

TILLEGG 15

Tidsuavhengig perturbasjonsteori

Innledning

Som vi også var inne på i Tillegg 14, er det relativt få problemstillinger i kvantemekanikk som er eksakt løsbare. **Tidsuavhengig perturbasjonsteori** brukes når en ønsker å finne energiegentilstander og tilhørende energinivåer for et system der Hamilton-operatoren H ligner på Hamilton-operatoren H_0 for en eksakt løsbare problemstilling, med andre ord når¹

$$H = H_0 + V, \quad (\text{T15.1})$$

der perturbasjonsleddet V i en viss forstand er lite (eller svakt) i forhold til H_0 . Med utgangspunkt i de eksakte løsningene for H_0 kan en da på en systematisk måte finne suksessivt bedre tilnærmelser til energiegentilstander og tilhørende energinivåer.

Det forutsettes altså at en kjenner de eksakte løsningene av egenverdiligningen

$$H_0 |n\rangle = E_n^0 |n\rangle, \quad (\text{T15.2})$$

for det uperturberte systemet, dvs [med $\langle \mathbf{r} | n \rangle \equiv \psi_n^0(\mathbf{r})$] av den tidsuavhengige Schrödingerligningen

$$H_0 \psi_n^0(\mathbf{r}) = E_n^0 \psi_n^0(\mathbf{r}).$$

Metoden vil som nevnt fungere best når det perturbierende leddet V er svakt i forhold til H_0 .

Det sier seg selv at en oppdeling av typen $H = H_0 + V$, der V er liten *samtidig* som ” H_0 -systemet” er eksakt løsbart, ikke alltid er mulig. En må da bruke andre metoder enn perturbasjonsteori. Én mulighet, som er aktuell for endimensjonale problemstillinger, er WKB-metoden, som vi ikke skal komme inn på her.² En annen er Rayleigh–Ritz’ variasjonsmetode, som eventuelt vil bli gjennomgått senere.

15.1 Kvalitativ diskusjon

Som et eksempel kan vi tenke på hydrogenatomet. Her kjenner vi (fra Tillegg 5) de eksakte egenfunksjonene $\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$ til Hamilton-operatoren

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}.$$

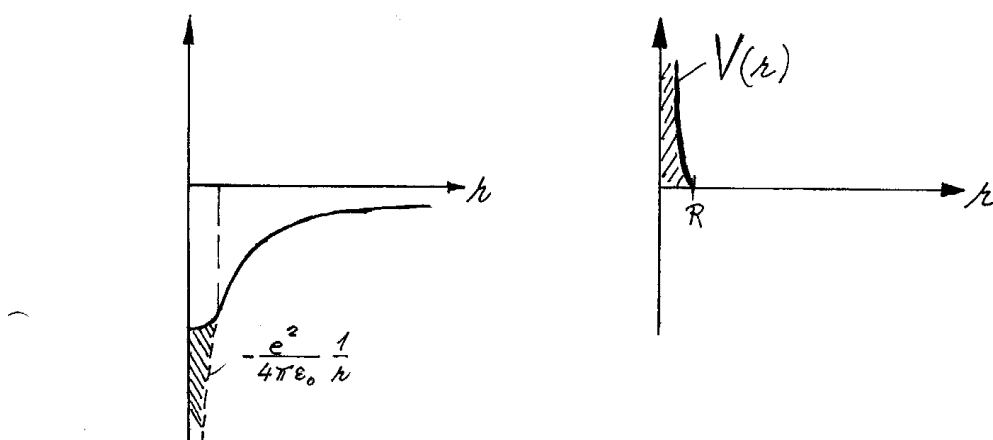
¹I dette kapitlet sløyfer vi for enkelhets skyld ”hattene” over operatorene, så H betyr egentlig \hat{H} , etc.

²Wentzel–Kramers–Brillouin-metoden (1926) finner du beskrevet i kap. 8.4 hos Bransden & Joachain.

Denne operatoren gir imidlertid ingen eksakt beskrivelse av vekselvirkningen mellom elektronet og protonet. De viktigste korreksjonsleddene til H_0 skyldes relativistiske effekter, og gir bl.a opphav til den såkalte **finstruktur-oppsplittingen** av hydrogen-nivåene. Disse korreksjonene finner du diskutert i avsnitt 8.2 i Bransden & Joachain.

Vi skal her se på en annen korreksjon, som henger sammen med at protonet ikke er en punktpartikkel, men har **endelig utstrekning**. Protonet består av to u-kvarker som hver har ladning $2e/3$ og én d-kvark med ladning $-e/3$. Den kvantemekaniske tilstanden til dette systemet er slik at protonladningen er *fordelt* innenfor en radius R av størrelsesorden 1 femtometer.³ La oss anta at denne ladningsfordelingen er kulesymmetrisk. Dette er ikke nødvendigvis realistisk, men gir oss en enkel modell. (Korreksjonene pga den endelige utstrekningen er uansett så små at de er uten praktisk betydning.)

Innenfor protonets "radius" R vil ikke potensialet ha Coulomb-form, slik vi har antatt i H_0 , men oppføre seg omtrent som den heltrukne kurven i diagrammet til venstre i figur 1.



Figur 1: Den heltrukne kurven til venstre antyder formen på potensialet mellom (det punktformede) elektronet og protonets ladningssky.

Dette betyr at vi til H_0 bør addere et positivt perturbasjonsledd $V = V(r)$, som antydnet i diagrammet til høyre. Perturbasjonsleddet er positivt (frastøtende) fordi tiltrekningen innenfor protonradien R ikke er så sterk som vi regnet med i H_0 . Selv om perturbasjonsleddet $V(r)$ numerisk er veldig stort i dette området, må vi likevel betrakte det som en "liten" eller "svak" perturbasjon. Grunnen er at protonradien $R \sim 1$ fm er mye mindre enn Bohr-radien $a_B \approx 0.5 \cdot 10^5$ fm, slik at det er veldig lite sannsynlig (eller veldig sjelden) at elektronet er inne i dette området og *merker noe til* det frastøtende perturbasjonsleddet (eller mangelen på den fulle Coulomb-tiltrekningen som vi har regnet med i H_0). Ut fra denne halvklassiske tankegangen må vi da vente oss at de perturberte energiene (altså energiene til egentilstandene til $H = H_0 + V(r)$) ligger bare ørlite grann høyere enn de uperturberte (litt mindre bindingsenergi).

Nedenfor skal vi se at perturbasjonsteorien støtter denne tankegangen: Til laveste orden viser det seg at energikorreksjonene er gitt som forventningsverdiene av perturbasjonsleddet V , beregnet ved hjelp av de uperturberte bølgefunksjonene:

$$\Delta E_{nlm} = \langle \psi_{nlm}^0 | V | \psi_{nlm}^0 \rangle \equiv \int \psi_{nlm}^{0*}(\mathbf{r}) V(r) \psi_{nlm}^0(\mathbf{r}) d^3r.$$

³ 1 fm=1 fermi=1 femtometer= 10^{-15} m er en passende lengdeenhet når en skal diskutere størrelsen av nukleoner og kjerner.

