Глава 5

Теория на пертурбациите

5.4 Теория на стационарните пертурбации за изродени нива

Обща теория

Според теорията на стационарните пертурбации имаме

$$E_n = \epsilon_n^{(0)} + \xi\epsilon_n^{(1)} + \xi^2\epsilon_n^{(2)} + \cdots = \epsilon_n^{(0)} + \xi\langle\psi_n^{(0)}|\widehat{V}(t)|\psi_n^{(0)}\rangle + \xi^2 \sum_{l\neq n} \frac{\left|\langle\psi_l^{(0)}|\widehat{V}(t)|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_l^{(0)}} + \cdots\,, \tag{5.1а}$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \xi|\psi_n^{(1)}\rangle + \xi^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \cdots = |\psi_n^{(0)}\rangle + \xi \sum_{l\neq n} \frac{\langle\psi_l^{(0)}|\widehat{V}(t)|\psi_n^{(0)}\rangle}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_l^{(0)}}|\psi_l^{(0)}\rangle + \cdots \tag{5.1б}$$

При извеждането на тези формули се използва предположението, че спектърът $\{\epsilon_n^{(0)}\}$ на Хамилтониана $\widehat{H}_0$ е неизроден.

Нека сега да допуснем, че всички собствени енергии ϵ_l с $l \neq n$ са изродени с кратност r_l. Това значи, че на всяка собствена енергия ϵ_l съответстват r_l собствени вектори $\{\psi_{l,k_l}\}_{k_l=1}^{r_l}$. Лесно е да се провери, че формули (5.1а) и (5.1б) остават валидни при замяната $l \to (l, k_l)$, понеже при извода им е използван само фактът, че енергията $\epsilon_n^{(0)}$ е неизродена. Имаме

$$E_n = \epsilon_n^{(0)} + \xi\langle\psi_n^{(0)}|\widehat{V}(t)|\psi_n^{(0)}\rangle + \xi^2 \sum_{\substack{k_l=1\\ l\neq n}}^{r_l} \frac{\left|\langle\psi_{l,k_l}^{(0)}|\widehat{V}(t)|\psi_n^{(0)}\rangle\right|^2}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_l^{(0)}} + \cdots\,, \tag{5.2а}$$

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \xi \sum_{\substack{k_l=1\\ l\neq n}}^{r_l} \frac{\langle\psi_{l,k_l}^{(0)}|\widehat{V}(t)|\psi_n^{(0)}\rangle}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_l^{(0)}}|\psi_{l,k_l}^{(0)}\rangle + \cdots\,, \tag{5.2б}$$

като сумирането е по всички възможни стойности на k_l.

Нека сега да допуснем, че енергията $\epsilon_n^{(0)}$ също е изродена с кратност r.

$$\widehat{H}_0|\varphi_{n,\alpha}\rangle = \epsilon_n|\varphi_{n,\alpha}\rangle, \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, r), \tag{5.3}$$

и нека собствените вектори в изроденото подпространство са ортонормирани, $\langle\varphi_{n,\alpha}|\varphi_{n,\beta}\rangle = \delta_{\alpha,\beta}$. Получените по-горе формули не са приложими, защото се използваше предположението за неизраждане (напр. механичното им прилагане би довело до делене на нула). Условието $\psi_n \to \psi_n^{(0)}$ при отсъствие на пертурбация сега се заменя с условието

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}|\varphi_{n,\alpha}\rangle, \tag{5.4}$$

където коефициентите $c_{n,\alpha}$ подлежат на определяне, т.е. това е линейна суперпозиция от ортонормираните собствени вектори на изродената енергия.

Разлагаме първата поправка на вълновата функция по непертурбирания базис,

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \sum_{l\neq n} c_{n,l}|\varphi_l\rangle, \tag{5.5}$$

Заместваме в уравнението на Шрьодингер

$$(\widehat{H}_0 + \xi\widehat{V})\left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \xi|\psi_n^{(1)}\rangle + \cdots\right] = \left[\epsilon_n^{(0)} + \xi\epsilon_n^{(1)} + \cdots\right]\left[|\psi_n^{(0)}\rangle + \xi|\psi_n^{(1)}\rangle + \cdots\right]. \tag{5.6}$$

Приравняваме коефициентите пред еднаквите степени на ξ. Пред ξ^0 имаме

$$\widehat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = \epsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{5.7}$$

Пред ξ^1 имаме

$$\widehat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \widehat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle = \epsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle + \epsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{5.8}$$

Заместваме $|\psi_n^{(1)}\rangle$ от (5.5) и получаваме

$$\widehat{H}_0\left[\sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \sum_{l\neq n} c_{n,l}|\varphi_l\rangle\right] + \widehat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle = \epsilon_n^{(0)}\left[\sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \sum_{l\neq n} c_{n,l}|\varphi_l\rangle\right] + \epsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{5.9}$$

