Συμπληρωμα θεωριας Κεφαλαιου 11

Θεωρία διαταραχών δεύτερης και ανώτερης τάξης: Εφαρμογή στο φαινόμενο Stark και την ατομική πολωσιμότητα

Η θεωρία διαταραχών που αναπτύξαμε νωρίτερα ήταν εξαρχής προσανατολισμένη στον περιορισμένο –αλλά επαρκή για τις περισσότερες εφαρμογές– στόχο, να μπορούμε να υπολογίζουμε τη *διόρθωση πρώτης τάξης* στην ενέργεια του συστήματος. Εντούτοις, δεν είναι σπάνιες οι ρεαλιστικές περιπτώσεις –π.χ., ένα άτομο υδρογόνου σε ένα ομογενές ηλεκτρικό πεδίο (φαινόμενο Stark)– για τις οποίες η διόρθωση πρώτης τάξης ισούται με μηδέν, οπότε είμαστε υποχρεωμένοι εκ των πραγμάτων να προχωρήσουμε τη θεωρία διαταραχών ένα βήμα πιο πέρα: Να πάμε στη διόρθωση δεύτερης τάξης. Γι' αυτό τον σκοπό απαιτείται μια πιο συστηματική ανάπτυξη της σχετικής θεωρίας από αυτήν που παρουσιάσαμε νωρίτερα, και αυτό είναι το θέμα τούτου του Συμπληρώματος. Η βασική ιδέα είναι να γράψουμε τις ζητούμενες ιδιοτιμές E_n και ιδιοσυναρτήσεις ψ_n της εξισώσεως Schrödinger

$$(H_0 + V)\psi_n = E_n\psi_n, \tag{1}$$

ως *σειρές διαδοχικών προσεγγίσεων* (ή *διορθώσεων*) της μορφής

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots \\ \psi_n &= \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \cdots, \end{aligned} \tag{2}$$

όπου $E_n^{(k)}$ και $\psi_n^{(k)}$ $-k = 0, 1, 2, \ldots-$ οι διορθώσεις τάξεως k στις ιδιοτιμές και τις ιδιοσυναρτήσεις αντίστοιχα. Το H_0 στην (1) είναι, βεβαίως, η *αδιατάρακτη χαμιλτονιανή* του προβλήματος της οποίας οι ιδιοτιμές $E_n^{(0)}$ και οι αντίστοιχες ιδιοσυναρτήσεις $\psi_n^{(0)}$ –δηλαδή οι όροι μηδενικής τάξης στα αναπτύγματα (2)– θεωρούνται γνωστά. Ο υπολογισμός των διαδοχικών διορθώσεων γίνεται τώρα πολύ εύκολα (σε επίπεδο θεωρίας) εισάγοντας τις (2) στην (1) και εξισώνοντας τις ποσότητες της ίδιας τάξεως μεγέθους στα δύο μέλη. Όπου στη διαδικασία αυτή η διαταραχή V –το δH στην προηγούμενη παρουσίαση– θεωρείται ως «διαφορικό» πρώτης τάξης ενώ οι διορθώσεις $E_n^{(k)}$ και $\psi_n^{(k)}$ λογίζονται ως «διαφορικά» k τάξεως. Και ισχύει βεβαίως ότι: *Η τάξη του γινομένου δύο «διαφορικών» είναι ίση με το άθροισμα των τάξεων των παραγόντων του.* Εφαρμόζοντας την παραπάνω μεθοδολογία δείξτε τα εξής:

α) Ότι οι διαδοχικές προσεγγίσεις $E_n^{(k)}$ και $\psi_n^{(k)}$ θα ικανοποιούν την ακολουθία εξισώσεων

$$H_0\,\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\,\psi_n^{(0)} \tag{3}$$

$$H_0\,\psi_n^{(1)} + V\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\,\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\,\psi_n^{(0)} \tag{4}$$

$$H_0\,\psi_n^{(2)} + V\,\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\,\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\,\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\,\psi_n^{(0)} \tag{5}$$

....

εκ των οποίων η πρώτη ικανοποιείται εξ υποθέσεως ενώ οι επόμενες θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των διαδοχικών διορθώσεων.