Disse korreksjonene er små, fordi sannsynlighetene for å finne elektronet inne i det området hvor perturbasjonsleddet $V(r)$ er stort, $\int_0^R |\psi_{nlm}^0|^2 d^3r$, er svært små.

Fra tidligere vet vi at denne sannsynligheten er størst for $1s$ -tilstanden, og avtar med økende hovedkvantetall (n). Dessuten avtar den med økende l , på grunn av sentrifugalbarrieren (jf Tillegg 5). Vi må derfor vente oss at energikorreksjonen pga protonets endelige utstrekning er størst for grunntilstanden, noe mindre for $2s$ ($n = 2, l = 0$) og enda mindre for $2p$ ($n = 2, l = 1$).

Perturbasjonsleddet fjerner altså i prinsippet noe av degenerasjonen i systemet. De tre $2p$ -tilstandene, og mer generelt de $2l + 1$ tilstandene for en gitt l (og n), vil imidlertid fortsatt være degenerert. Dette kommer av at perturbasjonen $V(r)$ i dette eksemplet er kulesymmetrisk, slik at kulesymmetrien til systemet fortsatt er i behold. (At l -degenerasjonen brytes opp kommer av at vi ikke lenger har et rent $1/r$ -potensial; jf diskusjonen i Tillegg 5). Hvorvidt en perturbasjon bryter opp degenerasjonen i et system, har derfor sammenheng med symmetriegenskapene, både til det uperturberte og det perturberte systemet.

15.2 Perturbasjonsteori for ikke-degenererte nivåer

Vi skal nå formulere den perturbasjonsteoretiske metoden for nivåer som ikke er degenererte (f.eks grunntilstanden i hydrogenatomet). (I avsn. 4 nedenfor skal vi se hvilke modifikasjoner som trengs for degenererte nivåer).

Det er praktisk å studere løsningene for en Hamilton-operator

$$H = H_0 + \lambda V, \quad (\text{T15.3})$$

der vi har multiplisert perturbasjonsleddet V med en reell parameter λ , som vi tenker oss kan varieres mellom 0 og 1. Både energinivåer og bølgefunksjoner blir da funksjoner av λ .

La oss tenke oss at λ senkes gradvis fra 1 til 0, dvs at perturbasjonen gradvis "skrus av". Energien $E_n(\lambda)$ for tilstand nr. n må da pent og pyntelig nærme seg den uperturberte energien E_n^0 for denne tilstanden⁴. Rayleigh-Schrödingers perturbasjonsmetode går ut på å anta at energien $E_n(\lambda)$ kan utvikles i en potensrekke i λ , hvor altså første leddet må være E_n^0 :

$$E_n = E_n(\lambda) = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad (\text{T15.4})$$

Forutsetningen for at metoden skal virke bra er at perturbasjonen λV er svak, slik at korreksjonsleddene $\lambda E_n^{(1)}$, $\lambda^2 E_n^{(2)}$ osv blir små og rekken konvergerer raskt.

Videre antar en at også λ -avhengigheten til de perturberte bølgefunksjonene kan uttrykkes i en potensrekke:

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

Her er ψ_n^0 den bølgefunksjonen en får i grensen $\lambda \rightarrow 0$, mens funksjonene $\lambda \psi_n^{(1)}$, $\lambda^2 \psi_n^{(2)}$ osv er korreksjonene til denne for $\lambda V \neq 0$. De perturberte bølgefunksjonen ψ_n svarer til en tilstandsvektor som vi kan betegne med $|\psi_n\rangle$;

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \dots \quad (\text{T15.5})$$

⁴I dette avsnittet er det praktisk å la indeksen n nummerere *tilstander*. Senere, i avsn. 4 nedenfor, vil vi la n nummerere *nivåer*. Vi må da bruke en tilleggsindeks for å nummerere tilstandene innenfor hvert nivå.

$|\psi_n\rangle$ er altså den perturberte utgaven av den uperturberte $|n\rangle$ -tilstanden, $\lambda|\psi_n^{(1)}\rangle$ er førsteordens korreksjon, osv.

Innsetting i egenverdiligningen

De forskjellige leddene i tilstandsvektoren (T15.5) og i energien (T15.4) bestemmes alle av egenverdiligningen

$$[H(\lambda) - E_n(\lambda)] |\psi_n(\lambda)\rangle = 0, \quad (\text{T15.6})$$

eller ved innsetting av (T15.4) og (T15.5):

$$\begin{aligned} [H_0 - E_n^0 + \lambda(V - E_n^{(1)}) - \lambda^2 E_n^{(2)} - \dots] \\ \times \{|\psi_n^0\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots\} = 0. \end{aligned} \quad (\text{T15.7})$$

Denne skal være oppfylt for alle λ , og må derfor gjelde orden for orden i λ . Til nullte, første og andre orden i λ finner vi:

$$(H_0 - E_n^0)|\psi_n^0\rangle = 0, \quad (\text{T15.8})$$

$$(H_0 - E_n^0)|\psi_n^{(1)}\rangle + (V - E_n^{(1)})|\psi_n^0\rangle = 0, \quad (\text{T15.9})$$

$$(H_0 - E_n^0)|\psi_n^{(2)}\rangle + (V - E_n^{(1)})|\psi_n^{(1)}\rangle - E_n^{(2)}|\psi_n^0\rangle = 0, \quad (\text{T15.10})$$

og slik kunne vi fortsette.

Tilstandsvektoren til nullte orden. Normering og fasevalg

”Nullte-ordens-ligningen” (T15.8) viser at det første leddet i utviklingen av tilstandsvektoren, $|\psi_n^0\rangle$, oppfyller den samme egenverdiligningen (T15.2) som den uperturberte egenvektoren $|n\rangle$. Da det ikke-degenererte energinivået E_n^0 har bare én egenvektor, $|n\rangle$, må følgende

$$|\psi_n^0\rangle = c|n\rangle \quad (\text{for ikke-degenerert nivå}), \quad (\text{T15.11})$$

der c er en konstant. Vi skal se at denne kan settes lik 1.

