Stacionární poruchová teorie

Martin Štefaňák

1. prosince 2023

Přehled

Přehled

Stacionární poruchová teorie

- Najít přesné řešení bezčasové Schrödingerovy rovnice je často nemožné (nedostatek symetrií)
- Předpokládáme hamiltonián ve tvaru součtu

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{H}'$$

- Známe vlastní čísla a vlastní vektory $\hat{H}_0$, má prosté spektrum

$$\hat{H}_0 |\psi_k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)} |\psi_k^{(0)}\rangle \tag{1}$$

- $\hat{H}'$ představuje poruchu
- Chceme určit vlastní čísla a vlastní vektory $\hat{H}$

$$\hat{H} |\psi_k(\varepsilon)\rangle = E_k(\varepsilon) |\psi_k(\varepsilon)\rangle \tag{2}$$

Stacionární poruchová teorie

- Odečtením rovnic (2) a (1) dostaneme

$$\left(\hat{H}_0 - E_k^{(0)}\right)|\Delta\psi_k\rangle = \left(\Delta E_k - \varepsilon\hat{H}'\right)|\psi_k(\varepsilon)\rangle \tag{3}$$

- Oprava vlastního čísla a vlastního vektoru

$$\Delta E_k = E_k(\varepsilon) - E_k^{(0)}, \quad |\Delta\psi_k\rangle = |\psi_k(\varepsilon)\rangle - |\psi_k^{(0)}\rangle$$

- Skalární součin (3) s $\langle\psi_j^{(0)}|$

$$\left(E_j^{(0)} - E_k^{(0)}\right)\langle\psi_j^{(0)}|\Delta\psi_k\rangle = \Delta E_k\langle\psi_j^{(0)}|\psi_k(\varepsilon)\rangle - \varepsilon\langle\psi_j^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k(\varepsilon)\rangle \tag{4}$$

- Speciálně pro $j = k$ dostaneme

$$\Delta E_k\langle\psi_k^{(0)}|\psi_k(\varepsilon)\rangle = \varepsilon\langle\psi_k^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k(\varepsilon)\rangle \tag{5}$$

Stacionární poruchová teorie

- Dodatečná normalizační podmínka

$$\langle\psi_k^{(0)}|\psi_k(\varepsilon)\rangle = 1 \implies \langle\psi_k^{(0)}|\Delta\psi_k\rangle = 0$$

- Opravu vlastního vektoru hledáme v OG doplňku
- $|\psi_k(\varepsilon)\rangle$ nemusí mít normu 1, ale to nevadí
- Rovnice (5) se zjednoduší do tvaru

$$\Delta E_k = \varepsilon\langle\psi_k^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k(\varepsilon)\rangle \tag{6}$$

Poruchový rozvoj v parametru ε

- Rozvoj vlastních čísel a vektorů do mocninné řady

$$\begin{aligned} E_k(\varepsilon) &= E_k^{(0)} + \underbrace{\varepsilon E_k^{(1)} + \varepsilon^2 E_k^{(2)} + \ldots}_{\Delta E_k} \\ |\psi_k(\varepsilon)\rangle &= |\psi_k^{(0)}\rangle + \underbrace{\varepsilon|\psi_k^{(1)}\rangle + \varepsilon^2|\psi_k^{(2)}\rangle + \ldots}_{|\Delta\psi_k\rangle} \end{aligned}$$

- Dosadíme do (6), člen u ε^s — oprava vlastního čísla řádu s

$$E_k^{(s)} = \langle\psi_k^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k^{(s-1)}\rangle$$

Oprava 1. řádu pro nedegenerovanou vlastní hodnotu

- Střední hodnota poruchy v původním vlastním stavu

$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle = \langle \hat{H}' \rangle_{\psi_k^{(0)}}$$

- Stačí, že $E_k^{(0)}$ má násobnost 1
- Ostatní vlastní hodnoty mohou být degenerované
- $\hat{H}_0$ může mít i spojité spektrum

Oprava vlastního čísla 2. řádu

$$E_k^{(2)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(1)} \rangle$$

- Potřebujeme opravu 1. řádu vlastního vektoru $|\psi_k^{(1)}\rangle$
- Předpokládáme, že $\hat{H}_0$ má čistě bodové spektrum
- $|\psi_k^{(1)}\rangle$ lze rozložit do báze $\{|\psi_j^{(0)}\rangle\}$

$$|\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_j \langle \psi_j^{(0)} | \psi_k^{(1)} \rangle |\psi_j^{(0)}\rangle$$