β) Ότι η διόρθωση πρώτης τάξης, $E_n^{(1)}$, στην ενέργεια του συστήματος θα δίνεται όπως πριν, από τον τύπο

$$E_n^{(1)} = \langle V\rangle_n \equiv (\psi_n^{(0)}, V\,\psi_n^{(0)}) = V_{nn}, \tag{6}$$

δηλαδή από τη *μέση τιμή της διαταραχής στην αδιατάρακτη ιδιοσυνάρτηση* ή, ισοδύναμα, από το *διαγώνιο στοιχείο μήτρας της διαταραχής V στη βάση που σχηματίζουν οι αδιατάρακτες ιδιοσυναρτήσεις* $\psi_n^{(0)}$.

γ) Ότι η διόρθωση δεύτερης τάξης, $E_n^{(2)}$, στην ενέργεια του συστήματος θα δίνεται από τον τύπο

$$E_n^{(2)} = \sum_{\substack{m\\(m\neq n)}} \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \tag{7}$$

όπου $V_{mn} = (\psi_m^{(0)}, V\,\psi_n^{(0)})$ είναι τα (μη διαγώνια) στοιχεία μήτρας της διαταραχής V, στη βάση των αδιατάρακτων ιδιοσυναρτήσεων, ενώ το άθροισμα στην (7) εκτείνεται σε όλες τις άλλες ιδιοκαταστάσεις του αδιατάρακτου συστήματος πλην εκείνης της οποίας τη διόρθωση υπολογίζουμε.

Υπόδειξη: Δείξτε πρώτα ότι είναι $E_n^{(2)} = (\psi_n^{(0)}, V\,\psi_n^{(1)})$ και αναπτύξτε κατόπιν την $\psi_n^{(1)}$ σε σειρά αδιατάρακτων ιδιοσυναρτήσεων από την οποία θα απουσιάζει η $\psi_n^{(0)}$ διότι –εξηγήστε γιατί– η $\psi_n^{(1)}$ θα πρέπει να είναι *ορθογώνια* προς την αντίστοιχη αδιατάρακτη ιδιοσυνάρτηση.

δ) Εφαρμόστε τη θεωρία διαταραχών για να υπολογίσετε την πρώτη μη μηδενική διόρθωση στην ενέργεια μιας τυχούσας στάθμης ενός φορτισμένου αρμονικού ταλαντωτή, με φορτίο q, που βρίσκεται μέσα σε ένα ομογενές ηλεκτρικό πεδίο εντάσεως $\mathcal{E}$ κατά τη διεύθυνση ταλάντωσης. Συγκρίνετε το αποτέλεσμά σας με την ακριβή λύση όπως περιγράφεται στο Πρόβλημα Β.2 του Κεφαλαίου 7. Τι συμπεραίνετε;

ε) Το ίδιο πρόβλημα όπως πριν, αλλά για τη θεμελιώδη στάθμη του ατόμου του υδρογόνου και με το ηλεκτρικό πεδίο να έχει την κατεύθυνση του άξονα z. Τώρα όμως –σε αντίθεση με το (δ)– η διαταρακτική σειρά δεν έχει πεπερασμένο πλήθος όρων και επομένως είτε πρέπει να «αθροιστεί» είτε να τερματιστεί κάπου. Τι προτείνετε;

στ) Η *πολωσιμότητα* α ενός ατόμου (ή μορίου) ορίζεται μέσω της σχέσης

$$\boldsymbol{d} = \alpha\boldsymbol{\mathcal{E}}, \tag{8}$$

όπου $\boldsymbol{d}$ η διπολική ροπή που αποκτά το άτομο λόγω ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου $\boldsymbol{\mathcal{E}}$. Είναι δηλαδή ο συντελεστής αναλογίας στη σχέση επαγόμενης στο άτομο διπολικής ροπής και του ηλεκτρικού πεδίου που την επάγει. Ισοδύναμα, το α ορίζεται μέσω της σχέσης

$$\delta E = -\frac{1}{2}\,\alpha\,\mathcal{E}^2, \tag{9}$$

όπου δE η πρόσθετη ενέργεια που αποκτά το άτομο (στη θεμελιώδη του κατάσταση) λόγω του ηλεκτρικού πεδίου. Αφού εξηγήσετε γιατί οι ορισμοί (8) και (9) είναι ισοδύναμοι επικαλεστείτε το προηγούμενο ερώτημα για να πείτε (έστω *κατ' εκτίμηση*) πόση είναι η πολωσιμότητα του ατόμου του υδρογόνου. Τι συμπεραίνετε γενικότερα για τα άλλα άτομα ή μόρια; Ποια θα είναι η τυπική τάξη μεγέθους της πολωσιμότητάς τους;

