Naloga

Izračunaj popravke energij in lastne funkcije prvega vzbujenega stanja vodikovega atoma v homogenem zunanjem električnem polju. Uporabi najnižji red teorije motnje, ki da netrivialne rezultate.

Rešitev

Zunanje električno polje orientirajmo tako, da kaže v smeri z osi: $\mathbf{E} = E\hat{\mathbf{e}}_z$. Tedaj lahko zapišemo celoten Hamiltonjan elektrona ($e = -e_0$) kot

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} - eEz = H_0 + H' \quad , \tag{1}$$

kjer smo s H_0 označili Hamiltonjan nemotenega vodikovega atoma, s $H' = -eEz$ pa motnjo.

Rešitve nezmotenega sistema H_0 seveda poznamo – lastne funkcije so

$$\langle \mathbf{r}|nlm\rangle = \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad ,$$

kjer so R_{nl} rešitve radialnega dela stacionarne Schrödingerjeve enačbe, Y_{lm} pa so dobro znane krogelne funkcije. Ustrezne lastne energije so $E_n^0 = E_1^0/n^2$, kjer je $E_1^0 = -13.6$ eV.

V tej nalogi iščemo popravke prvega vzbujenega stanja

$$n = 2\ , \quad l = \begin{matrix} 0 \\ 1 \end{matrix} \ , \quad m = \begin{matrix} 0 \\ -1,\, 0,\, 1 \end{matrix} \ , \quad s = \frac{1}{2}\ , \quad m_s = \pm\frac{1}{2} \quad ,$$

ki je očitno osemkrat degenerirano, zato se bomo morali poslužiti prvega reda degenerirane perturbacije. Ker se teh osem stanj razlikuje zgolj po kvantnih številih l, m in m_s, jih bomo v nadaljevanju označevali z $|l\,m\,m_s\rangle$.

Matrični elementi motnje

$$\langle l\,m\,m_s| - eEz|l'\,m'\,m_s'\rangle \tag{2}$$

tvorijo matriko dimenzije 8×8, katere lastne vrednosti predstavljajo ravno popravke k lastnim energijam nezmotenega sistema, lastni vektorji pa niso nič drugega kot popravljene lastne funkcije prvega vzbujenega stanja. Matriko lahko shematično razdelimo na štiri bloke nekako takole:

	$\lvert 00\uparrow\rangle$	$\lvert 11\uparrow\rangle$	$\lvert 10\uparrow\rangle$	$\lvert 1{-1}\uparrow\rangle$	$\lvert 00\downarrow\rangle$	$\lvert 11\downarrow\rangle$	$\lvert 10\downarrow\rangle$	$\lvert 1{-1}\downarrow\rangle$
$\lvert 00\uparrow\rangle$								
$\lvert 11\uparrow\rangle$								
$\lvert 10\uparrow\rangle$								
$\lvert 1{-1}\uparrow\rangle$				1.	2.			
$\lvert 00\downarrow\rangle$				3.	4.			
$\lvert 11\downarrow\rangle$								
$\lvert 10\downarrow\rangle$								
$\lvert 1{-1}\downarrow\rangle$								

Na prvi pogled to pomeni, da moramo izračunati 64 elementov! A na srečo temu ni tako. Operator H' je namreč hermitski, kar pomeni, da bo takšna tudi matrika motnje – s tem so elementi pod diagonalo kompleksno konjugirani svojim ustreznikom nad njo, ostane le še 36 elementov.

Nadalje upoštevamo, da Hamiltonjan ne deluje na spinski del valovnih funkcij. Tako bodo matrični elementi, kjer imata funkciji različna spinska dela (bloka 2 in 3), enaki nič, saj velja $\langle \uparrow | \downarrow \rangle = \langle \downarrow | \uparrow \rangle = 0$. Prav tako ugotovimo, da bosta bloka 1 in 4 enaka, saj je $\langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1$. Za izračun nam zdaj preostane samo še 10 elementov. Ker smo spinske dele sedaj povsem odpravili iz problema, bomo v nadaljevanju stanja označevali zgolj z $|l\, m\rangle$.

