Κβαντομηχανική ΙΙ

Κωνσταντίνος Σφέτσος,
Καθηγητής Φυσικής

Τομέας Πυρηνικής και Στοιχειωδών Σωματιδίων,
Τμήμα Φυσικής,
Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

Κεφάλαιο 6: Προσεγγιστικές μέθοδοι και το πραγματικό άτομο του υδρογόνου

22 Μαΐου 2019

Περιεχόμενα

Γενική θεώρηση

Επακριβώς επιλύσημα φυσικά συστήματα είναι ελάχιστα.
Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν προσσεγγιστικές μέθοδοι.
Δύο μεγάλες κατηγορίες:

Διαταρακτικές μέθοδοι

Υπάρχει μια τουλάχιστον μικρή παράμετρος. Η λύση χτίζεται κοντά στο όριο που αυτές είναι μηδέν.
Δεν εξασφαλίζεται πάντα η σύγκλιση.
Παραδείγματα:

- Αναρμονικοί όροι στην αρμονικό ταλαντωτή, βλ. λx^4.
- Αλληλεπίδραση τροχιακής και ιδιοστροφορμής, βλ. $\alpha^2 \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}/r^3$.
- Σχετικιστικές διορθώσεις, βλ. $(v/c)^2$.
- Σωματίδια σε ασθενή, χρονικά μεταβαλλόμενα ΗΜ πεδία.

Μέθοδοι μεταβολών

- Υπάρχουν φαινόμενα που δεν μπορούν να περιγραφούν με διαταρακτικές μεθόδους.
- π.χ. Δεν μπορούμε να κατανοήσουμε το άτομο του υδρογόνου απ' το ελεύθερο σωμάτιο.
- Στη μέθοδο μεταβολών προσπαθούμε να παραμετροποιήσουμε την λύση με εισαγωγή κατάλληλου αριθμού παραμέτρων.
- Η επιλογή των παραμέτρων γίνεται με ελαχιστοποίηση της ενέργειας που προκύπτει.

Χρονικά ανεξάρτητες διαταραχές

Έχουμε ένα φυσικό σύστημα με Χαμιλτονιανή

$$H = H_0 + \lambda V \ ,$$

όπου λ μικρή αδιάστατη παράμετρος και V Ερμιτιανός.

- Έστω ότι για την Χαμιλτονιανή H_0 έχουμε επιλύσει την

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

- Σκοπός είναι να μελετήσουμε την

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \ .$$

- Υποθέτουμε ότι

$$E_n = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k E_n^{(k)} = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(0)} + \dots \ ,$$

$$|n\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k |n\rangle^{(k)} = |n\rangle^{(0)} + \lambda|n\rangle^{(1)} + \lambda^2|n\rangle^{(2)} + \dots \ .$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση $H|n\rangle = E_n|n\rangle$ παίρνουμε:

Όροι τάξεως λ^0

Σε όρους τάξεως λ^0 έχουμε την

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

την οποία έχουμε επιλύσει. Οι καταστάσεις $|n\rangle^{(0)}$ αποτελούν πλήρες ορθοκανονικό σύνολο.

Όροι τάξεως λ^1

Σε όρους τάξεως λ^1 έχουμε την

$$H_0|n\rangle^{(1)} + V|n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)}|n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)}|n\rangle^{(0)} \ .$$

- Πολλαπλασιάζοντας με ${}^{(0)}\langle n|$ έχουμε

$$\boxed{E_n^{(1)} = {}^{(0)}\langle n|V|n\rangle^{(0)}} \ .$$

- Για να βρούμε την $|n\rangle^{(1)}$ αναπτύσσουμε ως

$$|n\rangle^{(1)} = \sum_k c_k |k\rangle^{(0)} \ ,$$

οπότε

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

Άρα πολλαπλασιάζοντας με ${}^{(0)}\langle \ell|$, με $\ell \neq n$, παίρνουμε

$$c_k = \frac{{}^{(0)}\langle k|V|n\rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \ .$$

Τελικά

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

- Η διαδικασία ισχύει αν η στάθμη $E_n^{(0)}$ δεν είναι εκφυλισμένη, οπότε $E_k^{(0)} \neq E_n^{(0)}$ για $k \neq n$.