- Z podmínky $\langle \psi_k^{(0)} | \Delta\psi_k \rangle = 0 \Longrightarrow \langle \psi_k^{(0)} | \psi_k^{(s)} \rangle = 0$, $s \geq 1$

Oprava vlastního vektoru 1. řádu

- Fourierovy koeficienty $\langle\psi_j^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle$ pro $j \neq k$ určíme z rovnice (4)
- Dosadíme do (4) mocninné rozvoje, členy u ε

$$\langle\psi_j^{(0)}|\psi_k^{(1)}\rangle = \frac{\langle\psi_j^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k^{(0)}\rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

- Oprava vlastního vektoru 1. řádu

$$|\psi_k^{(1)}\rangle = \sum_{j\neq k} \frac{\langle\psi_j^{(0)}|\hat{H}'|\psi_k^{(0)}\rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}} |\psi_j^{(0)}\rangle$$

Oprava vlastního čísla 2. řádu

- Dosazením rozvoje dostaneme opravu 2. řádu vlastního čísla

$$E_k^{(2)} = \sum_{j \neq k} \frac{|\langle \psi_j^{(0)} | \hat{H}' | \psi_k^{(0)} \rangle|^2}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

- Platí, pokud $E_k^{(0)}$ má násobnost 1, $\hat{H}_0$ má čistě bodové spektrum
- Ostatní vlastní hodnoty mohou být degenerované
- Pokud $\hat{H}_0$ má nedegenerovaný základní stav — oprava 2. řádu energie základního stavu je nekladná

Přehled

Oscilátor v homogenním poli

- Lineární harmonický oscilátor v homogenním poli

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{H}', \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \frac{1}{2} M\omega^2 \hat{X}^2, \quad \hat{H}' = \hat{X}$$

- Vlastní čísla a vektory $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0|n\rangle = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega|n\rangle,\ n \in \mathbb{Z}_+,\ \langle n|m\rangle = \delta_{nm},\ \sum_{n=0}^{\infty}|n\rangle\langle n| = \hat{I}$$

- Poruchu zapíšeme pomocí posunovacích operátorů

$$\hat{H}' = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}}\left(\hat{a}_+ + \hat{a}_-\right),\ \hat{a}_\pm|n\rangle = \alpha_n^\pm|n \pm 1\rangle,\ \alpha_n^+ = \sqrt{n+1},\ \alpha_n^- = \sqrt{n}$$

Oprava 1. řádu

- Maticové elementy operátoru poruchy v energetické bázi

$$\langle m|\hat{H}'|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}}\langle m|\hat{a}_{+} + \hat{a}_{-}|n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega}}\left(\alpha_n^{+}\delta_{m,n+1} + \alpha_n^{-}\delta_{m,n-1}\right)$$

- Diagonální maticové elementy $\hat{H}'$ jsou nulové
- Oprava 1. řádu je nulová pro všechny vlastní hodnoty

$$E_n^{(1)} = \langle\hat{H}'\rangle_n = 0$$

Oprava 2. řádu

- Opravu 2. řádu určují nediagonální maticové elementy $\hat{H}'$

$$
\begin{aligned}
E_n^{(2)} &= \sum_{m\neq n} \frac{|\langle m|\hat{H}'|n\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} = \frac{\hbar}{2M\omega}\left(\frac{|\alpha_n^+|^2}{E_n^{(0)} - E_{n+1}^{(0)}} + \frac{|\alpha_n^-|^2}{E_n^{(0)} - E_{n-1}^{(0)}}\right) \\
&= -\frac{1}{2M\omega^2}
\end{aligned}
$$

- Do 2. řádu poruchového rozvoje platí

$$
E_n = E_n^{(0)} + \varepsilon^2 E_n^{(2)} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{\varepsilon^2}{2M\omega^2}
$$

Oscilátor v homogenním poli

- Celkový potenciál lze upravit na čtverec

$$\frac{1}{2}M\omega^2x^2 + \varepsilon x = \frac{1}{2}M\omega^2\left(x + \frac{\varepsilon}{M\omega^2}\right)^2 - \frac{\varepsilon^2}{2M\omega^2}$$

- Změnou proměnné $y = x + \frac{\varepsilon}{M\omega^2}$ dostaneme hamiltonián LHO posunutý o konstantu
- Přesné hodnoty energie jsou

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega - \frac{\varepsilon^2}{2M\omega^2}$$