Oglejmo si sedaj simetrijo Hamiltonjana. Dočim ima sam H_0 krogelno simetrijo, z dodatkom motnje postane problem valjno simetričen okrog izbrane osi z. Klasično bi to pomenilo, da je z komponenta vrtilne količine konstanta gibanja, kvantno pa to izrazimo s komutatorjem

$$[H, L_z] = 0 \quad . \tag{3}$$

Za L_z smo namreč že pokazali, da komutira s H_0, za komutator $[L_z, z]$ pa se je trivialno prepričati, da je takisto enak nič ($L_z \propto (x\partial_y - y\partial_x)$).

Posledično velja, da bo nič tudi izraz

$$\begin{aligned}
0 &= \langle l\, m|\, [H', L_z]\, |l'\, m'\rangle = \\
&= \langle l\, m|H' L_z - L_z H'|l'\, m'\rangle = \\
&= \langle l\, m|H'|L_z\, l'\, m'\rangle - \langle L_z^\dagger\, l\, m|H'|l'\, m'\rangle = \\
&= m'\hbar\langle l\, m|H'|l'\, m'\rangle - m\hbar\langle l\, m|H'|l'\, m'\rangle = \\
&= \hbar(m' - m)\langle l\, m|H'|l'\, m'\rangle = 0 \quad ,
\end{aligned} \tag{4}$$

kjer smo upoštevali $L_z^\dagger = L_z$. Od tod pa sledi, da so lahko od nič različni le tisti matrični elementi, za katere velja $m = m'$!

Za krogelno simetričen potencial $V = V(r)$ imajo lastne funkcije tudi dobro definirano parnost (t.j. sprememba predznaka pri transformaciji $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$):[1]

$$\psi(-\mathbf{r}) = \pm\psi(\mathbf{r}) \ , \quad p = \pm 1 \quad .$$

Moč je pokazati, da je parnost funkcij

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

kar enaka $p = (-1)^l$.

Integrand oblike

$$\int \psi^*_{nlm}\, z\, \psi_{n'l'm'} \mathrm{d}^3\mathbf{r}$$

ima tedaj parnost očitno $p = (-1)^l \cdot (-1) \cdot (-1)^{l'} = (-1)^{l+l'+1}$. Upoštevajmo še dejstvo, da je integral funkcije z liho parnostjo po celotnem območju enak nič, in vidimo, da so tudi vsi diagonalni matrični elementi enaki nič.

[1] V krogelnih koordinatah se transformacija izraža kot

$$\begin{aligned}
r &\to r \quad , \\
\vartheta &\to \pi - \vartheta \quad , \\
\varphi &\to \varphi + \pi \quad .
\end{aligned}$$

Če si ponovno ogledamo matriko motnje

$$\left(\begin{array}{cccc|ccc}
0 & 0 & \times & 0 & 0 & \cdots & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \vdots & \ddots & \\
\times & 0 & 0 & 0 & & & \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 \\
\hline
0 & \cdots & & 0 & & & \\
\vdots & \ddots & & & & & \\
0 & & & 0 & & &
\end{array}\right) \quad ,$$

vidimo, da je tako od nič različen le matrični element

$$\langle 00|H'|10\rangle = \langle 10|H'|00\rangle = -eE\int \psi^*_{200}\, z\, \psi_{210} d^3\mathbf{r} \quad , \tag{5}$$

oziroma v krogelnih koordinatah

$$\langle 00|H'|10\rangle = -eE\int R_{20}(r)Y_{00}(\vartheta,\varphi)r\cos\vartheta R_{21}(r)Y_{10}(\vartheta,\varphi)r^2\sin\vartheta \mathrm{d}r\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}\vartheta \quad .$$