Bevis: Det er jo slik at egenverdiligningen (T15.6) bestemmer den perturberte vektoren $|\psi_n\rangle$ på en kompleks konstant nær. Vi står derfor fritt til å velge normering og fase som følger:

(a) Vi velger å gi $|\psi_n\rangle$ *samme fase* som den uperturberte vektoren $|n\rangle$, slik at skalarproduktet mellom dem (eller om en vil komponenten av $|\psi_n\rangle$ i $|n\rangle$ -retningen) blir reelt og positivt:

$$\langle n|\psi_n\rangle = c\langle n|n\rangle + \lambda\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle n|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots = \text{reell } (> 0).$$

Også denne ligningen må være oppfylt orden for orden. Vi forutsetter at de uperturberte egenvektorene er ortonormerte,

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn},$$

slik at $\langle n|n\rangle = 1$. Fasevalget svarer derfor til at

$$c \text{ er reell og positiv,} \quad (\text{T15.12})$$

$$\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle, \langle n|\psi_n^{(2)}\rangle \text{ etc er reelle.} \quad (\text{T15.13})$$

(b) Vi velger å *normere* $|\psi_n\rangle$ til 1. Ved hjelp av relasjonen $\langle b|a\rangle = \langle a|b\rangle^*$ samt (T15.12) og (T15.13) kan vi da skrive normeringsbetingelsen på formen

$$\begin{aligned} 1 = \langle \psi_n | \psi_n \rangle &= [c\langle n | + \lambda\langle \psi_n^{(1)} | + \dots][c|n\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \dots] \\ &= c^2 + \lambda [c\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle + c\langle \psi_n^{(1)} | n \rangle] \\ &\quad + \lambda^2 [c\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + c\langle \psi_n^{(2)} | n \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle] \\ &\quad + \lambda^3 [\dots] + \dots \\ &= c^2 + \lambda [2c\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle] \\ &\quad + \lambda^2 [2c\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle] + \dots \end{aligned}$$

Da også denne skal gjelde orden for orden, kan vi konkludere med at $c = 1$, mens alle hakeparentesene må være lik null. Med disse valgene er altså nullte-ordens-leddet $|\psi_n^0\rangle$ i (T15.5) identisk med den uperturberte tilstandsvektoren $|n\rangle$, mens

$$\langle n | \psi_n^{(1)} \rangle = 0, \quad (\text{T15.14})$$

$$\langle n | \psi_n^{(2)} \rangle = -\frac{1}{2} \langle \psi_n^{(1)} | \psi_n^{(1)} \rangle, \quad \text{osv.} \quad (\text{T15.15})$$

Merk at den første av disse forteller at komponenten i $|n\rangle$ -retningen av $|\psi_n^{(1)}\rangle$ er lik null; $|\psi_n^{(1)}\rangle$ er ortogonal på den uperturberte vektoren. (Merk at det samme er tilfelle ved *rotasjon* av en ordinær vektor).

Energien til første orden

De andre komponentene av første-ordens-leddet $|\psi_n^{(1)}\rangle$, samt første-ordens korreksjon $E_n^{(1)}$ til energien, finner vi ved hjelp av første-ordens-ligningen (T15.9). Ved å projisere denne på den uperturberte vektoren nr. m , dvs multiplisere fra venstre med $\langle m |$, finner vi:

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

Ved hjelp av relasjonen

$$\langle m | H_0 = \langle \psi_m^0 | H_0 = \langle m | E_m^0, \quad (\text{T15.16})$$

som følger ved adjungering av (T15.8), har vi da

$$(E_m^0 - E_n^0) \langle m | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle m | V | n \rangle - E_n^{(1)} \delta_{mn} = 0. \quad (\text{T15.17})$$

For $m = n$ gir dette

$$E_n^{(1)} = \langle n | V | n \rangle : \quad (\text{T15.18})$$

Til første (laveste) orden er energikorreksjonen lik forventningsverdien av perturbasjonsleddet, tatt i den uperturberte tilstanden.

Dette er den mest sentrale formelen i den tidsuavhengige perturbasjonsteorien, som vi også var inne på i den innledende diskusjonen. Merk at vi bare trenger de uperturberte tilstandsvektorene $|n\rangle$ for å beregne $E_n^{(1)}$.

Første-ordens korreksjon til tilstandsvektoren

Første-ordens korreksjon til tilstandsvektoren (og dermed til bølgefunksjonen) er naturligvis i seg selv en viktig korreksjon. En må dessuten kjenne denne for å kunne beregne andre-ordens korreksjon til energien. Ved å sette $m \neq n$ i (T15.17) finner vi komponentene av $|\psi_n^{(1)}\rangle$ i alle retninger $|m\rangle \neq |n\rangle$:

$$\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = \frac{\langle m|V|n\rangle}{E_n^0 - E_m^0}; \quad m \neq n. \quad (\text{T15.19})$$

Da $\langle n|\psi_n^{(1)}\rangle = 0$, kan vi konkludere med at første-ordens korreksjon til tilstandsvektoren er

$$\lambda|\psi_n^{(1)}\rangle = \lambda \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\lambda V|n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m\rangle, \quad (\text{T15.20})$$

slik at den perturberte vektoren for tilstand nr. n blir

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\lambda V|n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m\rangle + O(\lambda^2), \quad (\text{T15.21})$$

til første orden.

Kommentarer:

(i) Vi merker oss at første-ordens-leddet generelt kan inneholde bidrag langs alle de uperturberte vektorene $|m\rangle \neq |n\rangle$. En sier gjerne at perturbasjonen V ”blander inn” de andre tilstandene. Graden av innblanding, eller ”koblingen” for hver av dem avgjøres av matrise-elementet $\langle m|\lambda V|n\rangle$ sammen med energiavstanden $E_n^0 - E_m^0$. Det er ellers forholdet mellom disse to (for de viktigste bidragene) som avgjør størrelsen på $|\psi_n^{(1)}\rangle$ og hvor hurtig perturbasjonsrekka konvergerer.

(ii) Vi har i denne utledningen tenkt oss at indeksene n og m nummererer *tilstandene*. Dersom alle de uperturberte tilstandene har forskjellig energi (ingen degenerasjon), kan vi like godt si at n nummererer de uperturberte *nivåene*. Merk imidlertid at vi i utledningen ovenfor bare behøver å forutsette at *energinivået* E_n^0 *til tilstand nr. n er ikke-degenerert*; de øvrige nivåene kan godt få lov å være degenererte. Summen over m ovenfor inneholder i så fall både en sum over nivåer og en sum over tilstander innenfor hvert nivå.

(iii) I praksis kan mange av matrise-elementene $\langle m|V|n\rangle$ være lik null, slik at summen innenfor hvert nivå likevel begrenses, ofte bare til ett bidrag. (Vi skal senere se eksempler på dette). For de tilfellene der dette *ikke* skjer, ser vi klart hvorfor vi i denne utledningen måtte forutsette at nivået E_n^0 er ikke-degenerert; uten denne forutsetningen ville nevneren i (T15.20) bli lik null for noen av leddene.

Energien til andre orden. Oppsummering

Ved å projisere (T15.10) på $|n\rangle$ finner vi:

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

(T15.16), (T15.14) og (T15.20) gir da

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} = \langle n|V|\psi_n^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|V|n\rangle \langle n|V|m\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \\ &= \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|V|n\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}. \end{aligned}$$

Slik kan vi fortsette, men vi velger å stoppe her, og summerer opp slik:

Løsningen av egenverdioproblemet⁵

$$(H_0 + \lambda V) |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (\text{T15.22})$$

er

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m|\lambda V|n\rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m\rangle + O(\lambda^2), \quad (\text{T15.23})$$

$$E_n = E_n^0 + \langle n|\lambda V|n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m|\lambda V|n\rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} + O(\lambda^3). \quad (\text{T15.24})$$

15.3 Eksempel: Perturbert harmonisk oscillator

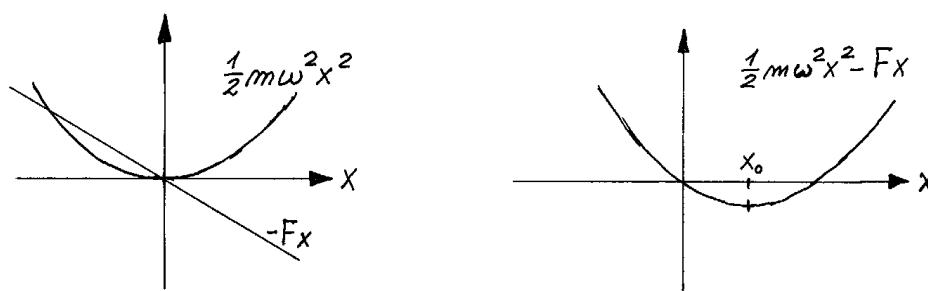
En harmonisk oscillator, med $H_0 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, perturberes av en kraft F i x -retningen, som svarer til perturbasjonsleddet $-Fx$. (Her setter vi $\lambda = 1$, og kan tenke på F som en variabel parameter.)