- Poruchová teorie dá přesný výsledek
- Opravy vyšších řádů ($s > 2$) budou nulové

Přehled

Hamiltonián elektronového obalu helia

- Celkový hamiltonián

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

- $\hat{H}_0$ — 2 neinteragující elektrony v poli jádra (Z protonů, pro helium je $Z = 2$)

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad \hat{H}_i = \frac{\hat{P}_i^2}{2m_e} - \frac{ZQ}{r_i}, \quad Q = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}$$

- Porucha $\hat{H}'$ — interakce elektronů

$$\hat{H}' = \frac{Q}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|}$$

Základní stav $\hat{H}_0$

- Vlastní vektory $\hat{H}_i$ — určené kvantovými čísly N_i, l_i, m_i

$$\hat{H}_i|N_i, l_i, m_i\rangle = -\frac{R}{N_i^2}|N_i, l_i, m_i\rangle, \quad R = \frac{Z^2 Q}{2a_0} \doteq 54.4\,\mathrm{eV}, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e Q} \doteq 0,53 \cdot 10^{-10}\mathrm{m}$$

- Dva nerozlišitelné fermiony — stav musí být antisymetrický
- Musíme uvažovat i spiny elektronů, energie na nich nezávisí
- Základní stav neporušeného hamiltoniánu $\hat{H}_0$

$$|\psi_1^{(0)}\rangle = |1,0,0\rangle_1 \otimes |1,0,0\rangle_2 \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+\rangle_1 \otimes |-\rangle_2 - |-\rangle_1 \otimes |+\rangle_2\right)$$

- Odpovídá energii $E_1^{(0)} = -2R = -\frac{Z^2 Q}{a_0} \doteq -108.8\,\mathrm{eV}$
- Experimentální hodnota — $E_1 \doteq -78.9\,\mathrm{eV}$

Oprava 1. řádu energie základního stavu

- Základní hladina je nedegenerovaná

$$E_1^{(1)} = \langle\psi_1^{(0)}|\hat{H}'|\psi_1^{(0)}\rangle = \left(\psi_1^{(0)}, \hat{H}'\psi_1^{(0)}\right)$$

- Vlnová funkce základního stavu v x-reprezentaci

$$\psi_1^{(0)}(\vec{x}_1,\vec{x}_2) \;=\; \psi_{100}(\vec{x}_1)\psi_{100}(\vec{x}_2), \quad \psi_{100}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}}e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

- Oprava 1. řádu energie základního stavu je určená integrálem

$$E_1^{(1)} = C\int_{\mathbb{R}^3} d^3x_1 \int_{\mathbb{R}^3} d^3x_2 e^{-2\frac{Z}{a_0}(r_1+r_2)}\frac{1}{|\vec{x}_1-\vec{x}_2|}, \quad C = \frac{Q}{\pi^2}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^6$$

Výpočet integrálu

- $\hat{H}'$ lze rozepsat pomocí Legendreových polynomů

$$\frac{1}{|\vec{x}_1 - \vec{x}_2|} = \frac{1}{r_2}\sum_{l=0}^{\infty}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^l P_l^0(\cos\theta), \quad r_1 < r_2, \quad \vec{x}_1\cdot\vec{x}_2 = r_1 r_2\cos\theta$$

- Legendreův polynom lze rozepsat pomocí kulových funkcí

$$P_l^0(\cos\theta) = \frac{4\pi}{2l+1}\sum_{m=-l}^{l}\overline{Y}_{lm}(\theta_1,\varphi_1)Y_{lm}(\theta_2,\varphi_2), \quad \theta_i,\varphi_i \leftrightarrow \vec{x}_i$$

- Integrály převedeme do sférických souřadnic
- Integrál přes r_2 rozdělíme na intervaly $\langle 0, r_1)$ a (r_1, ∞)

Výpočet integrálu

- Integrál přes prostorové úhly θ_1, φ_1 ($Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$)

$$\int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} \sin\theta_1 d\theta_1 \overline{Y}_{lm}(\theta_1, \varphi_1) = \sqrt{4\pi}(Y_{lm}, Y_{00}) = \sqrt{4\pi}\delta_{l0}\delta_{m0}$$

- Analogicky pro integrál přes prostorové úhly θ_2, φ_2
- Ze sumy zbude pouze člen $l = m = 0$
- Zbývá spočítat integrály přes r_1 a r_2

$$E_1^{(1)} = C\,(4\pi)^2 \int_0^{\infty} dr_1 r_1^2 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_1} \left(\frac{1}{r_1} \int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_2} + \int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_2} \right)$$