V računu nastopajo sledeče funkcije

$$\begin{aligned}
R_{20}(r) &= \frac{2}{(2r_B)^{3/2}}(1-\frac{r}{2r_B})\exp(-\frac{r}{2r_B}) \quad , \\
Y_{00}(\vartheta,\varphi) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad , \\
R_{21}(r) &= \frac{1}{\sqrt{3}}\frac{1}{(2r_B)^{3/2}}\frac{r}{r_B}\exp(-\frac{r}{2r_B}) \quad , \\
Y_{10}(\vartheta,\varphi) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\vartheta \quad ,
\end{aligned}$$

kjer je r_B Bohrov radij. Integrala tu ne bomo računali, povejmo le, da je integral po φ enak kar 2π, integral po ϑ uženemo z uvedbo nove spremenljivke $\cos\vartheta$, integral po r pa prevedemo na funkcijo Γ. Končni rezultat je tako

$$\langle 00|H'|10\rangle = -3eEr_B \quad . \tag{6}$$

Osredotočimo sedaj našo pozornost na 4×4 podmatriko:

	$\|00\uparrow\rangle$	$\|11\uparrow\rangle$	$\|10\uparrow\rangle$	$\|1{-1}\uparrow\rangle$
$\|00\uparrow\rangle$	0	0	$-3eEr_B$	0
$\|11\uparrow\rangle$	0	0	0	0
$\|10\uparrow\rangle$	$-3eEr_B$	0	0	0
$\|1{-1}\uparrow\rangle$	0	0	0	0

Vidimo, da lastni stanji $|11\rangle$ in $|1{-1}\rangle$ ostaneta nespremenjeni, drugi dve pa se mešata. Relevantna podmatrika je torej

$$\begin{pmatrix} 0 & -3eEr_B \\ -3eEr_B & 0 \end{pmatrix} \quad .$$

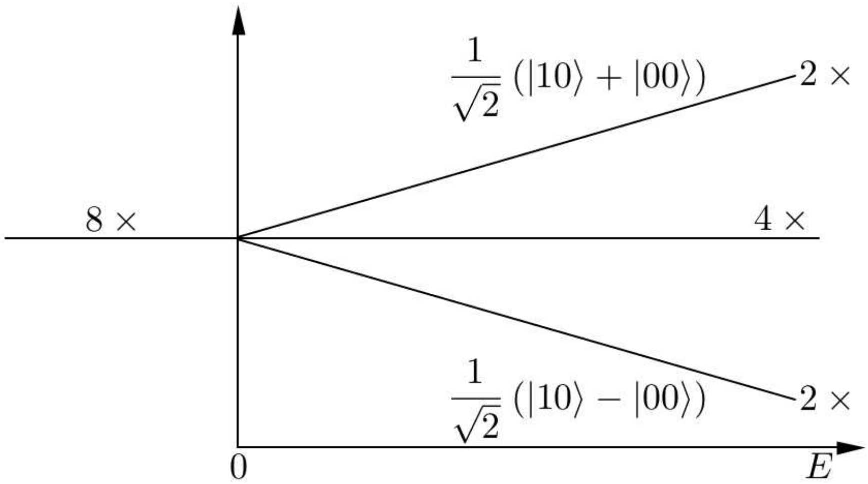
Za lastni vrednosti razberemo

$$\lambda_{1,2} = \pm 3eEr_B \quad , \tag{7}$$

s pripadajočima lastnima vektorjema

$$v_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \, , \quad v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad .$$

Energijski nivo, prej osemkrat degeneriran, se nam razcepi na tri nivoje. Srednji ima isto energijo in je štirikrat degeneriran, dočim druga dva linearno padata oziroma naraščata z večanjem jakosti zunanjega polja in sta dvakrat degenerirana.



Slika 1: Degeneracija prvega vzbujenega stanja vodikovega atoma pred in po vklopitvi zunanjega električnega polja. Razlika med nivoji se spreminja linearno z večanjem jakosti polja.