Използваме уравнението за собствените вектори и собствените стойности на $\widehat{H}_0$ и получаваме

$$\sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}\epsilon_n^{(0)}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \sum_{l\neq n} c_{n,l}\epsilon_l^{(0)}|\varphi_l\rangle + \widehat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}\epsilon_n^{(0)}|\varphi_{n,\alpha}\rangle + \sum_{l\neq n} c_{n,l}\epsilon_n^{(0)}|\varphi_l\rangle + \epsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle. \tag{5.10}$$

Оттук намираме

$$\sum_{l\neq n} c_{n,l}(\epsilon_l^{(0)} - \epsilon_n^{(0)})|\varphi_l\rangle + \widehat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle - \epsilon_n^{(1)}|\psi_n^{(0)}\rangle = 0. \tag{5.11}$$

Заместваме $|\psi_n^{(0)}\rangle$ от (5.4) и намираме

$$\sum_{l\neq n} c_{n,l}(\epsilon_l^{(0)} - \epsilon_n^{(0)})|\varphi_l\rangle + \sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}\widehat{V}|\varphi_{n,\alpha}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}\epsilon_n^{(1)}|\varphi_{n,\alpha}\rangle. \tag{5.12}$$

Умножаваме и двете страни на това уравнение с $\langle\varphi_{n,\beta}|$ и получаваме

$$\sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}\langle\varphi_{n,\beta}|\widehat{V}|\varphi_{n,\alpha}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}\epsilon_n^{(1)}\langle\varphi_{n,\beta}|\varphi_{n,\alpha}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{r} c_{n,\alpha}\epsilon_n^{(1)}\delta_{\alpha,\beta} = c_{n,\beta}\epsilon_n^{(1)}. \tag{5.13}$$

понеже $\langle\varphi_{n,\beta}|\varphi_l\rangle = 0$ $(n \neq l)$ и $\langle\varphi_{n,\beta}|\varphi_{n,\alpha}\rangle = \delta_{\alpha,\beta}$. Оттук намираме уравнението

$$\sum_{\alpha=1}^{r} \left[V_{\beta,\alpha} - \epsilon_n^{(1)}\delta_{\alpha,\beta}\right] c_{n,\alpha} = 0, \tag{5.14}$$

където сме положили $V_{\beta,\alpha} = \langle\varphi_{n,\beta}|\widehat{V}|\varphi_{n,\alpha}\rangle$.

Това представлява система от линейни хомогенни уравнения за коефициентите $c_{n,\alpha}$. Тази система има нетривиално (ненулево) решение тогава, когато

$$\det \|V_{\beta,\alpha} - \epsilon_n^{(1)}\delta_{\alpha,\beta}\| = 0 \quad (\alpha = 1, 2, \ldots, r; \beta = 1, 2, \ldots, r). \tag{5.15}$$

Това е характеристичното (секуларното) уравнение, т.е. уравнението за собствените стойности, на матрицата $\|V_{\beta,\alpha} - \epsilon_n^{(1)}\delta_{\alpha,\beta}\|$. То е алгебрично уравнение от ред r (степента на израждане) за $\epsilon_n^{(1)}$. От него намираме r пертурбирани стойности на енергиите в първо приближение $\epsilon_{n,\alpha}^{(1)}$, които в общия случай са различни по стойност, т.е. израждането по енергиите се снема. Ако някои корени са равни, то част от израждането остава. То може да се снеме от поправките към енергиите от втори порядък по ξ.

Двукратно израждане

Нека сега да разгледаме важния пример на двукратно изродена енергия. Изпускаме за простота индекса n и записваме непертурбираната вълнова функция на състоянието с тази енергия като суперпозиция [виж (5.4)],

$$|\psi^{(0)}\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle. \tag{5.16}$$

Съгласно ур. (5.14), коефициентите c_1 и c_2 могат да се намерят от системата уравнения

$$(V_{11} - \epsilon^{(1)})c_1 + V_{12}c_2 = 0, \tag{5.17а}$$

$$V_{21}c_1 + (V_{22} - \epsilon^{(1)})c_2 = 0. \tag{5.17б}$$

Секуларното уравнение (5.15) добива вида

$$\begin{vmatrix} V_{11}-\epsilon^{(1)} & V_{12} \\ V_{21}c_1 & V_{22}-\epsilon^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \tag{5.18}$$