Výpočet integrálu

- Integrály přes r_2 pomocí per partes

$$\int_0^{r_1} dr_2 r_2^2 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_2} = \frac{1}{4}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 \left(1 - e^{-2\frac{Z}{a_0}r_1}\left(1 + \frac{2Zr_1}{a_0} + \frac{2Z^2 r_1^2}{a_0^2}\right)\right)$$

$$\int_{r_1}^{\infty} dr_2 r_2 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_2} = \frac{1}{4}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 e^{-2\frac{Z}{a_0}r_1}\left(1 + \frac{2Zr_1}{a_0}\right)$$

- Integrál přes r_1 pomocí Γ-funkce

$$\mathcal{I} = \frac{1}{4}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^3 \left(\int_0^{\infty} dr_1 r_1 e^{-\frac{2Zr_1}{a_0}} - \int_0^{\infty} dr_1 r_1 \left(1 + \frac{Zr_1}{a_0}\right) e^{-\frac{4Zr_1}{a_0}}\right) = \frac{5}{128}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5$$

Oprava 1. řádu energie základního stavu

- Celkem pro opravu 1. řádu nalezneme

$$E_1^{(1)} \;=\; C\,(4\pi)^2\frac{5}{128}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 = \frac{5}{8}\frac{ZQ}{a_0} = -\frac{5}{16}E_1^{(0)}$$

- Do 1. řádu poruchového rozvoje je energie základního stavu rovna

$$E_1 \;=\; E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \frac{11}{16}E_1^{(0)} \doteq -74.8\ \mathrm{eV}$$

Přehled

Poruchová teorie pro degenerovanou vlastní hodnotu

- $E^{(0)}$ je vlastní hodnota $\hat{H}_0$ s konečnou násobností $N > 1$
- Celkový hamiltonián tvaru $\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon \hat{H}'$
- Porucha může snížit degeneraci vlastní hodnoty

$$E_j(\varepsilon), \quad E_j(\varepsilon \to 0) = E^{(0)}$$

- Hledáme vlastní čísla a vlastní vektory $\hat{H}$ ve tvaru řady

$$\begin{aligned} \hat{H}|\psi_j(\varepsilon)\rangle &= E_j(\varepsilon)|\psi_j(\varepsilon)\rangle \\ |\psi_j(\varepsilon)\rangle &= |\psi_j^{(0)}\rangle + \varepsilon|\psi_j^{(1)}\rangle + \ldots \\ E_j(\varepsilon) &= E^{(0)} + \varepsilon E_j^{(1)} + \ldots \end{aligned} \tag{7}$$

- $|\psi_j^{(0)}\rangle$ nejsou rovnicí $\hat{H}_0|\psi_j^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi_j^{(0)}\rangle$ určeny jednoznačně

Poruchová teorie pro degenerovanou vlastní hodnotu

- Dosadíme rozvoje do (7), člen u ε

$$\hat{H}_0|\psi_j^{(1)}\rangle + \hat{H}'|\psi_j^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi_j^{(1)}\rangle + E_j^{(1)}|\psi_j^{(0)}\rangle \tag{8}$$

- Zvolíme si nějakou bázi v podprostoru s energií $E^{(0)}$

$$\hat{H}_0|\phi_j\rangle = E^{(0)}|\phi_j\rangle, \quad \langle\phi_j|\phi_k\rangle = \delta_{jk}$$

- Rovnici (8) skalárně vynásobíme s $|\phi_k\rangle$ - zbavíme se $|\psi_j^{(1)}\rangle$

$$\langle\phi_k|\hat{H}'|\psi_j^{(0)}\rangle = E_j^{(1)}\langle\phi_k|\psi_j^{(0)}\rangle \tag{9}$$

- Rozepíšeme neznámé $|\psi_j^{(0)}\rangle$ do báze $\{|\phi_k\rangle\}$

$$|\psi_j^{(0)}\rangle = \sum a_{j,k}|\phi_k\rangle, \quad a_{j,k} = \langle\phi_k|\psi_j^{(0)}\rangle \tag{10}$$

Poruchová teorie pro degenerovanou vlastní hodnotu

- Dosazením rozvoje (10) do rovnice (9) dostaneme

$$\sum_{l=1}^{N} \langle \phi_k | \hat{H}' | \phi_l \rangle a_{j,l} = E_j^{(1)} a_{j,k}, \quad k = 1, \ldots N$$