Fasit: I dette tilfellet kjenner vi den *eksakte* løsningen, som finnes ved en enkel omskriving:

$$\begin{aligned} H = H_0 - Fx &= \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 \left(x^2 - \frac{2F}{m\omega^2}x + \frac{F^2}{m^2\omega^4} \right) - \frac{F^2}{2m\omega^2} \\ &\equiv \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 (x - x_0)^2 - \frac{F^2}{2m\omega^2}; \end{aligned}$$

altså en oscillator med likevektsposisjon i punktet $x_0 \equiv \frac{F}{m\omega^2}$ og energinivåer

$$E_n(F) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{F^2}{2m\omega^2} \equiv E_n^0 - \frac{F^2}{2m\omega^2}. \quad (\text{T15.25})$$



Krafta F forskyver likevektsposisjonen til høyre og energinivåene litt nedover.

Merk at forskyvningen av energinivåene er av orden F^2 . Bølgefunksjonene er de velkjente oscillatorløsningene, forskjøvet til likevektsposisjonen $x_0 = F/m\omega^2$:

$$\psi_n(x) = \psi_n^0(x - x_0). \quad (\text{T15.26})$$

⁵Parameteren λ i disse formlene kan settes lik 1.

Løsning ved hjelp av perturbasjonsteori

Ved å angripe dette problemet med ikke-degenerert perturbasjonsteori finner vi til laveste orden

$$E_n^{(1)} = \langle n | -Fx | n \rangle = -F \langle n | x | n \rangle = -F \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^{0*}(x) x \psi_n^0(x) dx = 0, \quad (\text{T15.27})$$

da integranden er antisymmetrisk. Til første orden i F er altså energikorreksjonen lik null. Dette resultatet bør ikke overraske, for ifølge fasiten (T15.25) er jo den eksakte korreksjonen av orden F^2 . Den siste overgangen i (T15.27) er et eksempel på en såkalt **utvalgsregel**: Matrise-elementet $\langle n | x | n \rangle$ er alltid lik null når bølgefunksjonen $\psi_n^0(x) \equiv \langle x | n \rangle$ er en egen-tilstand til paritetsoperatoren, dvs. symmetrisk eller antisymmetrisk m.h.p. rominversjon.

Merk ellers at (T15.27) også følger fra relasjonene

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger); \quad a | n \rangle = \sqrt{n} | n - 1 \rangle; \quad a^\dagger | n \rangle = \sqrt{n + 1} | n + 1 \rangle, \quad (\text{T15.28})$$

som gir

$$\langle k | x | n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\sqrt{n} \delta_{k,n-1} + \sqrt{n+1} \delta_{k,n+1}). \quad (\text{T15.29})$$

Denne siste formelen kan vi også bruke til å beregne energikorreksjonen til andre orden:

$$\begin{aligned} E_n^{(2)} &= \sum_{k \neq n} \frac{|\langle k | -Fx | n \rangle|^2}{E_n^0 - E_k^0} = F^2 \frac{\hbar}{2m\omega} \left(\frac{n}{E_n^0 - E_{n-1}^0} + \frac{n+1}{E_n^0 - E_{n+1}^0} \right) \\ &= -F^2 \frac{1}{2m\omega^2}, \end{aligned}$$

som er identisk med den eksakte korreksjonen i (T15.25), slik vi måtte vente, da den sistnevnte er av orden F^2 . Av samme grunn må alle høyere-ordens korreksjoner være lik null i dette spesielle eksemplet. (Dette har sammenheng med utvalgsregelen (T15.29).) Merk ellers at (T15.29) begrenser summen over k ovenfor til bare to ledd, for de to "nabo-verdiene" $k = n - 1$ og $k = n + 1$.

La oss også beregne tilstandsvektoren til første orden:

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &\approx |n\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle k | -Fx | n \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |k\rangle \\ &= |n\rangle - F \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\frac{\sqrt{n}}{\hbar\omega} |n-1\rangle + \frac{\sqrt{n+1}}{-\hbar\omega} |n+1\rangle \right) \\ &= |n\rangle - F \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{1}{\hbar\omega} (a - a^\dagger) |n\rangle \\ &= \left(1 - i \frac{F}{m\omega^2 \hbar} p_x \right) |n\rangle = (1 - ip_x x_0 / \hbar) |n\rangle. \end{aligned} \quad (\text{T15.30})$$

(I den tredje overgangen har vi her brukt relasjonene (T15.28). I den neste har vi brukt at $p_x = -i\sqrt{m\omega\hbar/2} (a - a^\dagger)$). Til første orden er altså bølgefunksjonen

$$\psi_n(x) = \langle x | \psi_n \rangle = \langle x | 1 - ip_x x_0 / \hbar | n \rangle = \left(1 - x_0 \frac{d}{dx} \right) \psi_n^0(x).$$

(Her har vi brukt relasjonen (T10.63) i Tillegg 10: $\langle x|p_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \langle x|$). Dette resultatet stemmer med de to første leddene i Taylor-utviklingen av fasitsvaret (T15.26) omkring punktet x :

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \psi_n^0(x - x_0) = \\ &= \psi_n^0(x) - x_0 \frac{d}{dx} \psi_n^0(x) + \frac{(-x_0)^2}{2!} \frac{d^2}{dx^2} \psi_n^0(x) + \dots \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-x_0 \frac{d}{dx})^k}{k!} \psi_n^0(x) \equiv e^{-x_0 \frac{d}{dx}} \psi_n^0(x). \end{aligned} \quad (\text{T15.31})$$