откъдето получаваме алгебричното уравнение

$$(V_{11}-\epsilon^{(1)})(V_{22}-\epsilon^{(1)}) - V_{12}V_{21} = 0 \tag{5.19}$$

Като отчетем, че $V_{21} = V_{12}^*$, намираме квадратното уравнение

$$(\epsilon^{(1)})^2 - (V_{11}+V_{22})\epsilon^{(1)} + V_{11}V_{22} - |V_{12}|^2 = 0 \tag{5.20}$$

Корените на това уравнение са

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm}^{(1)} &= \frac{1}{2}\left[V_{11}+V_{22} \pm \sqrt{(V_{11}+V_{22})^2 - 4V_{11}V_{22} + 4|V_{12}|^2}\right] \\ &= \frac{1}{2}\left[V_{11}+V_{22} \pm \sqrt{(V_{11}-V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}\right] \end{aligned} \tag{5.21}$$

Следователно двукратно изроденото състояние с непертурбирана енергия $\epsilon^{(0)}$ се разцепва от пертурбацията на две състояния с енергии

$$\epsilon_{\pm}^{(1)} = \epsilon^{(0)} + \frac{1}{2}\left[V_{11}+V_{22} \pm \sqrt{(V_{11}-V_{22})^2 + 4|V_{12}|^2}\right]. \tag{5.22}$$

Следващата стъпка е да решим системата от две уравнения (5.17) за c_1 и c_2, като при това искаме решението да е нормирано, т.е. $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. От първото уравнение следва, че можем да положим

$$c_1 = -V_{12}\gamma, \quad c_2 = (V_{11}-\epsilon^{(1)})\gamma, \tag{5.23}$$

където γ може да се определи от условието за нормиране,

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{(V_{11}-\epsilon^{(1)})^2 + |V_{12}|^2}}. \tag{5.24}$$

Следователно

$$c_1 = -\frac{V_{12}}{\sqrt{(V_{11}-\epsilon^{(1)})^2 + |V_{12}|^2}}, \quad c_2 = \frac{V_{11}-\epsilon^{(1)}}{\sqrt{(V_{11}-\epsilon^{(1)})^2 + |V_{12}|^2}}, \tag{5.25}$$

Лесно се проверява, че това решение удовлетворява и второто уравнение, $V_{21}c_1 + (V_{22}-\epsilon^{(1)})c_2 = 0$. Това решение позволява да намерим амплитудите $c_1^{\pm}$ и $c_2^{\pm}$ на двете разцепени състояния след заместване на $\epsilon^{(1)}$ с $\epsilon_{\pm}^{(1)}$.

5.5 Атом в електрично поле: ефект на Щарк

Квадратичен ефект на Щарк

Изложената стационарна теория на пертурбациите без и с израждане позволява да изведен ефекта на Щарк, който представлява разцепването на енергиите на квантовите състояния във външно електрично поле.

Взаимодействието на атомен електрон с постоянно хомогенно електрично поле $\mathcal{E}$, насочено по оста z, се описва от потенциалната енергия

$$\widehat{V} = -\widehat{\mathbf{d}}.\mathcal{E} = -\widehat{d}_z\mathcal{E} = -e\widehat{z}\mathcal{E}, \tag{5.26}$$

където $\widehat{\mathbf{d}} = e\widehat{\mathbf{r}}$ е операторът на електричния диполен момент на електрона. Това взаимодействие не зависи от спина на електрона. Понеже диполният момент е нечетна функция на $\mathbf{r}$, то и потенциалната енергия е нечетна функция на $\mathbf{r}$.

Нека E_{nl} е енергията на дадено атомно състояние с главно квантово число n и орбитално квантово число l и нека да няма израждане по l. Вълновата функция на това състояние е $|nlm\rangle$, където $m = -l, -l+1, \ldots, l$ е магнитното квантово число. Вълновата функция $|nlm\rangle$ има четност $(-)^l$ (от свойствата на сферичните хармоники). Следователно

$$\langle nlm|\widehat{V}|nlm'\rangle = \iiint_{-\infty}^{\infty} V(\mathbf{r})\psi^*_{nlm}\psi_{nlm}\mathrm{d}\mathbf{r} = 0, \tag{5.27}$$

защото интеграл от нечетна (антисиметрична) функция в симетрични граници е равен на нула.