Λύση

α) Εισάγοντας στην ακριβή εξίσωση Schrödinger $(H_0+V)\psi_n = E_n\psi_n$ τις διαταρακτικές σειρές

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \cdots, \qquad E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots$$

θα έχουμε

$$\begin{aligned}(H_0+V)&\big(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \cdots\big)\\ &= \big(E_n^{(0)} + E_n^{(1)} + E_n^{(2)} + \cdots\big)\big(\psi_n^{(0)} + \psi_n^{(1)} + \psi_n^{(2)} + \cdots\big),\end{aligned}$$

απ' όπου –εξισώνοντας τις ποσότητες της ίδιας τάξεως μεγέθους στα δύο μέλη (με τον τρόπο που είπαμε στην εκφώνηση)– παίρνουμε τις εξισώσεις (3), (4) και (5) εκ των οποίων η πρώτη ικανοποιείται εξ υποθέσεως (όπως είπαμε ήδη και είναι φανερό άλλωστε) ενώ οι επόμενες θα χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των ζητούμενων διορθώσεων.

β) Για τον υπολογισμό της $E_n^{(1)}$ –της πρώτης διόρθωσης στην ενέργεια της n-στής στάθμης– παίρνουμε το εσωτερικό γινόμενο των δύο μελών της (4) με την αδιατάρακτη ιδιοσυνάρτηση $\psi_n^{(0)}$ (ώστε στο δεύτερο μέλος να προκύψει η ζητούμενη πρώτη διόρθωση $E_n^{(1)}$) και θα έχουμε

$$\big(\psi_n^{(0)}, H_0\psi_n^{(1)}\big) + \big(\psi_n^{(0)}, V\psi_n^{(0)}\big) = E_n^{(0)}\big(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}\big) + E_n^{(1)} \tag{10}$$

όπου, βέβαια, θεωρήσαμε ότι οι αδιατάρακτες ιδιοσυναρτήσεις $\psi_n^{(0)}$ είναι *κανονικοποιημένες* ώστε να θέσουμε $(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(0)}) = 1$. Λαμβάνοντας τώρα υπ' όψιν ότι ο τελεστής H_0 είναι ερμιτιανός, ο πρώτος όρος του αριστερού μέλους της (10) γράφεται ισοδύναμα ως

$$\big(\psi_n^{(0)}, H_0\psi_n^{(1)}\big) = \big(H_0\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}\big) = \big(E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}\big) = E_n^{(0)}\big(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}\big)$$

και επομένως απαλείφεται με τον πρώτο όρο του δεξιού της μέλους. Έτσι, παίρνουμε τελικά

$$E_n^{(1)} = \big(\psi_n^{(0)}, V\psi_n^{(0)}\big) = V_{nn},$$

όπως θέλαμε να δείξουμε.

γ) Για τον υπολογισμό της δεύτερης διόρθωσης, $E_n^{(2)}$, ξεκινάμε από την αντίστοιχη διαταρακτική εξίσωση (5)

$$H_0\psi_n^{(2)} + V\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(2)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(2)}\psi_n^{(0)}$$

η οποία, πολλαπλασιαζόμενη εσωτερικά με $\psi_n^{(0)}$ δίνει

$$\left(\psi_n^{(0)}, H_0\psi_n^{(2)}\right) + \left(\psi_n^{(0)}, V\psi_n^{(1)}\right) = E_n^{(0)}\left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(2)}\right) + E_n^{(1)}\left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) + E_n^{(2)}. \tag{11}$$

Όμως οι πρώτοι όροι στα δύο μέλη είναι ίσοι για τον ίδιο λόγο όπως και προηγουμένως. Επομένως η (11) απλοποιείται στην

$$\left(\psi_n^{(0)}, V\psi_n^{(1)}\right) = E_n^{(1)}\left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) + E_n^{(2)}, \tag{12}$$

η οποία μας λέει ότι: *για να υπολογίσουμε τη δεύτερη διόρθωση στην ενέργεια χρειαζόμαστε μόνο την πρώτη διόρθωση στην κυματοσυνάρτηση*. Όμως η εξίσωση (12) μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω αν πάρουμε υπ' όψιν τη σχέση ορθογωνιότητας

$$\left(\psi_n^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) = 0, \tag{13}$$