- Σημειώστε ότι επιλέξαμε τον συντελεστή $c_n = 0$. Ο λόγος είναι ότι τότε

$$\boxed{{}^{(0)}\langle n|n\rangle^{(1)} = 0}\ .$$

- Επίσης τότε για $n \neq m$ έχουμε

$$
{}^{(0)}\langle n|m\rangle^{(1)} + {}^{(1)}\langle n|m\rangle^{(0)} = \sum_{k\neq m} \frac{{}^{(0)}\langle k|V|m\rangle^{(0)}}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}}\delta_{k,n} + \sum_{k\neq n} \frac{{}^{(0)}\langle k|V|n\rangle^{(0)*}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}\delta_{k,m}
$$

$$
= \frac{{}^{(0)}\langle n|V|m\langle^{(0)}}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} + \frac{{}^{(0)}\langle m|V|n\langle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = 0
$$

- Συμπερασματικά

$$\boxed{\langle n|m\rangle = \delta_{n,m} + \mathcal{O}(\lambda^2)}\ .$$

  - Οι $|n\rangle$ είναι σωστά κανονικοποιημένες σε $\mathcal{O}(\lambda)$.
  - Η σταθερά κανονικοποίησης αλλάζει σε $\mathcal{O}(\lambda^2)$.

Όροι τάξεως λ^2

Σε όρους τάξεως λ^2 έχουμε την

$$H_0|n\rangle^{(2)} + V|n\rangle^{(1)} = E_n^{(0)}|n\rangle^{(2)} + E_n^{(1)}|n\rangle^{(1)} + E_n^{(2)}|n\rangle^{(0)} \ .$$

- Πολλαπλασιάζοντας με ${}^{(0)}\langle n|$ έχουμε

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

- Για να βρούμε την $|n\rangle^{(2)}$ μπορούμε να την αναπτύξουμε στη βάση $|n\rangle^{(0)}$.

Το φαινόμενο Stark για τη βασική κατάσταση

Τοποθετούμε το άτομο του υδρογόνου σε σταθερό ηλεκτρικό πεδίο $\mathbf{E} = \mathcal{E}\hat{\mathbf{z}}$. Η Χαμιλτονιανή είναι

$$H = H_{\mathrm{Hyd}} + e\mathcal{E}z \ .$$

Μπορεί να θεωρηθεί ως διαταραχή αν

$$ea_0\mathcal{E} \ll \frac{e^2}{a_0} \quad \Longrightarrow \quad \mathcal{E} \ll \frac{e}{a_0^2} \ .$$

Η βασική κατάσταση με $n = 1$ και $\ell = m = 0$ δεν είναι εκφυλισμένη.

- Σε 1η τάξη στο $\mathcal{E}$ έχουμε

  $$E_{100}^{(1)} = e\mathcal{E}\ {}^{(0)}\langle 100|z|100\rangle^{(0)} = 0 \ ,$$

  λόγω πάριτυ.

- Σε 2η τάξη στο $\mathcal{E}$

$$E_{100}^{(2)} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{n=2}^{\infty}\sum_{\ell=0}^{n-1}\sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{|{}^{(0)}\langle 100|z|n\ell m\rangle^{(0)}|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}}$$

- Έχουμε το γωνιακό ολοκλήρωμα

$$\int d\Omega\, \underbrace{Y_{0,0}(\theta,\phi)}_{1/\sqrt{4\pi}}\ \underbrace{\cos\theta}_{\sqrt{4\pi/3}Y_{1,0}}\ Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{3}}\delta_{\ell,1}\delta_{m,0}\ .$$

- Επομένως το πλάτος

$${}^{(0)}\langle 100|z|n\ell m\rangle^{(0)} = \frac{I_n}{\sqrt{3}}\delta_{\ell,1}\delta_{m,0}\ , \qquad I_n = \int_0^\infty dr r^3 R_{10}(r)R_{n1}(r)\ .$$

- Άρα

$$E_{10}^{(2)} = -\frac{2}{3}\mathcal{E}^2 a_0 \sum_{n=2}^{\infty}\frac{n^2 I_n^2}{n^2-1} < 0\ ,$$

Μπορεί να αποδειχθεί ότι η απειροσειρά συγκλίνει.