(Se fotnote).⁶

15.4 Perturbasjonsteori for degenererte nivåer

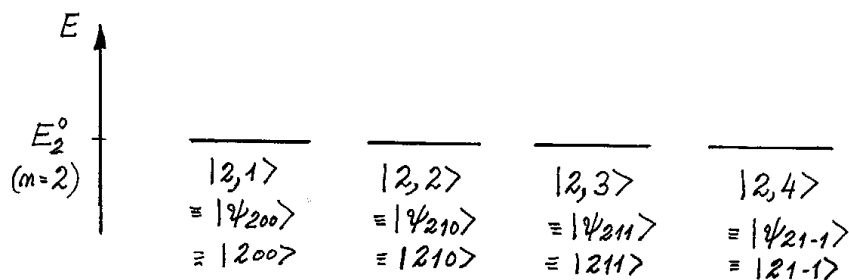
La oss betrakte et uperturbert system der nivå nr n , med energi E_n^0 , er degenerert, med $g(n)$ kjente, ortonormerte tilstander;

$$\begin{aligned} H_0 |n, r\rangle &= E_n^0 |n, r\rangle; & r = 1, \dots, g; \\ \langle n, s | n, r\rangle &= \delta_{sr}. \end{aligned}$$

Som et konkret eksempel kan vi tenke på første eksiterte nivå i hydrogenatomet, med $n = 2$ og $g = 4$. Her kan vi la indeksene $r = 1, \dots, 4$ stå for kvantetallkombinasjonene

$$(l, m) = (0, 0), (1, 0), (1, 1) \text{ og } (1, -1),$$

dvs at den uperturberte tilstanden $|\psi_{200}\rangle$ gis betegnelsen $|2, 1\rangle \equiv |n = 2, r = 1\rangle$ osv.



De uperturberte tilstandene $|n, r\rangle$ for nivå nr. 2 i hydrogenatomet.

Når et slikt system perturberes med et ledd λV , får vi — i stedet for de g tilstandene $|n, r\rangle$ — g nye (perturberte) tilstander, som vi kan betegne med $|\psi_{n\alpha}\rangle$, der indeksen α går fra 1 til g . Som i avsn. 2 skal vi anta at disse kan utvikles i en potensrekke i λ :

$$|\psi_{n\alpha}\rangle = |\psi_{n\alpha}^0\rangle + \lambda |\psi_{n\alpha}^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_{n\alpha}^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{T15.33})$$

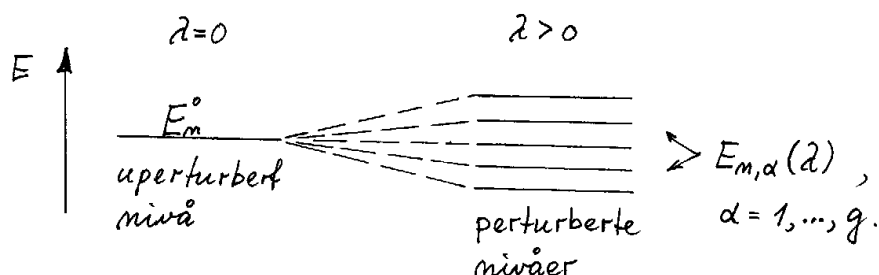
⁶Herav innser vi at det eksakte resultatet for tilstandsvektoren er

$$|\psi_n\rangle = e^{-ip_x x_0/\hbar} |n\rangle. \quad (\text{T15.32})$$

Operatoren på høyresiden, som er lik $e^{-x_0 d/dx}$ i posisjonsrepresentasjonen, har altså den egenskapen at den "flytter" tilstanden en avstand x_0 . Denne operatoren er derfor en **translasjonsoperator**.

Perturbasjonen vil som oftest helt eller delvis oppheve degenerasjonen. Energiene til de g perturberte tilstandene vil derfor i prinsippet avhenge av α , og igjen antar vi at hver av dem kan utvikles i en potensrekke i λ :

$$E_{n\alpha}(\lambda) = E_n^0 + \lambda E_{n\alpha}^{(1)} + \lambda^2 E_{n\alpha}^{(2)} + \dots \quad (\text{T15.34})$$



Perturbasjonen medfører gjerne en oppsplitting av det degenererte nivået.

De g egentilstandene $|\psi_{n\alpha}\rangle$ og de tilhørende egenverdiene $E_{n\alpha}$ for det perturberte systemet bestemmes selvsagt av egenverdiligningen $H|\psi_{n\alpha}\rangle = E_{n\alpha}|\psi_{n\alpha}\rangle$. Vi setter nå utviklingene (T15.33) og (T15.34) inn i denne, og får:

$$\begin{aligned} [H_0 - E_n^0 + \lambda(V - E_{n\alpha}^{(1)}) - \lambda^2 E_{n\alpha}^{(2)} - \dots] \\ \times \{|\psi_{n\alpha}^0\rangle + \lambda|\psi_{n\alpha}^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_{n\alpha}^{(2)}\rangle + \dots\} = 0. \end{aligned} \quad (\text{T15.35})$$

Denne ligningen — som igjen skal være oppfylt orden for orden i λ — bestemmer korreksjonsleddene $E_{n\alpha}^{(1)}$ osv til energien og korreksjonsleddene $|\psi_{n\alpha}^{(1)}\rangle$ osv til tilstandsvektorene, og — ikke minst viktig — selveste **nullte-ordens-leddene** $|\psi_{n\alpha}^0\rangle$ i (T15.33). Å finne de sistnevnte står helt sentralt, fordi de for små λ jo er de dominerende bidragene til de perturberte tilstandene $|\psi_{n\alpha}\rangle$; jf perturbasjonsrekka (T15.33). Fra denne rekka ser vi også at $|\psi_{n\alpha}^0\rangle$ er den tilstanden som den *perturberte* tilstanden $|\psi_{n\alpha}\rangle$ nærmer seg når λ går mot null. Derfor kan vi kalle de g tilstandene $|\psi_{n\alpha}^0\rangle$ for “**grensetilstander**”. For å finne disse merker vi oss først at (T15.35) til nullte orden gir

$$(H_0 - E_n^0)|\psi_{n\alpha}^0\rangle = 0, \quad (\text{T15.36})$$

og ved adjungering (til senere bruk à la (T15.16))

$$\langle\psi_{n\alpha}^0| H_0 = \langle\psi_{n\alpha}^0| E_n^0; \quad (\alpha = 1, \dots, g). \quad (\text{T15.37})$$

Lign. (T15.36) viser at hver av grensetilstandene oppfyller den samme uperturberte egenverdiligningen som de g uperturberte egentilstandene $|n, r\rangle$ ($r = 1, \dots, g$). Dette (som ikke bør overraske) forteller bare at hver av grensevektorene må være en lineærkombinasjon av det opprinnelige uperturberte settet:

$$\begin{aligned} |\psi_{n\alpha}^0\rangle &= \sum_{r=1}^g c_r |n, r\rangle = \sum_{r=1}^g \langle n, r | \psi_{n\alpha}^0 \rangle |n, r\rangle \\ &\equiv \sum_{r=1}^g U_{r\alpha} |n, r\rangle, \quad (\alpha = 1, \dots, g). \end{aligned} \quad (\text{T15.38})$$

Men dette er ikke nok; for hver α gjenstår det å finne koeffisientene $U_{r,\alpha}$ ($r = 1, \dots, g$), som avgjør hvordan grensetilstanden $|\psi_{n\alpha}^0\rangle$ ser ut.

