

## Κβαντομηχανική II

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

15 Μαΐου 2021

## Περιεχόμενα

- ▶ Γενική θεώρηση
- ▶ Θεωρία διαταραχών ανεξάρτητων του χρόνου
- ▶ Το πραγματικό άτομο του υδρογόνου
- ▶ Μέθοδος των μεταβολών
- ▶ Θεωρία διαταραχών εκφυλισμένων καταστάσεων

## Γενική θεώρηση

**Επακριβώς επιλύσιμα** φυσικά συστήματα είναι **ελάχιστα**.  
Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκαν **προσεγγιστικές 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.  $\lambda x^4$ .
- ▶ 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 σωματίο.
- ▶ 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  $\lambda$  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

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

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

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

Όροι τάξεως  $\lambda^0$

Σε όρους τάξεως  $\lambda^0$  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  $\lambda^1$

Σε όρους τάξεως  $\lambda^1$  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

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

- 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

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

- 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

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

- ▶ 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  $\lambda^2$ 

Σε όρους τάξεως  $\lambda^2$  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

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

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

## Διπολική ροπή στην Κβαντική μηχανική

Ο τελεστής **διπολικής ροπής**  $\mathbf{P} = q\mathbf{x}$  έχει αναμενόμενη τιμή

$$\langle \Psi | P_i | \Psi \rangle = q^{(0)} \langle \Psi | x_i | \Psi \rangle^{(0)} + q \left( {}^{(0)} \langle \Psi | x_i | \Psi \rangle^{(1)} + \text{c.c.} \right) + \dots ,$$

όπου αμέλησα όρους τετραγωνικής τάξης.

- ▶ Υποθέτουμε ότι η αλλαγή της κυματοσυνάρτησης είναι εξαιτίας **σταθερού ηλεκτρικού πεδίου**

$$\mathbf{E} = \mathcal{E} \hat{z} \implies V = -q\mathcal{E}z .$$

- ▶ Υποθέτουμε ότι για  $\mathcal{E} = 0$  η πόλωση είναι μηδέν, δηλαδή  ${}^{(0)} \langle \Psi | x_i | \Psi \rangle^{(0)} = 0$ .
- ▶ Υποθέτουμε **ισοτροπική πόλωση**, δηλαδή  ${}^{(0)} \langle \Psi | \mathbf{x}, \mathbf{y} | \Psi \rangle^{(1)} + \text{c.c.} = 0$ .

- ▶ Άρα για την πόλωση στην **κατεύθυνση του πεδίου** έχουμε

$$\begin{aligned}\langle \Psi | P_z | \Psi \rangle &= -2q^2 \mathcal{E} \sum_{\Psi_k \neq \Psi} \frac{{}^{(0)}\langle \Psi_k | z | \Psi \rangle {}^{(0)}\langle \Psi | z | \Psi_k \rangle}{E^{(0)} - E_k^{(0)}} \\ &= -\frac{2}{\mathcal{E}} E^{(2)},\end{aligned}$$

όπου  $E^{(2)}$  η διόρθωση στην ενέργεια 2ης τάξης.

- ▶ Ο **συντελεστής πόλωσης** ορίζεται ως

$$\langle \Psi | P_z | \Psi \rangle = \alpha_{||} \mathcal{E} \quad \Longrightarrow \quad E^{(2)} = -\frac{\alpha_{||}}{2} \mathcal{E}^2.$$

Το φαινόμενο Stark για τη βασική κατάσταση

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

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

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

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

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

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

- ▶ 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

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

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

- ▶ Για τα  ${}^{(0)}\langle 100|\mathbf{x}, \mathbf{y}|nlm\rangle^{(1)}$  χρειαζόμαστε

$${}^{(0)}\langle nlm|z|100\rangle^{(0)} {}^{(0)}\langle 100|\mathbf{x}, \mathbf{y}|nlm\rangle^{(0)}$$

Αρα έχουμε τα επιπλέον γωνιακά ολοκληρώματα

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

και

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

- ▶ Για να έχουμε  ${}^{(0)}\langle 100|z|n\ell m\rangle^{(0)} \neq 0$ , πρέπει  $\ell = 1$  και  $m = 0$ . Οπότε έχουμε ότι

$${}^{(0)}\langle 100|x, y|n\ell m\rangle^{(1)} = 0 .$$

- ▶ Αρα βάση του γενικού συμπεράσματος

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

μέσω αριθμητικού υπολογισμού του αθροίσματος.

- ▶ 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

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

- ▶ Άρα η διόρθωση είναι

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

- ▶ Η τάξη μεγέθους είναι

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



- ▶ Η διόρθωση στην ενέργεια είναι

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

με

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

- ▶ Τελικά

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

## 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

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

όπου χρησιμοποίησα  $\mathbf{E} = e\mathbf{r}/r^3$ .

- ▶ Εξαιτίας του ότι δεν κινείται σε ευθεία γραμμή έχουμε

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

το **2** λόγω του περιστρεφόμενου συστήματος αναφοράς.

- Η τάξη μεγέθους του είναι

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

με

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

- Υπενθυμίζω τους ορισμούς

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} , \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} ,$$

οπότε έχουμε

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

- ▶ Τελικά έχουμε

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

- ▶ 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 σωματίο.

- ▶ 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

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

- ▶ Για  $q \ll r$  έχουμε

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

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

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

- ▶ Άρα

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

Για δυναμικό Coulomb,

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

- ▶ Η διόρθωση στην ενέργεια Coulomb στο άτομο του υδρογόνου είναι

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

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

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

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

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

- ▶ Η ακτίνα  $R$  είναι της τάξης μεγέθους του  $\lambda_c$ .  
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

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle, \quad E_0 < E_1 < E_2 < \dots$$

- ▶ Για ένα διάνυσμα  $|\Psi\rangle$ , με  $\langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ , θεωρούμε την μέση τιμή

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

που είναι **συναρτησιοειδής** του  $|\Psi\rangle$ .

- ▶ Έστω  $|\Psi^{(0)}\rangle$  η υποψήφια βασική κατάσταση. Τότε

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

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

- ▶ Έχουμε

$$E[\Psi^{(0)}] = \sum_{n=0} |c_n|^2 E_n \geq \underbrace{\sum_{n=0} |c_n|^2}_{=1} E_0 .$$

- ▶ Άρα

$$E[\Psi^{(0)}] \geq E_0 .$$

Η **ενέργεια βασικής κατάστασης**  $E_0$  έχει ως **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

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

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

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

- ▶ Πρακτικά επιλέγουμε την  $\Psi^{(1)}$  ως ορθογώνια στην  $\Psi^{(0)}$  με βάση συμμετρίας, 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  $|n\rangle^{(0)}$ ,  $n = 1, 2, \dots, N$  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  $\epsilon_n$  το αντίστοιχο ιδιοδιάνυσμα είναι

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

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

## Το φαινόμενο Stark για καταστάσεις με $n = 2$

Έχουμε 4 εκφυλισμένες καταστάσεις

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

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

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

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

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

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

$$\pm 3a_0 : \quad \Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_{200} \mp \Psi_{210}).$$

$$0 : \quad \text{γραμμικός συνδιασμός } \Psi_{21\pm 1}.$$

- 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  $\Psi_{21\pm 1}$  παραμένουν εκφυλισμένες.