- Η διπολική ροπή $\mathbf{P} = -e\mathbf{r}$, έχει μέση τιμή

$$\langle n\ell m|\mathbf{P}|n\ell m\rangle = -e \underbrace{{}^{(0)}\langle n\ell m|\mathbf{r}|n\ell m\rangle^{(0)}}_{0} - 2e\, {}^{(0)}\langle n\ell m|\mathbf{r}|n\ell m\rangle^{(1)} + \dots \ ,$$

όπου αμέλησα όρους $\mathcal{O}(\mathcal{E})^2$, δηλ. το γινόμενο ${}^{(1)}\langle|\dots|\rangle^{(1)}$.

- Για τα ${}^{(0)}\langle 100|x, y||n\ell m\rangle^{(1)}$ χρειάζομαι

$${}^{(0)}\langle n\ell m|z|100\rangle^{(0)}\,{}^{(0)}\langle 100|x, y||n\ell m\rangle^{(0)}$$

Άρα έχουμε τα επιπλέον γωνιακά ολοκληρώματα

$$\int d\Omega\, \underbrace{Y_{0,0}(\theta,\phi)}_{1/\sqrt{4\pi}} \quad \underbrace{\sin\theta\cos\phi}_{\sqrt{2\pi/3}(Y_{1,-1}-Y_{1,1})} \quad Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{6}}\delta_{\ell,1}(\delta_{m,-1}-\delta_{m,1})\ .$$

και

$$\int d\Omega\, \underbrace{Y_{0,0}(\theta,\phi)}_{1/\sqrt{4\pi}} \quad \underbrace{\sin\theta\sin\phi}_{i\sqrt{2\pi/3}(Y_{1,-1}+Y_{1,1})} \quad Y_{\ell,m}(\theta,\phi) = \frac{i}{\sqrt{6}}\delta_{\ell,1}(\delta_{m,-1}+\delta_{m,1})\ .$$

- Για τη βασική κατάσταση ($\forall$ σφαιρικά συμμετρική)

$$\langle 100|P_x|100\rangle = \langle 100|P_y|100\rangle = 0 \ ,$$

όπως αναμένεται από συμμετρία.

- Όμως

$$\langle 100|P_z|100\rangle = -e\langle 100|z|\ell 100\rangle = -2e\ {}^{(0)}\langle 100|z|100\rangle^{(1)} = -\frac{2}{\mathcal{E}}E_{10}^{(2)} \ .$$

- Ο συντελεστής πόλωσης ορίζεται ως

$$P_z = \alpha_{||}\mathcal{E} \quad \Longrightarrow \quad E_{10}^{(2)} = -\frac{\alpha_{||}}{2}\mathcal{E}^2 \ .$$

Άρα έχουμε

$$\alpha_{||} = \frac{4}{3}a_0 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n^2 I_n^2}{n^2-1} \simeq 3.645\ a_0^3 \ .$$

Το ακριβές αποτέλεσμα είναι $\alpha_{||} = \frac{9}{2}\ a_0^3$. Η διαφορά οφείλεται στο ότι αμελήσαμε τις συνεχείς καταστάσεις.

Το πραγματικό άτομο του υδρογόνου

Το δυναμικό Coulomb δίνει τη σωστή δύναμη μόνο αν τα φορτία είναι ακίνητα.