Vi kommer et langt stykke videre ved å multiplisere første-ordens-delen av (T15.35),

$$(H_0 - E_n^0) |\psi_{n\alpha}^{(1)}\rangle + (V - E_{n\alpha}^{(1)}) |\psi_{n\alpha}^0\rangle = 0, \quad (\text{T15.39})$$

fra venstre med $\langle \psi_{n\beta}^0 |$ — den duale (eller adjungerte) til én av de g ukjente ”grensevektorene”. Ved hjelp av ortonormaliteten til disse samt (T15.37) finner vi da at

$$\langle \psi_{n\beta}^0 | \lambda V | \psi_{n\alpha}^0 \rangle = \lambda E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{\beta\alpha}. \quad (\text{T15.40})$$

Denne sentrale formelen viser at

$$\begin{aligned} & \text{De søkte lineærkombinasjonene har den egenskapen} \\ & \text{at matrisen } V_{\beta\alpha} \equiv \langle \psi_{n\beta}^0 | V | \psi_{n\alpha}^0 \rangle \text{ blir diagonal,} \quad \text{og:} \end{aligned} \quad (\text{T15.41})$$

Diagonalelementene er energikorreksjonene til første orden.

Diagonalisering og grensetilstander

For å løse dette diagonaliseringsproblemet multipliserer vi i stedet (T15.39) med en av de uperturberte vektorene, $\langle n, s |$:

$$\begin{aligned} \langle n, s | (V - E_{n\alpha}^{(1)}) \sum_{r=1}^g U_{r\alpha} |n, r\rangle &= 0, \quad \text{eller} \\ \sum_r (V_{sr} - E_{n\alpha}^{(1)} \delta_{rs}) U_{r\alpha} &= 0. \end{aligned} \quad (\text{T15.42})$$

Her er matrise-elementene

$$V_{sr} \equiv \langle n, s | V | n, r \rangle \quad (\text{T15.43})$$

kjente; de kan beregnes ved hjelp av de uperturberte vektorene $|n, r\rangle$.

Ligningssettet (T15.42) (for $\alpha = 1, \dots, g$) for de ukjente koeffisientene $U_{r\alpha}$ kan også skrives på matriseform:

$$\begin{pmatrix} V_{11} - E^{(1)} & V_{12} & \cdots & V_{1g} \\ V_{21} & V_{22} - E^{(1)} & \cdots & \cdot \\ \vdots & & & \vdots \\ V_{g1} & \cdots & & V_{gg} - E^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{1\alpha} \\ U_{2\alpha} \\ \vdots \\ U_{g\alpha} \end{pmatrix} = 0. \quad (\text{T15.44})$$

Dette ligningssystemet har løsninger (for $E^{(1)}$) når systemdeterminanten er lik null, dvs når

$$\det \begin{pmatrix} V_{11} - E^{(1)} & \cdots \\ \vdots & \end{pmatrix} = 0, \quad (\text{T15.45})$$

hvilket gir en ligning av grad g for energi-korreksjonen $E^{(1)}$. De g løsningene av denne ligningen er nettopp energikorreksjonene $E_{n\alpha}^{(1)}$, $\alpha = 1, \dots, g$.

Dersom en er fornøyd med å finne disse korreksjonene, kan en stoppe her. Ønsker en derimot å beregne også korreksjonene $|\psi_{n\alpha}^{(1)}\rangle$ og $E_{n\alpha}^{(2)}$, må ligningssettet (T15.44) løses i tur og orden for de g $E^{(1)}$ -verdiene, slik at en finner $U_{r\alpha}$ og dermed ”grensevektorene”

$$|\psi_{n\alpha}^0\rangle = \sum_{r=1}^g U_{r\alpha} |n, r\rangle, \quad (\alpha = 1, \dots, g).$$

Med utgangspunkt i disse kan en beregne $|\psi_{n\alpha}^{(1)}\rangle$ og $E_{n\alpha}^{(2)}$ ved å bruke samme opplegg som i avsn. 2 foran.

Det er viktig å være klar over at denne brysomme diagonaliseringsprosedyren i mange tilfeller kan unngås, ved at en sørger for å velge det uperturberte settet $|n, r\rangle$ på en slik måte at $V_{sr} \equiv \langle n, s|V|n, r\rangle$ blir diagonal allerede fra starten av, dvs slik at perturbasjonen ikke gir noen ”kobling” mellom de g tilstandene innenfor nivå nr. n . Eksempler på dette gis i avsn. 5 og 6 nedenfor.

15.5 H-atomet. Kulesymmetrisk perturbasjon $\lambda V(r)$

En kulesymmetrisk perturbasjon $\lambda V(r)$ av H-atomet, slik vi diskuterte kvalitativt i avsn. 1, diagonaliseres av det ”vanlige” uperturberte settet $|nlm\rangle$, som svarer til de uperturberte bølgefunksjonene ψ_{nlm} . Vi har nemlig at

$$\langle kl'm'| \lambda V(r) |nlm\rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \int_0^\infty R_{kl} \lambda V(r) R_{nl} r^2 dr, \quad (\text{T15.46})$$

altså ingen kobling mellom tilstander med forskjellig l og/eller m . Ifølge (T15.40) er da energikorreksjonene til laveste orden

$$\lambda E_{nl}^{(1)} = \int_0^\infty R_{nl}^2 \lambda V(r) r^2 dr. \quad (\text{T15.47})$$

Vi ser at m -degenerasjonen beholdes (fordi perturbasjonen ikke endrer på kulesymmetrien), mens l -degenerasjonen oppheves, fordi $\lambda V(r)$ bryter med den rene $1/r$ -formen til Coulomb-potensialet (jf diskusjonen i avsn. 1).

I dette tilfellet kommuterer både H_0 og $H = H_0 + \lambda V(r)$ med dreieimpulsoperatorene \mathbf{L}^2 og L_z . Vi kan da søke etter perturberte egenvektorer med veldefinerte kvantetall l og m . Disse kan vi kalle $|\psi_{nlm}\rangle$. Utviklingen av en slik vektor i den uperturberte basisen $|nlm\rangle$ kan bare inneholde vektorer $|klm\rangle$ med de aktuelle l - og m -verdiene, altså bare én vektor pr. energinivå. Dermed er det vel klart at vi kan bruke det vanlige ikke-degenererte formelapparatet:

$$|\psi_{nlm}\rangle = |nlm\rangle + \sum_{k \neq n} \frac{\langle klm | \lambda V(r) | nlm \rangle}{E_n^0 - E_k^0} |klm\rangle + \dots, \quad (\text{T15.48})$$

$$E_{nl} = E_n^0 + \langle nlm | \lambda V(r) | nlm \rangle + \sum_{k \neq n} \dots \quad (\text{T15.49})$$

Her er første-ordens-leddet i energien mer eksplisitt utskrevet i (T15.47).

Merk at det uperturberte settet i dette tilfellet først blir *fullstendig* når en inkluderer kontinuums-tilstandene $|Elm\rangle$, med $E > 0$, i tillegg til tilstandene $|nlm\rangle$. Summen over k i formlene ovenfor skal derfor i prinsippet også omfatte en integrasjon over det kontinuerlige spektret ($0 < E < \infty$).

