欲得到不為 0 之解，則必須要**求各係數所形成之 f 階方形矩陣行列式為** 0，即

$$\boxed{\det\ (\hat{H}' - \varepsilon_1' \mathrm{I})\ = 0} \tag{9.61}$$

此處 $\hat{H}'$ 之**矩陣元** H'_{ij} 為

$$\boxed{H'_{ij} = \langle \varphi_n^i \,|\, \hat{H}' \,|\, \varphi_n^j \rangle\ , \quad i, j = 1, 2, \cdots, f} \tag{9.62}$$

行列式方程式(9.61)，又稱為**世俗方程式**（*secular equation*）。由它可解得**一級修正能量** ε_1'，再代入式(9.60)，便可得到 f 個代數方程式，而得知 f 個未知數 $\langle \varphi_n^i | 0 \rangle = a_i$，即可求得**零級固有狀態** $|0\rangle = \sum_{i=1}^{f} a_i \,|\, \varphi_n^i \rangle$ 之確定表示式。

所以，對應於一未受微擾前具退化性的狀態 E_n^0，欲計算在外加微擾下，修正過的**一級固有值與零級固有態**，其實就是將矩陣 $\hat{H}'$ 對角化。換言之，即在求於 V_n^0 空間中，$\hat{H}'$ 之固有值與固有向量。若 ε_{1m}'（m=1,2,... g）為 $\mathbf{det}(\hat{H}' - \varepsilon_1' \mathbf{I}) = \mathbf{0}$ 之相異根，則退化狀態將會分裂成 g 個次級狀態，並攜帶能量

$$\boxed{E_n = E_n^0 + \varepsilon_{1m}'\ , \qquad (m=1,2, \ldots g)} \tag{9.63}$$

例 9.2

一粒子侷限在二維方形位能井中，其邊界分別為 0 及 L，每一能階均為二度退化 (*doubly degenerate*)，並由波函數

$$\varphi_{np}(x,y) = \frac{2}{L}\sin(\frac{n\pi x}{L})\sin(\frac{p\pi y}{L}) \quad 或 \quad \varphi_{np}(x,y) = \frac{2}{L}\sin(\frac{p\pi y}{L})\sin(\frac{n\pi x}{L})$$

所描述，其對應之能量為

$$E_{np} = (n^2 + p^2)E = E_{np}$$

求在微擾 $H' = 10^{-3} E_1 \sin(\frac{\pi x}{L})$ 影響下，此能階將有何變化？

$$|\varphi_1^{(1)}\rangle=\sum_{m\neq n}\frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_1\rangle|^2}{E_m^{(0)}-E_n^{(0)}}|\varphi_m\rangle$$

於是 $$|\varphi_1^{(1)}\rangle=\sum_{m=2,3,4}\frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_1\rangle|^2}{E_m^{(0)}-E_1^{(0)}}|\varphi_m\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\0\end{pmatrix}$$

類似的方法可得知，$|\varphi_2^{(1)}\rangle$ 也是元素均為 0 的行矩陣，但 $|\varphi_3^{(1)}\rangle$ 與 $|\varphi_4^{(1)}\rangle$ 則不是

$$|\varphi_3^{(1)}\rangle=\sum_{m=1,2,4}\frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_3\rangle|^2}{E_m^{(0)}-E_3^{(0)}}|\varphi_m\rangle=\frac{\langle\varphi_4|\hat{H}'|\varphi_3\rangle}{E_4^{(0)}-E_3^{(0)}}|\varphi_4\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\-\lambda/2\end{pmatrix}$$

$$|\varphi_4^{(1)}\rangle=\sum_{m=1,2,3}\frac{|\langle\varphi_m|\hat{H}'|\varphi_4\rangle|^2}{E_m^{(0)}-E_4^{(0)}}|\varphi_m\rangle=\frac{\langle\varphi_3|\hat{H}'|\varphi_4\rangle}{E_3^{(0)}-E_4^{(0)}}|\varphi_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\\lambda/2\\0\end{pmatrix}$$