Σχετικιστικές διορθώσεις

- Η διαφορά της σχετικιστικής ενέργειας απ΄ την ενέργεια ηρεμίας είναι

$$\sqrt{\mathbf{p}^2c^2 + m^2c^4} - mc^2 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \cdots \ .$$

- Άρα η διόρθωση είναι

$$\Delta H_{\rm rel} = -\frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} = -\frac{1}{2mc^2}\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}\right)^2 = -\frac{1}{2mc^2}\left(H_0 + \frac{e^2}{r}\right)^2 \ .$$

- Η τάξη μεγέθους είναι

$$\Delta H_{\rm rel} \sim \frac{\hbar^4}{m^3c^2a_0^4} \sim \alpha^4 mc^2 \ .$$

- Η διόρθωση στην ενέργεια είναι

$$
\begin{aligned}
(\Delta E)_{\mathrm{rel}} &= \langle \Delta H_{\mathrm{ref}} \rangle_{n,\ell,m} \\
&= -\frac{1}{2mc^2}\left(E_n^2 + 2e^2 E_n \langle \frac{1}{r} \rangle_{n,\ell,m} + e^4 \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{n,\ell,m} \right) \ ,
\end{aligned}
$$

με

$$
\langle \frac{1}{r} \rangle_{n,\ell,m} = \frac{1}{n^2 a_0} \ , \quad \langle \frac{1}{r^2} \rangle_{n,\ell,m} = \frac{1}{(\ell + \frac{1}{2}) n^3 a_0^2} \ , \quad E_n = -\frac{e^2}{2 a_0 n^2} \ .
$$

- Τελικά

$$
(\Delta E)_{\mathrm{rel}} = -\frac{\alpha^4}{2} mc^2 \left(\frac{1}{(\ell + 1/2) n^3} - \frac{3}{4n^4} \right) \ .
$$

Αλληλεπίδραση σπίν και τροχιακής στροφορμής

- Το ηλεκτρόνιο στο σύστημα αναφοράς που είναι ακίνητο βλέπει ένα μαγνητικό πεδίο που για μικρές ταχύτητες είναι

$$\mathbf{B} = -\frac{1}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{E} + \mathcal{O}\left(\frac{v}{c}\right)^2 .$$

  Αυτό δίνει μέσω της αλληλεπίδρασης με μαγνητική ροπή τον όρο $-\mu\cdot\mathbf{B} = -\frac{qg}{2mc}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B}$, όπου $q=-e, g=2$. Τότε

$$\frac{e}{mc}\mathbf{S}\cdot\mathbf{B} = -\frac{e}{m^2c^2}\mathbf{S}\cdot(\mathbf{p}\times\mathbf{E}) = \frac{e^2}{m^2c^2}\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}\frac{1}{r^3} ,$$

  όπου χρησιμοποίησα $\mathbf{E} = e\mathbf{r}/r^3$.
- Εξαιτίας του ότι δεν κινείται σε ευθεία γραμμή έχουμε

$$\Delta H_{\rm LS} = \frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{\mathbf{S}\cdot\mathbf{L}}{r^3} ,$$

  το 2 λόγω του περιστρεφόμενου συστήματος αναφοράς.

- Η τάξη μεγέθους του είναι

$$\Delta H_{\rm LS} \sim \frac{e^2\hbar^2}{m^2c^2a_0^3} \sim \alpha^4 mc^2 \ ,$$

με

$$\langle \frac{1}{r^3}\rangle_{n,\ell,m} = \frac{1}{\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)n^3}\frac{1}{a_0^3} \ .$$

- Υπενθυμίζω τους ορισμούς

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \ , \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} \ ,$$

οπότε έχουμε

$$(\Delta E_{\rm LS})_{n\ell jm} = \langle \frac{1}{r^3}\rangle_{n,\ell,m}\langle \ell, \frac{1}{2}, j, m|\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}|\ell, \frac{1}{2}, j, m\rangle \ .$$