η οποία εκφράζει το ποιοτικά εύλογο γεγονός ότι οι διορθώσεις στην αδιατάρακτη ιδιοσυνάρτηση $\psi_n^{(0)}$ πρέπει να είναι κάθετες σε αυτήν ώστε να αποτελούν μια πραγματικά νέα συνεισφορά που δεν περιέχεται στην αρχική κυματοσυνάρτηση.[(*)] Τελικά λοιπόν η δεύτερη διόρθωση στην ενέργεια θα γράφεται ως

$$E_n^{(2)} = \left(\psi_n^{(0)}, V\psi_n^{(1)}\right) \tag{14}$$

και το μόνο που απομένει είναι να υπολογίσουμε την πρώτη διόρθωση στην κυματοσυνάρτηση. Η κατάλληλη τακτική γι' αυτό το σκοπό είναι να αναπτύξουμε την $\psi_n^{(1)}$ στη βάση των αδιατάρακτων ιδιοσυναρτήσεων $\psi_m^{(0)}$, οι οποίες ξέρουμε ότι αποτελούν ένα πλήρες σύστημα και επομένως κάθε άλλη συνάρτηση μπορεί να αναπτυχθεί σ' αυτές. Έστω λοιπόν ότι

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)},$$

όπου το νόημα των διαφόρων δεικτών στους συντελεστές $c_{nm}^{(1)}$ είναι, ελπίζω, σαφές. Ο πάνω δείκτης (1) και ο πρώτος κάτω δείκτης n αναφέρονται στα στοιχεία... ταυτότητας της αναπτυσσόμενης συνάρτησης (πρώτη διόρθωση στη νιοστή ιδιοσυνάρτηση) ενώ ο δεύτερος κάτω δείκτης είναι εκείνος που αθροίζεται στο ανάπτυγμα. Ο όρος $m = n$ παραλείπεται γιατί, όπως τονίσαμε πριν, η $\psi_n^{(1)}$ είναι ορθογώνια στην $\psi_n^{(0)}$, και επομένως η τελευταία πρέπει να απουσιάζει από το ανάπτυγμα.

[(*)] Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγετε και ποσοτικά, αν απαιτήσετε να είναι κανονικοποιημένη η διορθωμένη κυματοσυνάρτηση $\psi = \psi^{(0)} + \psi^{(1)}$ και από το σχετικό εσωτερικό γινόμενο κρατήσετε μόνο τους όρους μέχρι την πρώτη τάξη.

Οι συντελεστές $c_{nm}^{(1)}$ θα δίνονται, βέβαια, από το εσωτερικό γινόμενο

$$c_{nm}^{(1)} = \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right)$$

και θα υπολογιστούν βάσει της διαταρακτικής εξίσωσης (4)

$$H_0\psi_n^{(1)} + V\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(1)} + E_n^{(1)}\psi_n^{(0)}$$

η οποία αν πολλαπλασιαστεί εσωτερικά με $\psi_m^{(0)}$ δίνει

$$\left(\psi_m^{(0)}, H_0\psi_n^{(1)}\right) + \left(\psi_m^{(0)}, V\psi_n^{(0)}\right) = E_n^{(0)}\left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) + E_n^{(1)}\left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)}\right)$$

και παίρνοντας υπ' όψιν ότι

$$\left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(0)}\right) = 0,\ (m \neq n), \qquad \left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) = c_{nm}^{(1)}, \qquad \left(\psi_m^{(0)}, V\psi_n^{(0)}\right) = V_{mn}$$

$$\left(\psi_m^{(0)}, H_0\psi_n^{(1)}\right) = \left(H_0\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) = E_m^{(0)}\left(\psi_m^{(0)}, \psi_n^{(1)}\right) = E_m^{(0)}c_{nm}^{(1)},$$

θα έχουμε τελικά την

$$E_m^{(0)}c_{nm}^{(1)} + V_{mn} = E_n^{(0)}c_{nm}^{(1)}$$

και επομένως

$$c_{nm}^{(1)} = \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \tag{15}$$

Η πρώτη διόρθωση στην κυματοσυνάρτηση θα ισούται λοιπόν με

$$\psi_n^{(1)} = \sum_{\substack{m \\ (m\neq n)}} \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\,\psi_m^{(0)} \tag{16}$$