15.6 H-atom i ytre magnetfelt

Vi antar at magnetfeltet er rettet i z -retningen. Ett av perturbasjonsleddene skyldes her koblingen mellom magnetfeltet og det magnetiske momentet knyttet til elektronets bane-dreieimpuls:

$$\lambda V = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = B \frac{e}{2m_e} L_z.$$

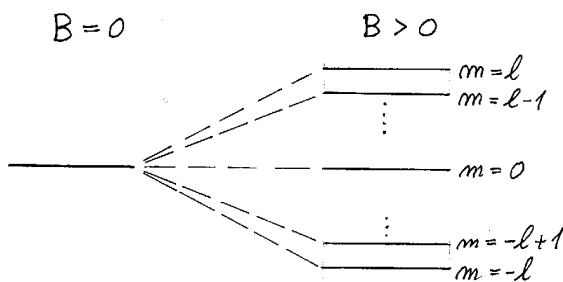
(I dette eksemplet ser vi for enkelhets skyld bort fra det magnetiske momentet knyttet til elektronets spinn). Da $L_z |nlm\rangle = \hbar m |nlm\rangle$, blir også her matrise-elementene diagonale m.h.p. l og m :

$$\langle nl'm' | \lambda V | nlm \rangle = \frac{Be}{2m_e} \langle nl'm' | L_z | nlm \rangle = m \frac{Be\hbar}{2m_e} \delta_{l'l} \delta_{m'm}. \quad (\text{T15.50})$$

Til første orden er altså energikorreksjonene

$$\lambda E_{nlm}^{(1)} = m \frac{Be\hbar}{2m_e}, \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l.$$

(Se figuren.)



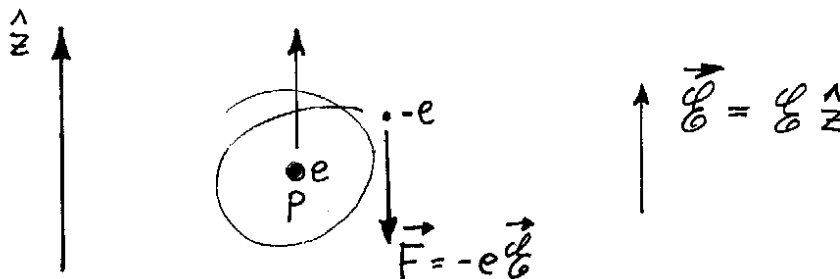
Når spinnet neglisjeres, finner vi at Zeeman-effekten splitter nivået i $2l + 1$ linjer.

Dette er Zeeman-oppsplittingen av de $2l + 1$ tilstandene for en gitt l (og n). Merk at perturbasjonsleddet λV heller ikke her "blander" tilstander med forskjellig l og/eller m . Også i dette tilfellet kan vi derfor bruke den ikke-degenererte formalismen til høyere-ordens beregninger. (Dette er ikke så veldig interessant i praksis. Det er nemlig lett å vise at de eksakte energi-korreksjonene er identiske med de som her er beregnet til første orden).

Hva så om magnetfeltet peker i x -retningen? Da vil de uperturberte tilstandene $|\psi_{nlm}^0\rangle$ ikke diagonalisere perturbasjonsleddet $\lambda V = \frac{Be}{2m_e} L_x$, (siden de er egentilstander til L_z , men ikke til L_x). Det vil derimot egenvektorene til H, \mathbf{L}^2 og L_x gjøre. I grensen $B \rightarrow 0$ går disse perturberte egenvektorene mot bestemte lineærkombinasjoner av settet $|nlm\rangle$, og er de ønskede grensevektorene $|\psi_{n\alpha}^0\rangle$.

Merk at dette er et oppkonstruert problem. Vi står jo fritt til å definere z -retningen langs magnetfeltet. Poenget var bare å få fram at symmetri-egenskapene til H_0 og til perturbasjonsleddet i mange tilfeller kan gjøre det enkelt å velge det korrekte basis-settet $|\psi_{n\alpha}^0\rangle$ fra starten av.

15.7 H-atom i elektrisk felt. Stark-effekten



Med et elektrisk felt i z -retningen vil kraften på elektronet svare til et perturbasjonsledd $\lambda V = e\mathcal{E}z$, og en Hamilton-operator $H = H_0 + e\mathcal{E}z$. Det eneste som er tilbake av de opprinnelige symmetriene til H_0 er rotasjons-symmetri m.h.p. z -aksen. Perturbasjonen vil derfor oppheve mesteparten av degenerasjonen, men ikke all.

Hamilton-operatoren $H = H_0 + e\mathcal{E}z$ kommuterer med $L_z = xp_y - yp_x$, men ikke med \mathbf{L}^2 . Vi kan derfor søke etter perturberte tilstander som er simultane egentilstander til H og L_z , med veldefinert energi og m -kvantetall. Det sistnevnte er altså fortsatt et såkalt "godt kvantetall".

Vi skal ta for oss første eksiterte nivå, der vi (som før nevnt) for $\mathcal{E} = 0$ kjenner fire uperturberte tilstander $|nlm\rangle$, med energi $E_2^0 = -\frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2 / 4$, for $(nlm) = (200), (210), (211)$ og $(2, 1, -1)$. For $m = 1$ er det enkelt. Her har vi bare én uperturbert vektor $|211\rangle$. Denne må derfor være "grensevektoren" av en tilsvarende perturbert vektor $|\psi_{n=2, m=1}\rangle$. For $n = 2$ og $m = 1$ (og likedan for $m = -1$) kan vi derfor bruke formelapparatet fra avsn. 2 (jf kommentar (ii) i dette avsnittet):

$$|\psi_{n=2, m=\pm 1}\rangle = |21, \pm 1\rangle + e\mathcal{E} \sum_{k \neq 2} \sum_{l=0}^{k-1} \frac{\langle kl, \pm 1 | z | 21, \pm 1 \rangle}{E_2^0 - E_k^0} |kl, \pm 1\rangle, \quad (\text{T15.51})$$

$$\begin{aligned} E_{n=2, m=\pm 1} &= E_2^0 + e\mathcal{E} \langle 21, \pm 1 | z | 21, \pm 1 \rangle + O(\mathcal{E}^2) \\ &= E_2^0 + O(\mathcal{E}^2). \end{aligned} \quad (\text{T15.52})$$

Her faller første-ordens-leddet i energien bort, fordi forventningsverdien av z er lik null for alle paritetsegentilstander. (ψ_{nlm} har paritet $(-1)^l$ og z har paritet -1 , jf diskusjonen av denne utvalgsregelen i avsn. 3). Energikorreksjonen er altså av orden \mathcal{E}^2 og derfor svært liten (*kvadratisk Stark-effekt*), når "grensevektoren" har bestemt paritet som her.

For H-atomet vil det samme gjelde for grunntilstanden, og for største og minste m -verdi for hvert hovedkvantetall n (dvs for $m = \pm(n-1)$). Stark-effekten vil også være kvadratisk for *alle* tilstander i *tyngre* atomer, siden disse ikke har l -degenerasjon, og derfor bare har én tilstand $|nlm\rangle$ med gitt m for hvert nivå E_n^0 .