- Lze přepsat v maticovém tvaru

$$\mathbb{H}' \psi_j^{(0)} = E_j^{(1)} \psi_j^{(0)}$$

- Matice operátoru poruchy zúženého na podprostor $E^{(0)}$ v bázi $\{|\phi_k\rangle\}$

$$\mathbb{H}'_{k,l} = \langle \phi_k | \hat{H}' | \phi_l \rangle$$

- $\psi_j^{(0)} = (a_{j,1}, \ldots, a_{j,N})^T$ - vektor $|\psi_j^{(0)}\rangle$ vyjádřený v bázi $\{|\phi_k\rangle\}$

Poruchová teorie pro degenerovanou vlastní hodnotu

Opravy 1. řádu degenerované vlastní hodnoty $E^{(0)}$ jsou rovny vlastním číslům matice operátoru poruchy zúženého na příslušný podprostor

Postup řešení

- Zvolíme si nějakou bázi $\{|\phi_k\rangle\}$ v podprostoru s energií $E^{(0)}$
- Určíme matici zúžení operátoru poruchy — $\mathbb{H}'_{k,l} = \langle\phi_k|\hat{H}'|\phi_l\rangle$
- Vlastní čísla matice $\mathbb{H}'$ — opravy 1. řádu $E_j^{(1)}$
- Vlastní vektory matice $\mathbb{H}'$ — koeficienty správných vlastních vektorů $\hat{H}_0$ vzhledem k poruše $\hat{H}'$

$$|\psi_j^{(0)}\rangle = \sum_{k=1}^{N} a_{j,k}|\phi_k\rangle$$

- Na volbě báze $\{|\phi_k\rangle\}$ nezávisí

Přehled

Lineární Starkův jev na vodíku

- Rozštěpení hladin vodíku vlivem homogenního elektrického pole
- Dipólový moment atomu vodíku — $\vec{d} = -e(\vec{x}_e - \vec{x}_p) = -e\vec{x}$
- Energie dipólu v elektrickém poli $\vec{E}$ — $U = -\vec{d} \cdot \vec{E}$
- Hamiltonián po odečtení pohybu těžiště

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + e\hat{\vec{X}} \cdot \vec{E}, \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{P}^2}{2M} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{r}$$

- Sférická symetrie $\hat{H}_0$ — zvolím osu z ve směru $\vec{E}$ — $\vec{E} = (0, 0, \varepsilon)$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon\hat{H}', \quad \hat{H}' = e\hat{X}_3 = er\cos\theta$$

- Intenzita elektrického pole — parametr poruchového rozvoje ε

Oprava 1. řádu základní hladiny $\hat{H}_0$

- Vlastní vektory $\hat{H}_0$

$$\hat{H}_0|N,l,m\rangle = E_N^{(0)}|N,l,m\rangle, \quad E_N^{(0)} = -\frac{R}{N^2}, \quad R \doteq 13.6\ \mathrm{eV}$$

- Základní stav $|1,0,0\rangle$ je nedegenerovaný

$$E_1^{(1)} = \langle 1,0,0|\hat{H}'|1,0,0\rangle = (\psi_{100}, \hat{H}'\psi_{100})$$

- Jeho vlnová funkce je sféricky symetrická

$$\psi_{100}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}, \quad a = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{Me^2}$$

- Energie základního stavu $\hat{H}_0$ se do 1. řádu nezmění

Opravy 1. řádu pro excitované hladiny $\hat{H}_0$

- Vlnové funkce vlastních stavů $\hat{H}_0$

$$\psi_{Nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{Nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

- Degenerace hladiny $E_N^{(0)}$ je $D_N = N^2$
- Matice zúžení operátoru poruchy $\hat{H}'$ — $N^2 \times N^2$ matice

$$\begin{aligned}
\mathbb{H}'_{(l,m),(l',m')} &= \langle N,l,m|\hat{H}'|N,l',m'\rangle \\
&= e\left(\int_0^\infty r^3\overline{R_{Nl}}(r)R_{Nl'}(r)dr\right)\times \\
&\quad \times \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta \overline{Y_{lm}} Y_{l'm'} \cos\theta d\theta\right)
\end{aligned}$$