ενώ ο τύπος (14) για τη δεύτερη διόρθωση στην ιδιοτιμή θα δώσει

$$E_n^{(2)} = \left(\psi_n^{(0)}, V\psi_n^{(1)}\right) = \left(\psi_n^{(0)}, V\sum_m{}' c_{nm}^{(1)}\psi_m^{(0)}\right) = \sum_m{}' c_{nm}^{(1)}\left(\psi_n^{(0)}, V\psi_m^{(0)}\right)$$

$$= \sum_m{}' c_{nm}^{(1)}V_{nm} = \sum_m{}' \frac{V_{mn}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}\,V_{nm}$$

$$\Rightarrow \quad \boxed{E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|V_{mn}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},} \tag{17}$$

όπου λάβαμε υπ' όψιν ότι $V_{nm} = V_{mn}^*$ (γιατί;) $\Rightarrow V_{mn}V_{nm} = |V_{mn}|^2$ ενώ ο τόνος στο σύμβολο της άθροισης δηλώνει ότι ο όρος $m = n$ παραλείπεται.

δ) Ο ζητούμενος υπολογισμός αφορά, βεβαίως, το λεγόμενο *φαινόμενο Stark*, που είναι το ηλεκτρικό ανάλογο του φαινομένου Zeeman. Αφορά δηλαδή *τις μετατοπίσεις των ενεργειακών επιπέδων ενός κβαντικού συστήματος που προκαλούνται από την παρουσία ενός ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου*. Το απλούστερο δυνατό παράδειγμα τέτοιου φαινομένου είναι, προφανώς, εκείνο ενός αρμονικού ταλαντωτή που υπόκειται και στη δράση ενός ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου κατά τη διεύθυνση της ταλάντωσής του. Αν m και q είναι η μάζα και το φορτίο του ταλαντευόμενου σωματιδίου και $\mathcal{E}$ η ένταση του επιβαλλόμενου πεδίου, τότε η χαμιλτονιανή του προβλήματος θα είναι

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}\,kx^2 - q\mathcal{E}x \tag{18}$$

όπου, βέβαια, ο όρος $V = -q\mathcal{E}x$ αντιστοιχεί στην ηλεκτροστατική ενέργεια του σωματιδίου μέσα στο ομογενές ηλεκτρικό πεδίο και προκύπτει αμέσως από τη σχέση $F = q\mathcal{E} = -\partial V/\partial x$. Ο σκοπός μας εδώ είναι να υπολογίσουμε τις μετατοπίσεις που προκαλεί στις στάθμες του αρμονικού ταλαντωτή –και ιδιαίτερα στη θεμελιώδη– ο όρος $-q\mathcal{E}x$, θεωρούμενος ως διαταραχή στην αδιατάρακτη χαμιλτονιανή $H_0 = p^2/2m + kx^2/2$. Ας παρατηρήσουμε όμως πρώτα ότι το πρόβλημα είναι ακριβώς επιλύσιμο (δείτε σχετικά και Πρόβλημα Β.2 του Κεφαλαίου 7) διότι το δυναμικό του μπορεί πάντα να γραφεί στην ισοδύναμη μορφή

$$\frac{1}{2}\,kx^2 - q\mathcal{E}x = \frac{1}{2}\,k\left(x - \frac{q\mathcal{E}}{k}\right)^2 - \frac{1}{2}\,\frac{q^2\mathcal{E}^2}{k}, \tag{19}$$

που δεν είναι παρά το δυναμικό ενός αρμονικού ταλαντωτή με το κέντρο του μετατοπισμένο στη θέση $a = q\mathcal{E}/k$, και με έναν πρόσθετο σταθερό όρο ίσο με $-q^2\mathcal{E}^2/2k$. Όμως μια απλή χωρική μετατόπιση ενός φυσικού συστήματος δεν μεταβάλλει τις ενεργειακές του στάθμες, ενώ η προσθήκη στο δυναμικό του ενός σταθερού όρου τις μετατοπίζει όλες κατά το ίδιο σταθερό ποσόν. Επομένως, σύμφωνα με την (19), οι ιδιοτιμές της χαμιλτονιανής (18) θα είναι οι ακόλουθες:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{1}{2}\,\frac{q^2\mathcal{E}^2}{k} \qquad \left(\omega = \sqrt{k/m}\,\right).$$