所以由 $|\psi_n\rangle=|\varphi_n\rangle+|\varphi_n^{(1)}\rangle$，得到一級修正後的波函數為

$$|\psi_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\ |\psi_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\ |\psi_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\\-\lambda/2\end{pmatrix},\ |\psi_4\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\\lambda/2\\1\end{pmatrix}$$

問題 9.10

一系統在未受到干擾的能量運算子，及加諸其上的能量微擾，分別為

$$\hat{H}_0=E\begin{pmatrix}15&0&0&0\\0&3&0&0\\0&0&3&0\\0&0&0&3\end{pmatrix},\ \hat{H}_1=\frac{E_0}{100}\begin{pmatrix}0&0&0&0\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\0&0&0&0\end{pmatrix}$$

(a) 求出未受干擾的能量運算子 $\hat{H}_0$ 之固有態以及總能量運算子 $\hat{H}=\hat{H}_0+\hat{H}'$ 的固有值。

(b) 求出 $\hat{H}$ 的一級微擾能量，與 (a) 之結果比較。

解 (a) 因 $\hat{H}_0$ 已是對角化矩陣，固有態即為自然基底

$$|\varphi_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_2\rangle=\begin{pmatrix}0\\1\\0\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_3\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\1\\0\end{pmatrix},\ |\varphi_4\rangle=\begin{pmatrix}0\\0\\0\\1\end{pmatrix}$$

未受微擾的能量值，有一非退化的 $E_1^{(0)}=15E_0$ 以及三重退化的 $E_2^{(0)}=E_3^{(0)}=E_4^{(0)}=3E_0$ 。

總能量 $\hat{H}$ 固有值，可由特徵方程式

$$\begin{vmatrix}15E_0-E & 0 & 0 & 0\\ 0 & 3E_0-E & \lambda E & 0\\ 0 & \lambda E & 3E_0-E & 0\\ 0 & 0 & 0 & 3E_0-E\end{vmatrix}=0$$

求得，此處 $\lambda=1/100$ ，故解得各解的能量的正確解為

$$E_1^{(0)}=15E_0\ ,\ E_2^{(0)}=3E_0\ ,\ E_3^{(0)}=(3-\lambda)E_0\ ,\ E_4^{(0)}=(3+\lambda)E_0$$

(b) 因為 $\hat{H}_0$ 的固有值中，有一非退化的 $15E_0$ ，以及三重退化的 $3E_0$ ，所以若要計算 $\hat{H}$ 的一級微擾能量，我們就必須同時處理非退化及退化的情況。先看非退化態，其能量為

$$\begin{aligned}E_1&=15E_0+\langle\varphi_1|\hat{H}'|\varphi_1\rangle\\&=15E_0+\frac{E_0}{100}(1\quad 0\quad 0\quad 0)\begin{pmatrix}0&0&0&0\\0&0&\lambda E_0&0\\0&\lambda E_0&0&0\\0&0&0&0\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1\\0\\0\\0\end{pmatrix}=15E_0\end{aligned}$$

此值與(a)中的正確固有能量相同。其次，若要找出能量為 $3E_0$ 之三重退化態，即是在其退化空間中，形成世俗方程式

$$\begin{vmatrix} 0-\lambda' & \lambda E_0 & 0 \\ \lambda E_0 & 0-\lambda' & 0 \\ 0 & 0 & 0-\lambda' \end{vmatrix} = 0$$

得 $-\lambda'^3 + \lambda^2 E_0^2 \lambda' = 0 = -\lambda'(\lambda'^2 - \lambda^2 E_0^2)$，或修正量為 $\lambda' = 0, -\lambda E_0$ 與 λE_0。換言之對 $H_0 = 3E_0$ 之一級能量修正為

$$E_2 = 3E_0 \ , \ E_3 = 3E_0 - \lambda E_0 = (3-\lambda)E_0 \ , \ E_4 = (3+\lambda)E_0$$

與(a)中之能量固有值完全相同。

問題 9.11

一位於基態的氫原子處於沿著 Z 方向的均勻電場中。此交互作用的能量為 $\hat{H}' = e\varepsilon\hat{z} = e\varepsilon\hat{r}\cos\theta$。