- Τελικά έχουμε

$$(\Delta E_{\rm LS})_{n\ell jm} = \frac{\alpha^4}{4}\frac{mc^2}{n^3\ell(\ell+1/2)(\ell+1)} \times \left\{ \begin{array}{cc} \ell\ , & j=\ell+\frac{1}{2} \\ -\ell-1\ , & j=\ell-\frac{1}{2} \end{array} \right\} .$$

- Σημειώνω ότι η ανάλυσή μας υποθέτει ότι $\ell \neq 0$ γιατί τότε δεν έχει έννοια η σύζευξη $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$.
- Ο παραπάνω τύπος έχει τυπικά πεπερασμένο όριο όταν $\ell = 0$, δηλαδή $j=\frac{1}{2}$.
  Θα επανέλθω σε αυτό το σημείο.

Η ολική διόρθωση λεπτής υφής

Η ολική διόρθωση είναι

$$(\Delta E) = -\frac{\alpha^4}{2n^3} mc^2 \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \ .$$

Ο όρος Darwin

Θεωρήσαμε το ηλεκτρόνιο ως σημειακό σωμάτιο.

- Η ακριβής θέση του δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθεί παρά μόνο εντός περιοχής με χαρακτηριστική διάσταση το μήκος κύματος Compton

$$\lambda_c = \frac{\hbar}{mc} \ .$$

- Το μέσο δυναμικό σε όγκο γύρω απ΄ την κλασική θέση του

$$\Phi_{\rm eff}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \int_{\rm V} d^3\mathbf{q} \Phi(\mathbf{r}+\mathbf{q}) \ .$$

- Για $q \ll r$ έχουμε

$$\Phi(\mathbf{r}+\mathbf{q}) = \Phi(\mathbf{r}) + \mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\nabla}\Phi + \frac{1}{2}q_i q_j \partial_i\partial_j\Phi + \cdots \ .$$

Θεωρούμε ως όγκο V ομογενή σφαίρα ακτίνας R.

- Μετά την ολοκλήρωση ο 1ος όρος δίνει τον όγκο V. Ο 2ος όρος δίνει μηδέν, $\int_V d^3\mathbf{q} = 0$. Ο 3ος όρος δίνει

$$\frac{1}{2}\partial_i\partial_j\Phi \underbrace{\int_V dV q_i q_j}_{4\pi/15R^5\delta_{ij}} = \frac{2\pi}{15}\ .R^5\boldsymbol{\nabla}^2\Phi$$

- Άρα

$$\Phi_{\text{eff}}(r) = \Phi(r) + \frac{R^2}{10}\boldsymbol{\nabla}^2\Phi + \cdots \ .$$

Για δυναμικό Coulomb,

$$\Phi_{\text{eff}}(r) = \frac{e}{r} \implies \boldsymbol{\nabla}^2\Phi = -4\pi e\delta^{(3)}(\mathbf{r}) \ .$$

- Η διόρθωση στην ενέργεια Coulomb στο άτομο του υδρογόνου είναι

$$(\Delta H)_{\rm Darwin} = \frac{2\pi}{5} R^2 e^2 \delta^{(3)}(\mathbf{r}) \ .$$

- Η διόρθωση της ενέργειας υπάρχει μόνο για $\ell = m = 0$.

$$(\Delta H)_{\rm Darwin, n00} = \frac{2\pi}{5} R^2 e^2 R^2_{n0}(0) Y^2_{0,0}(0,0) \ .$$

Όμως $R_{n0}(0) = \dfrac{2}{a_0^{3/2} n^{3/2}}$ και $Y_{0,0} = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$. Οπότε

$$(\Delta H)_{\rm Darwin, n00} = \frac{2}{5} \frac{R^2 e^2}{a_0^3 n^3} \ .$$

- Η ακτίνα R είναι της τάξης μεγέθους του λ_c.
  Ο όρος Darwin πρέπει να αντικαταστήσει τον όρο με $\ell = 0$ στην διόρθωση $L - S$. Εύκολα βρίσκουμε ότι

$$R = \sqrt{\frac{5}{4}}\lambda_c \ .$$

- Τα παραπάνω περιγράφονται συστηματικά μέσω της εξίσωσης Dirac.