Оттук следва, че първият порядък на теорията на пертурбациите дава нулева поправка към енергията на състоянието. Това означава, че ефектът на външното електрично поле се появява във *втори* порядък на теорията на пертурбациите. Съгласно теорията на стационарните пертурбации за поправката към енергията от втори порядък имаме

$$\epsilon^{(2)}_{nlm} = \sum_{n'l'm' \neq nlm} \frac{|\langle n'l'm'|(-e\widehat{z}\mathcal{E})|nlm\rangle|^2}{\epsilon_{nl} - \epsilon_{n'l'}}. \tag{5.28}$$

Матричните елементи $\langle n'l'm'|z|nlm\rangle$ се свеждат до интеграли от вида

$$\iint Y^*_{l'm'}(\theta,\phi)Y_{10}(\theta,0)Y_{lm}(\theta,\phi)\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi. \tag{5.29}$$

Оттук следват правилата за подбор

$$l' = l \pm 1, \qquad m' = m, \tag{5.30}$$

и четността по m,

$$\langle n'l'm'|z|nlm\rangle = \langle n'l'(-m')|z|nl(-m)\rangle. \tag{5.31}$$

Отчитайки последните свойства, намираме окончателно

$$\epsilon^{(2)}_{nl(\pm m)} = e^2\mathcal{E}^2 \sum_{n'\neq n}\sum_{l'=l\pm 1} \frac{|\langle n'l'm|z|nlm\rangle|^2}{\epsilon_{nl}-\epsilon_{n'l'}} = C(n,l,\pm m)\mathcal{E}^2. \tag{5.32}$$

Това разцепване на нивата във външно електрично поле се нарича *квадратичен ефект на Щарк*: амплитудата на разцепването на нивата е пропорционална на квадрата на електричното поле $\mathcal{E}^2$. За разлика от ефекта на Зееман, тук израждането по m се сваля само частично. Остава израждане по знака на m: нивата с $\pm m$ се отместват по един и същ начин.

Линеен ефект на Щарк

Във водородния атом (и водородоподобните атоми) има израждане по орбиталното квантово число l, понеже енергиите на нивата $E_n = -\mathrm{Ry}Z^2/n^2$ зависят само от сумата $n = n_r + l + 1$ (наречено главно квантово число), но не и поотделно от l и радиалното квантово число n_r (наречено случайно израждане по l). Следователно аргументът за четност, с който първата поправка към енергията (5.27) се получи равна на нула, не е валиден. Наличието на израждане при нива с едно и също n, но различни l, налага използването на теорията на стационарните пертурбации за изродени нива.

Основното състояние на водородния атом ($n = 1, l = 0$) не е изродено по l. Нека да разгледаме първото възбудено състояние, това с $n = 2$, за което има двукратно израждане по l: $l = 0$ и $l = 1$. Състоянието с $l = 0$ има едно магнитно подниво $m = 0$, а това с $l = 1$ има три магнитни поднива $m = -1, 0, 1$. Следователно имаме 4 линейно независими състояния $|nlm\rangle$:

$$|200\rangle = R_{20}(r)Y_{00}(\theta,\phi), \tag{5.33а}$$
$$|21-1\rangle = R_{21}(r)Y_{1-1}(\theta,\phi), \tag{5.33б}$$
$$|210\rangle = R_{21}(r)Y_{10}(\theta,\phi), \tag{5.33в}$$
$$|211\rangle = R_{21}(r)Y_{11}(\theta,\phi). \tag{5.33г}$$

Секуларното уравнение за пертурбацията има вида

$$\begin{vmatrix} \epsilon^{(1)} & 0 & V_{00,10} & 0 \\ 0 & \epsilon^{(1)} & 0 & 0 \\ V_{10,00} & 0 & \epsilon^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon^{(1)} \end{vmatrix} = 0, \tag{5.34}$$

където сме отчели правилата за подбор $l' = l \pm 1$ и $m' = m$. Те показват, че всички матрични елементи на $\widehat{V}$ са равни на 0 с изключение на

$$V_{00,10} = V_{10,00} = -3ea\mathcal{E}, \tag{5.35}$$

$a = \hbar^2/(me^2) = 0.529 \times 10^{-10}$ m е атомната единица за дължина, а e и m са зарядът и масата на електрона. Корените на секуларното уравнение, т.е. пертурбативните корекции към енергията на първото възбудено състояние на водородния атом, са

$$\epsilon^{(1)} = -V_{00,10};\ V_{00,10};\ 0;\ 0. \tag{5.36}$$

Следователно енергията E_2 на непертурбираното възбудено ниво $|2lm\rangle$ се разцепва на *три* енергии:

$$E_2^- = E_2 - 3ea\mathcal{E};\ E_2^0 = E_2;\ E_2^+ = E_2 + 3ea\mathcal{E}. \tag{5.37}$$

На тези три енергии съответстват следните състояния:

$$E_2^- \rightarrow \frac{|200\rangle + |210\rangle}{\sqrt{2}}, \tag{5.38а}$$

$$E_2^0 \rightarrow |211\rangle \ \text{ и } \ |21-1\rangle, \tag{5.38б}$$

$$E_2^+ \rightarrow \frac{|200\rangle - |210\rangle}{\sqrt{2}}, \tag{5.38в}$$