Opravy 1. řádu pro excitované hladiny $\hat{H}_0$

- Integrál přes úhly lze vyjádřit obecně

$$\int d\theta d\varphi \ldots = \delta_{m,m'} \left(\delta_{l,l'+1} \sqrt{\frac{l^2 - m^2}{4l^2 - 1}} + \delta_{l+1,l'} \sqrt{\frac{l'^2 - m^2}{4l'^2 - 1}} \right)$$

- Nenulové maticové elementy jen pro $m = m'$ a $l = l' \pm 1$
- Radiální integrál je komplikované spočítat obecně
- Dále se omezíme na 1. excitovanou hladinu ($N = 2$)
- Nenulové maticové elementy operátoru poruchy v podprostoru

$$\langle 2, 1, 0 | \hat{H}' | 2, 0, 0 \rangle = \langle 2, 0, 0 | \hat{H}' | 2, 1, 0 \rangle$$

Maticové elementy poruchy pro $N = 2$

- Vlnové funkce relevantních stavů

$$\psi_{2,1,0}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6a_0^3}}\frac{r}{a_0}e^{-\frac{r}{2a_0}}Y_{1,0}(\theta,\varphi), \quad Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$\psi_{2,0,0}(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{2a_0^3}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}Y_{0,0}(\theta,\varphi), \quad Y_{0,0}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

- Integrál přes prostorové úhly

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \overline{Y_{10}}\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\cos\theta = \frac{1}{\sqrt{3}}(Y_{10}, Y_{10}) = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Maticové elementy poruchy pro $N = 2$

- Radiální integrál

$$
\begin{aligned}
e\int\limits_0^{\infty} r^3 R_{21}(r)R_{20}(r)dr &= \frac{e}{8a_0^4\sqrt{3}}\int\limits_0^{\infty} r^4\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{a_0}}dr = \frac{ea_0}{8\sqrt{3}}\left(2\Gamma(5)-\Gamma(6)\right) \\
&= -3\frac{ea_0}{8\sqrt{3}}4! = -3\sqrt{3}ea_0
\end{aligned}
$$

- Celkem jsou maticové elementy rovny

$$
\langle 2,1,0|\hat{H}'|2,0,0\rangle = \langle 2,0,0|\hat{H}'|2,1,0\rangle = -3ea_0
$$

Opravy 1. řádu pro $E_2^{(0)}$

- Matice $\hat{H}'$ v podprostoru $E_2^{(0)}$ (pořadí báze $|2,0,0\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,1\rangle, |2,1,-1\rangle$)

$$\mathbb{H}' = \begin{pmatrix} 0 & -3ea & 0 & 0 \\ -3ea & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

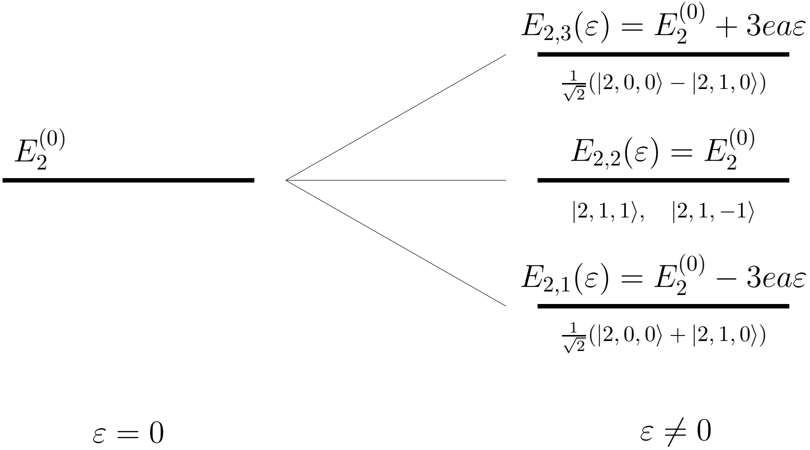
- Vlastní čísla matice — opravy 1. řádu energie $E_2^{(0)}$

$$E_{2,1}^{(1)} = -3ea, \quad E_{2,2}^{(0)} = 0, \quad E_{2,3}^{(1)} = 3ea$$

- Vlastní vektory — koeficienty správných vlastních vektorů $\hat{H}_0$

$$\psi_{2,1}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1,1,0,0)^T,\ \psi_{2,3}^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1,-1,0,0)^T,\ \psi_{2,2a}^{(0)} = (0,0,1,0)^T,\ \psi_{2,2b}^{(0)} = (0,0,0,1)^T$$

Lineární Starkův jev pro 1. excitovanou hladinu vodíku



Hladina $N = 2$ se rozštěpí na multiplet 3 hladin