Η μέθοδος μεταβολών

Έστω φυσικό σύστημα με χρονοανεξάρτητη Χαμιλτονιανή H και

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \ , \qquad E_0 < E_1 < E_2 < \ldots \ .$$

- Για ένα διάνυσμα $|\Psi\rangle$, με $\langle\Psi|\Psi\rangle$, θεωρούμε την μέση τιμή

$$E[\Psi] = \langle\Psi|H|\Psi\rangle \ ,$$

  που είναι συναρτησιοειδές του $|\Psi\rangle$.
- Έστω $|\Psi^{(0)}\rangle$ η υποψήφια βασική κατάσταση. Τότε

$$|\Psi^{(0)}\rangle = \sum_{n=0} c_n|n\rangle \ , \qquad \sum_{n=0} |c_n|^2 = 1 \ .$$

  Αν ήταν η πραγματική βασική κατάσταση θα είχαμε $c_0 = 1$ και $c_n = 0$, όταν $n = 1, 2, \ldots$.

- Έχουμε
$$E[\Psi^{(0)}] = \sum_{n=0} |c_n|^2 E_n \geqslant \underbrace{\sum_{n=0} |c_n|^2}_{=1} E_0 \ .$$
- Άρα
$$\boxed{E[\Psi^{(0)}] \geqslant E_0} \ .$$
Η ενέργεια βασικής κατάστασης E_0 έχει ώς άνω όριο την $E[\Psi^{(0)}]$.
- Στην πράξη η μέθοδος βασίζεται στην ελαχιστοποίηση της $E[\Psi^{(0)}]$ ως προς τις παραμέτρους που περιέχονται στην $|\Psi\rangle$.
- Μια καλή αρχική επιλογή της $|\Psi^{(0)}\rangle$ οδηγεί στην πράξη σε
$$E_0 \approx E_{\min}[\Psi^{(0)}] \ .$$

Διεγερμένες καταστάσεις

Κατασκευάζουμε την 1η διεγερμένη ως

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{n=0} c_n |n\rangle \ , \qquad \sum_{n=0} |c_n|^2 = 1 \ ,$$

- Επιλέγουμε την $|\Psi^{(1)}\rangle$ έτσι ώστε $\langle 0|\Psi^{(1)}\rangle \implies c_0 = 0$. Άρα

$$E[\Psi^{(1)}] = \sum_{n=1} |c_n|^2 E_n \geqslant \overbrace{\sum_{n=1} |c_n|^2}^{=1} E_1 \geqslant E_1 \ .$$

- Πρακτικά επιλέγουμε την $\Psi^{(1)}$ ως ορθογώνια στην $\Psi^{(0)}$ με βάση συμμετρίες, π.χ. αρτιότητα και ελαχιστοποίηση της $E[\Psi^{(1)}]$. ως προς τις παραμέτρους στην $|\Psi^{(1)}\rangle$.

Στην πράξη η μέθοδος των μεταβολών δίνει καλά αποτελέσματα για την βασική κατάσταση; τα λάθη συσσωρεύονται.

Θεωρία διαταραχών εκφυλισμένων ενεργειακών σταθμών

Έστω N καταστάσεις $|n\rangle^{(0)}$, $n = 1, 2, \ldots, N$ εκφυλισμένες με ιδιοτιμή $E^{(0)}$.
Η θεωρία διαταραχών για μη εκφυλισμένες στάθμες είναι ανεφάρμοστη:

- Στην 1η διόρθωση στην ενέργεια

$$E^{(1)} = {}^{(0)}\langle\Psi|V|\Psi\rangle^{(0)} \ ,$$

  μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε οποιαδήποτε γραμμικό συνδιασμό των $|n\rangle^{(0)}$.