Δηλαδή η προκαλούμενη από το ηλεκτρικό πεδίο μετατόπιση των σταθμών είναι κοινή για όλες και ίση με

$$(\Delta E)_{\text{Stark}} = -\frac{1}{2}\,\frac{q^2\mathcal{E}^2}{k}. \tag{20}$$

Ας δούμε τώρα πώς μπορεί να αναπαραχθεί αυτό το αποτέλεσμα μέσω της θεωρίας διαταραχών. Η πρώτη βασική διαπίστωση είναι ότι για το «διαταρακτικό δυναμικό» $V = -gx$ $(g = q\mathcal{E})$ η πρώτης τάξης διόρθωση στις ιδιοτιμές του αρμονικού ταλαντωτή μηδενίζεται. Αυτό φαίνεται αμέσως από τον τύπο

$$E_n^{(1)} = \left(\psi_n^{(0)}, V\psi_n^{(0)}\right) = -g\int_{-\infty}^{+\infty} x\left|\psi_n^{(0)}(x)\right|^2 dx, \tag{21}$$

αν σκεφτούμε ότι οι αδιατάρακτες ιδιοσυναρτήσεις $\psi_n^{(0)}$ είναι άρτιες ή περιττές, οπότε η ολοκληρωτέα συνάρτηση στην (21) θα είναι πάντα περιττή και το ολοκλήρωμα θα μηδενίζεται. Εδώ λοιπόν είμαστε εκ των πραγμάτων αναγκασμένοι να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της δεύτερης διαταρακτικής διόρθωσης που δίνεται από την (17) με $n = 0$, $V = -gx$ και $E_0^{(0)} = 1/2$, $E_m^{(0)} = m + (1/2)$

$$E_0^{(2)} = g^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{|x_{m0}|^2}{\frac{1}{2} - \left(m + \frac{1}{2}\right)} = -g^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{|x_{m0}|^2}{m}$$

όπου όμως από την άπειρη σειρά επιζεί τώρα μόνο ο όρος με $m = 1$, γιατί μόνο το στοιχείο μήτρας x_{10} είναι διάφορο του μηδενός, όπως προκύπτει πολύ εύκολα με εφαρμογή της αλγεβρικής μεθόδου (*Συμπλήρωμα θεωρίας*, Κεφ. 7) και ειδικότερα των σχέσεων

$$a\psi_n = \sqrt{n}\ \psi_{n-1}, \qquad a^{\dagger}\psi_n = \sqrt{n+1}\ \psi_{n+1}$$

σε συνδυασμό με τις σχέσεις ορισμού

$$a = \frac{x + ip}{\sqrt{2}}, \qquad a^{\dagger} = \frac{x - ip}{\sqrt{2}}.$$

Έτσι, παίρνουμε (δείξτε το)

$$x_{m0} = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\delta_{m1}$$

και επομένως

$$E_0^{(2)} = -g^2 \frac{|x_{10}|^2}{1} = -\frac{g^2}{2} = -\frac{q^2\mathcal{E}^2}{2},$$

που είναι ακριβώς το αποτέλεσμα (20) αλλά στο φυσικό σύστημα μονάδων του αρμονικού ταλαντωτή, όπου $\hbar = m = k = 1$. Αυτή η σύμπτωση του διαταρακτικού και του ακριβούς αποτελέσματος οφείλεται, βέβαια, στο γεγονός ότι η ακριβής έκφραση (20) περιέχει μόνο τη δεύτερη δύναμη της «ισχύος» $g = q\mathcal{E}$ του διαταρακτικού δυναμικού.

Για τις ανώτερες στάθμες ο υπολογισμός της δεύτερης διόρθωσης είναι επίσης πολύ απλός αν χρησιμοποιήσουμε, όπως πριν, την αλγεβρική θεωρία του αρμονικού ταλαντωτή, σύμφωνα με την οποία (δείτε τις προηγούμενες σχέσεις) θα είναι

$$x\psi_n = \sqrt{\frac{n}{2}}\,\psi_{n-1} + \sqrt{\frac{n+1}{2}}\,\psi_{n+1},$$

απ' όπου φαίνεται αμέσως ότι τα μόνα μη μηδενικά στοιχεία μήτρας x_{mn} είναι εκείνα για τα οποία $m = n \pm 1$. Και γι' αυτά θα είναι

$$x_{n+1,n} = \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \qquad x_{n-1,n} = \sqrt{\frac{n}{2}}.$$