Men la oss nå vende tilbake til H-atomet, hvor vi skal se at det også opptrer en *lineær* Stark-effekt. Vi holder oss til første eksiterte nivå, hvor det for $m = 0$ er *to* uperturberte tilstander, $|200\rangle$ og $|210\rangle$, med samme energi E_2^0 . Disse har motsatt paritet. En lineærkombinasjon av disse vil da ikke ha bestemt paritet, og vil derfor gi $\langle z \rangle \neq 0$. Dersom vi setter på et svakt \mathcal{E} -felt, er det da klart at elektronet ved å velge en slik lineærkombinasjon (altså en "grensevektor" som er forskjellig fra både $|200\rangle$ og $|210\rangle$) kan være i en tilstand med $\langle z \rangle \neq 0$, slik at energikorreksjonen $\mathcal{E}^{(1)} \propto \mathcal{E} \langle z \rangle$ blir lineær i \mathcal{E} . Vi skal se at det er

akkuret dette som kommer ut av den perturbasjonsteoretiske formalismen, idet de to *per-*
turberte vektorene for $m = 0$ har ”grensevektorer” som gjør $\langle z \rangle$ så stor (respektive så liten
(< 0) som det går an for en lineærkombinasjon av $|200\rangle$ og $|210\rangle$.

Vi søker altså to perturberte tilstander med $m = 0$,

$$\begin{aligned} |\psi_{n=2,m=0,\alpha}\rangle &\equiv |\psi_{20\alpha}\rangle \\ &= |\psi_{20\alpha}^0\rangle + \mathcal{E}|\psi_{20\alpha}^{(1)}\rangle + \dots, \end{aligned} \quad (\text{T15.53})$$

der de to ”grensevektorene” er lineærkombinasjoner av $|200\rangle$ og $|210\rangle$:

$$|\psi_{20\alpha}^0\rangle = \sum_{l=0}^1 U_{l\alpha} |2l0\rangle. \quad (\text{T15.54})$$

Vi kommer til å bruke indeksene $\alpha = +$ og $\alpha = -$ for de to vektorene.

Første skritt er å beregne matrise-elementene av perturbasjonsleddet $\lambda V = e\mathcal{E}z$ i den
uperturberte basisen (jif lign. (T15.40)). Med $z = r \cos \theta$ finner vi

$$\begin{aligned} V_{l'l} &= e\mathcal{E}\langle 2l'0|z|2l0\rangle \\ &= e\mathcal{E} \int_0^\infty R_{2l'} r R_{2l} r^2 dr \int Y_{l'0}^* \cos \theta Y_{l0} d\Omega. \end{aligned} \quad (\text{T15.55})$$

Her har vi alt sett at diagonal-elementene forsvinner (paritetsargumentet). De to ikke-
diagonale elementene V_{10} og V_{01} (som er like store, fordi V er Hermitisk) kan vi beregne ved
hjelp av formlene

$$\begin{aligned} Y_{00} &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}}; & R_{20} &= (8a_B^3)^{-\frac{1}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_B}\right) e^{-r/2a_B}, \\ Y_{10} &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta; & R_{21} &= (24a_B^3)^{-\frac{1}{2}} \frac{r}{a_B} e^{-r/2a_B}. \end{aligned}$$

Vi finner

$$\begin{aligned} V_{01} = V_{10} &= e\mathcal{E} \frac{a_B}{32\pi} \int_0^\infty d\left(\frac{r}{a_B}\right) \left[2\left(\frac{r}{a_B}\right)^4 - \left(\frac{r}{a_B}\right)^5\right] e^{-r/a_B} \\ &\times \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \cos^2 \theta = -3e\mathcal{E}a_B, \end{aligned}$$

idet det første integralet er $2 \cdot 4! - 5!$ og det andre er $2\pi \cdot 2/3$. I den uperturberte basisen
(l -basisen) har altså V -matrisen formen

$$V_{l'l} = \begin{pmatrix} 0 & -3e\mathcal{E}a_B \\ -3e\mathcal{E}a_B & 0 \end{pmatrix}.$$

Ved å sette inn i (T15.45) kan vi da straks bestemme energikorreksjonene til første orden:
Annengradsligningen

$$0 = \det \begin{pmatrix} -E^{(1)} & -3e\mathcal{E}a_B \\ -3e\mathcal{E}a_B & -E^{(1)} \end{pmatrix} = [E^{(1)}]^2 - (3e\mathcal{E}a_B)^2$$

gir de to løsningene $E_{\pm}^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a_B$, dvs

$$E_{n=2,m=0,\alpha=\pm} = E_2^0 \pm 3e\mathcal{E}a_B + O(\mathcal{E}^2), \quad (\text{T15.56})$$

altså en lineær Stark-effekt, slik vi forutså. (Selv denne oppsplittingen blir nokså liten, unntatt for ekstremt store feltstyrker).

La oss så bestemme koeffisientene $U_{l\alpha}$, for å se om de to grensevektorene (T15.54) blir slik som vi spådde. Vi må da løse (T15.44), først for $\alpha = +$: Innsetting av $E_+^{(1)}$ gir

$$-3e\mathcal{E}a_B \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_{0+} \\ U_{1+} \end{pmatrix} = 0, \quad \text{dvs.}$$

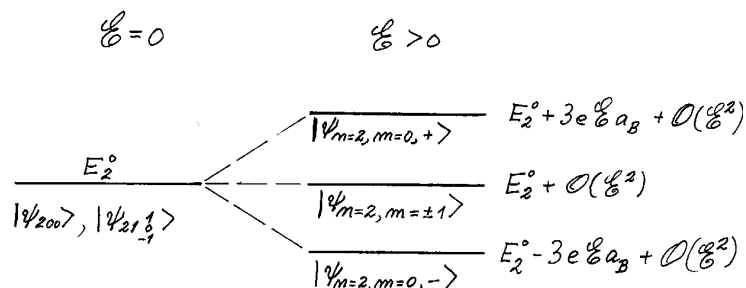
$$U_{0+} = -U_{1+} = 1/\sqrt{2}.$$

For $\alpha = -$ finner vi tilsvarende at $U_{0+} = U_{1+}$. De søkte grensevektorene blir dermed

$$|\psi_{20\pm}^0\rangle \equiv \lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} |\psi_{n=2, m=0, \alpha=\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle \mp |210\rangle). \quad (\text{T15.57})$$

Det går an å overbevise seg om at det er akkurat disse to lineærkombinasjonene som maksimiserer (respektive minimaliserer) forventningsverdien av z . (Det viser seg at $\langle z \rangle = \pm 3a_B$.)

Stark-effekten for første eksiterte nivå i H-atomet blir dermed som illustrert i følgende figur:



Merk ellers at rotasjons-symmetrien m.h.p. z -aksen innebærer at de to tilstandene med $m = 1$ og $m = -1$ har eksakt samme energi, fordi de aktuelle matrise-elementene er uavhengige av fortegnet til m . Dette er det som blir igjen av degenerasjonen for $n = 2$.