- Στην 1η διόρθωση στην κυματοσυνάρτηση

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

  αν υπάρχει εκφυλισμός οι καταστάσεις με την ίδια ενέργεια μηδενίζουν τον παρανομαστή.

Επίλυση:

- Κατασκευάζουμε μια νέα βάση στον υπόχωρο των εκφυλισμένων καταστάσεων

$$|\Psi_n\rangle^{(0)} = \sum_{m=1}^{N} c_{nm}|m\rangle^{(0)} \ ,$$

για την οποία

$$\hat{V}_{mn} = {}^{(0)}\langle\Psi_m|V|\Psi_n\rangle^{(0)} = \hat{V}_m\delta_{mn} \ .$$

- Αυτό ισοδυναμεί με την εύρεση των ιδιοτιμών του πίνακα με στοιχεία $V_{mn} = {}^{(0)}\langle m|V|n\rangle^{(0)}$

$$\begin{pmatrix} V_{11} & \cdots & V_{1N} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ V_{N1} & \cdots & V_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ \cdots \\ C_N \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} C_1 \\ \cdots \\ C_N \end{pmatrix} \ .$$

- Για κάθε ιδιοτιμή ϵ_n το αντίστοιχο ιδιοδιάνυσμα είναι

$$\psi_n^{(0)} = \begin{pmatrix} C_{n1} \\ \cdots \\ C_{nN} \end{pmatrix} .$$

- Λόγω του ότι στη νέα βάση ο V είναι διαγώνιος δεν έχουμε απειρισμούς και μπορούμε να κάνουμε χρήση τως γενικών σχέσεων στη θεωρία διαταραχών.

Το φαινόμενο Stark για καταστάσεις με $n = 2$

Έχουμε 4 εκφυλισμένες καταστάσεις

$$\Psi_1 = \Psi_{200} \ , \qquad \Psi_2 = \Psi_{210} \ , \qquad \Psi_3 = \Psi_{211} \ , \qquad \Psi_4 = \Psi_{21-1} \ .$$

Θέλουμε τα στοιχεία $\langle \Psi_i | z | \Psi_j \rangle$, για $i, j = 1, 2, 3, 4$.

- Είναι φανερό ότι οι τιμές του m πρέπει να είναι ίσες για να μην έχουμε μηδενισμό. Επιπλέον λόγω ισοτιμίας τα διαγώνια στοιχεία $\langle \Psi_i | z | \Psi_i \rangle = 0$, $\forall\ i = 1, 2, 3, 4$.
- Τα μόνα μη μηδενικά στοιχεία είναι

$$\langle \Psi_1 | z | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | z | \Psi_1 \rangle = \frac{a_0}{32\pi} J_r J_\Omega = -3a_0 \ .$$

με $\Psi_1 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}}$, $\Psi_2 = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos\theta$.

$$J_r = \int_0^\infty dt t^4 (2-t) e^{-t} = -72 \ , \quad J_\Omega = \int d\Omega \cos^2\theta = \frac{4\pi}{3} \ , \quad t = \frac{r}{a_0} \ .$$

Άρα

$$
(V_{mn}) = \begin{pmatrix} 0 & -3a_0 e\mathcal{E} & 0 & 0 \\ -3a_0 e\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} ,
$$

με ιδιοτιμές και ιδιοσυναρτήσεις

$$
\begin{aligned}
\pm 3a_0 : &\qquad \Psi_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{200} \mp \Psi_{210}) \ . \\
0 : &\qquad \text{γραμμικός συνδιασμός } \Psi_{21\pm1} \ .
\end{aligned}
$$

- Μερική άρση εκφυλισμού $(e\mathcal{E}\langle\Psi_\pm|z|\Psi_\pm\rangle = \pm 3e\mathcal{E}a_0)$

$$
E_\pm = -\frac{e^2}{8a_0} \pm 3ea_0\mathcal{E} + \mathcal{O}(\mathcal{E}^2) \ .
$$

Οι καταστάσεις $\Psi_{21\pm1}$ παραμένουν εκφυλισμένες.