Επομένως θα έχουμε

$$E_n^{(2)} = -g^2 \sum_m{}' \frac{|x_{mn}|^2}{E_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = -g^2 \sum_m{}' \frac{|x_{mn}|^2}{\left(m + \dfrac{1}{2}\right) - \left(n + \dfrac{1}{2}\right)}$$

$$= -g^2 \sum_m{}' \frac{|x_{mn}|^2}{m - n} = -g^2 \left\{ \frac{|x_{n+1,\,n}|^2}{(n+1) - n} + \frac{|x_{n-1,\,n}|^2}{(n-1) - n} \right\}$$

$$= -g^2 \left\{ \frac{n+1}{2} - \frac{n}{2} \right\} = -\frac{g^2}{2} = -\frac{q^2 \mathcal{E}^2}{2},$$

που είναι πάλι το ακριβές αποτέλεσμα.

ε) Υποθέστε για απλότητα ότι το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο έχει την κατεύθυνση του άξονα z, οπότε το διαταρακτικό δυναμικό θα έχει τη μορφή

$$V = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r\cos\theta \tag{22}$$

ενώ η αδιατάρακτη χαμιλτονιανή του ατόμου (στο ατομικό σύστημα μονάδων) θα είναι

$$H_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}$$

με πρώτη ιδιοτιμή, και αντίστοιχη ιδιοσυνάρτηση, την

$$E_1^{(0)} = -\frac{1}{2}, \qquad \psi_{100}^{(0)} = \psi_{1s}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\, e^{-r},$$

όπου το νόημα των κάτω δεικτών είναι, βέβαια, γνωστό.

Σημειώστε τώρα ότι η πρώτη διόρθωση στην ενέργεια της θεμελιώδους στάθμης, εξαιτίας της διαταραχής (22), μηδενίζεται. Πράγματι, από τον τύπο

$$E_1^{(1)} = \left(\psi_{1s}^{(0)}, V\psi_{1s}^{(0)}\right) = \frac{\mathcal{E}}{\pi} \int z e^{-2r}\, dV \qquad \text{(A.U.)}$$

φαίνεται αμέσως ότι η ολοκληρωτέα συνάρτηση είναι περιττή και επομένως το ολοκλήρωμά της σε όλο τον όγκο θα δίνει μηδέν. Η πρώτη μη μηδενική διόρθωση θα είναι λοιπόν *δεύτερης τάξης* και θα πρέπει να υπολογιστεί βάσει του τύπου

$$E_1^{(2)} = \sum_n{}' \frac{|V_{n\ell m,\,100}|^2}{E_1^{(0)} - E_n^{(0)}} = \mathcal{E}^2 \sum_{n=2}^{\infty} \frac{|z_{n\ell m,\,100}|^2}{\dfrac{1}{2n^2} - \dfrac{1}{2}}, \tag{23}$$

από τον οποίο μπορούμε να κρατήσουμε, σε πρώτη προσέγγιση, μόνο τον πρώτο όρο του αναπτύγματος και να πάρουμε

$$E_1^{(2)} \simeq \mathcal{E}^2 \frac{|z_{210,\,100}|^2}{\dfrac{1}{8} - \dfrac{1}{2}} = -\frac{8}{3}\,\mathcal{E}^2 |z_{210,\,100}|^2,$$

όπου λάβαμε επιπλέον υπ' όψιν και τον μηδενισμό των στοιχείων μήτρας $z_{21\pm1,\,100}$ και $z_{200,\,100}$ τον οποίο μπορείτε είτε να αποδείξετε μόνοι σας είτε να καταφύγετε σε μια ανάλογη συζήτηση του Κεφαλαίου 15 (σελ. 723-725). Όσο για τον υπολογισμό του μη μηδενικού στοιχείου μήτρας $z_{210,\,100} \equiv z_{2p_z,\,1s}$, αυτός γίνεται πολύ απλά με βάση τις εκφράσεις των σχετικών κυματοσυναρτήσεων ($\psi_{1s}^{(0)} = e^{-r}/\sqrt{\pi}$, $\psi_{2p_z}^{(0)} = re^{-r/2}\cos\theta/4\sqrt{2\pi}$) και το αποτέλεσμα είναι

$$z_{2p_z,\,1s} = \frac{2^7\sqrt{2}}{3^5} \qquad \text{(A.U.)}.$$

Έτσι θα έχουμε τελικά

$$E_1^{(2)} \simeq -\frac{2^{18}}{3^{11}}\,\mathcal{E}^2 \simeq -1{,}48\,\mathcal{E}^2, \tag{24}$$

