داریم:

$$E_1^{(0)} < E_2^{(0)} \boxed{< E^{(0)}}$$

این انتخاب خودمان است.

$$\longrightarrow \boxed{\frac{1}{E_1^{(0)} - E^{(0)}} < \frac{1}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}}$$

به این ترتیب داریم:

$$E^{(2)}_{n=1} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_E \frac{{}_{(0)}\langle 100 | z | \varphi_E\rangle \langle \varphi_E | z | 100\rangle_{(0)}}{E_1^{(0)} - E^{(0)}}$$

$$E^{(2)}_{n=1} < e^2 \mathcal{E}^2 \sum_E \frac{{}_{(0)}\langle 100 | z | \varphi_E\rangle \langle \varphi_E | z | 100\rangle_{(0)}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}}$$

$$E^{(2)} < e^2 \mathcal{E}^2 \ \ {}_{(0)}\langle 100 | z^2 | 100\rangle_{(0)} \quad \tilde{E}$$

$$\boxed{E^{(2)}_{n=1} < e^2\mathcal{E}^2 \frac{{}_{(0)}\langle 100 | z^2 | 100\rangle_{(0)}}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} = \underset{\text{حد بالای انرژی}}{\tilde{E}}}$$

$\tilde{E}$ را می‌توان با استفاده از داده‌های اتم هیدروژن کمینه محاسبه کرد:

صورت کسر a)

$$\boxed{{}_{(0)}\langle 100 | z^2 | 100\rangle_{(0)} = a_0^2}$$

$a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha}$ شعاع اتم Bohr

نکته: با توجه به تقارن کروی حالت $|100\rangle_{(0)}$ داریم

$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ ثابت ساختار ریز

$$\frac{1}{3}\underbrace{{}_{(0)}\langle 100 | \vec{r}^{\,2} | 100\rangle_{(0)}}_{=3a_0^2} = {}_{(0)}\langle 100 | z^2 | 100\rangle_{(0)} = {}_{(0)}\langle 100 | y^2 | 100\rangle_{(0)} = {}_{(0)}\langle 100 | x^2 | 100\rangle_{(0)}$$

مخرج کسر b)

$$E_1^{(0)} - E_2^{(0)} = \left(\frac{-1Ry}{1^2}\right) - \left(\frac{-1Ry}{2^2}\right) = -\frac{3}{4}\,Ry$$

$$1Ry = \frac{1}{2} m_e c^2 (Z\alpha)^2$$

تصحیح مرتبه ۲ اختلال $\longrightarrow$

$$E^{(2)}_{n=1} < -\frac{4}{3} e^2\mathcal{E}^2 \frac{a_0^2}{Ry} = -\frac{4}{3} e^2\mathcal{E}^2 a_0^2 \frac{1}{\frac{1}{2}m_e c^2 (Z\alpha)^2}$$

با این محاسبه و جایگذاری a_0 داریم و ...

$$\boxed{E^{(2)}_{n=1} < -\frac{8}{3} a_0^3 \mathcal{E}^2 \frac{1}{Z^2}}$$

و برای خود اتم هیدروژن $Z=1$

$$\boxed{E^{(2)}_{n=1} < -\frac{8}{3} a_0^3 \mathcal{E}^2}$$

در واقعیت مقدار واقعی $-\frac{9}{4} a_0^3 \mathcal{E}^2$ که نشان می‌دهد مقدار بالا تخمین خوبی برای این تصحیح است.