έναντι ακριβούς αποτελέσματος(*)

$$E_1^{(2)} = -\frac{9}{4}\,\mathcal{E}^2 = -2{,}25\,\mathcal{E}^2 \tag{25}$$

που είναι αρκετά κοντά στο (24), όπως θα έπρεπε να περιμένουμε, αφού οι διαδοχικοί όροι της σειράς (23) γίνονται διαρκώς μικρότεροι λόγω της αύξησης των ενεργειακών διαφορών στους παρονομαστές.

στ) Δεδομένου ότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης ενός ηλεκτρικού διπόλου $\boldsymbol{d}$ και ενός ηλεκτρικού πεδίου εντάσεως $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ είναι $U = -\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}$, για την περίπτωση μιας επαγόμενης διπολικής ροπής $\boldsymbol{d} = \alpha\boldsymbol{\mathcal{E}}$ η πρόσθετη ενέργεια δE που αποκτά το άτομο αναμένεται να είναι

$$\delta E = -\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\alpha\mathcal{E}^2, \tag{26}$$

το οποίο διαφέρει από το ζητούμενο αποτέλεσμα ($\delta E = -\alpha\,\mathcal{E}^2/2$) κατά τον πρόσθετο παράγοντα $1/2$. Του οποίου όμως η προέλευση είναι ανάλογη με τον αντίστοιχο παράγοντα $1/2$ που υπάρχει στην ενέργεια φόρτισης ενός πυκνωτή ($1/2\,QV$). Και στις δύο περιπτώσεις το $1/2$ εκφράζει το γεγονός ότι η διαδικασία πόλωσης του ατόμου από το εξωτερικό πεδίο (όπως η διαδικασία φόρτισης του πυκνωτή) γίνεται βαθμιαία ξεκινώντας από το μηδέν έως την τελική τιμή $\boldsymbol{d} = \alpha\boldsymbol{\mathcal{E}}$, οπότε η τιμή της διπολικής ροπής που πρέπει να εισαχθεί στον τύπο $U = -\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}}$ θα πρέπει να είναι η μέση τιμή

$$\bar{\boldsymbol{d}} = \frac{0 + \alpha\boldsymbol{\mathcal{E}}}{2} = \frac{1}{2}\,\alpha\boldsymbol{\mathcal{E}}$$

και επομένως

$$\delta E = -\bar{\boldsymbol{d}}\cdot\boldsymbol{\mathcal{E}} = -\frac{1}{2}\,\alpha\mathcal{E}^2, \tag{27}$$

(*) το οποίο αντιστοιχεί, βεβαίως, στο *πλήρες άθροισμα* της σειράς (23) και υπολογίζεται –όπως θα δούμε στον δεύτερο τόμο του βιβλίου– με κατευθείαν λύση της *διαφορικής εξίσωσης* $(H_0 - E_n^{(0)})\psi_n^{(1)} = (E_n^{(0)} - V)\psi_n^{(0)}$ που ικανοποιεί η πρώτη διόρθωση $\psi_n^{(1)}$ στην κυματοσυνάρτηση.

οπότε πράγματι η έκφραση (27) αποτελεί έναν ισοδύναμο ορισμό της πολωσιμότητας α, όπως θέλαμε να δείξουμε.

Δεδομένου τώρα ότι $\delta E = E_1^{(2)}$, από τις (25) και (27) προκύπτει για την πολωσιμότητα του ατόμου του υδρογόνου η θεωρητική πρόβλεψη

$$\alpha = 2{,}96 \qquad (\mathrm{A.U.})$$

ή −βάσει της (25)− η ακριβέστερη τιμή

$$\alpha = 4{,}5 \qquad (\mathrm{A.U.})$$

και στις συνήθεις μονάδες

$$\alpha = 2{,}96 \quad (\text{ή } 4{,}5)\, a_0^3,$$

όπου a_0 η ακτίνα του Bohr (εξηγήστε γιατί).