(a) 指出在此電場下的氫原子，其基態能量至一級修正項並無變化。

(b) 二級能量修正項之矩陣元 $\langle n\ell m|\hat{H}'|100\rangle = 0$ 若 $\ell \neq 1$。

解 (a) 基態之一級能量修正項為

$$\begin{aligned} E_1^{(1)} &= \langle 100|\hat{H}'|100\rangle = eE\langle 100|\hat{Z}|100\rangle \\ &= e\varepsilon \int\int d^3r\, d^3r' \ \langle 100|\mathbf{r}'\rangle\langle \mathbf{r}'|\ \hat{Z}\ |\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}|100\rangle \\ &= e\varepsilon \int d^3r \psi_{100}^*(r)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\, 2rY_1^0\psi_{100}(r) \\ &= e\varepsilon \int r^2 R_{10}^2(r)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\, 2rdr \int_\Omega Y_0^0(\theta,\varphi)\, Y_1^0(\theta,\varphi)\, Y_0^0(\theta,\varphi) d\Omega \end{aligned}$$

式中使用了 $\langle \mathbf{r}'|\hat{Z}|\mathbf{r}\rangle = z\ \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$, $z = r\cos\theta = \sqrt{\pi/3}\, 2rY_1^0$

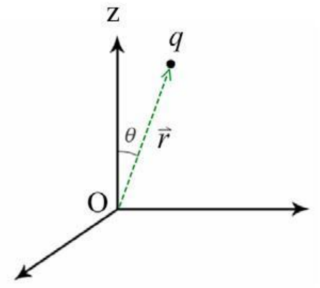
由式知，因 $\ell_1 + \ell_2 + \ell_3 = 0+1+0 = 1 \neq$ 偶數，對立體角積分為零，故一級能量修正項 $E_1^{(1)} = 0$。

(b) 基態二級能量修正項

$$E_1^{(2)} = \sum_{n\neq 1} \frac{|\langle n\ell m|\hat{H}'|100\rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_1^{(0)}}$$

其中矩陣元

（二）**史塔克效應**（The Stark effect）



將氫原子置於沿 z 軸方向的外加均勻電場中，會引起如何的能階分裂。在外加磁場下，**原子可視為一由電子繞核運轉所形成之磁偶極矩**；同理在外加電場下，原子可視為正負電荷對立分布之電偶極矩

$$\vec{p} = q\vec{d} = -q\vec{r} \tag{9.64}$$

此處 q 為氫原子核之質子或核外之電子的電量絕對值大小，$\vec{d} = -\vec{r}$ 為自電子(負電)指向原子核(正電)之位置向量。則此**電偶極矩在外加電場 $\vec{E}$ 下形成之位能**為

$$\Delta U = -\vec{p} \cdot \vec{E} = q\vec{r} \cdot \vec{E} = qEr\cos\theta = qEZ \tag{9.65}$$

若此交互作用遠小於氫原子能階，而可被視為微小干擾項，則

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = \frac{\hat{P}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + qE\hat{Z} \tag{9.66}$$

其中

$$\boxed{\hat{H}' = qE\hat{Z} = qE\cos\theta\,\hat{R}} \tag{9.67}$$

$\hat{H}_0$ 的每個固有能量均含 n^2 個退化狀態。對 $n = 2$ 而言含四個退化態，即

$$|n\ell m\rangle = |200\rangle、|211\rangle、|210\rangle、|21-1\rangle \tag{9.68}$$

欲求一級能量與零級狀態修正，由世俗方程式，令

$$\begin{vmatrix} \langle 200|\hat{H}'|200\rangle - E' & \langle 200|\hat{H}'|211\rangle & \langle 200|\hat{H}'|210\rangle & \langle 200|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 211|\hat{H}'|200\rangle & \langle 211|\hat{H}'|211\rangle - E' & \langle 211|\hat{H}'|210\rangle & \langle 211|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 210|\hat{H}'|200\rangle & \langle 210|\hat{H}'|211\rangle & \langle 210|\hat{H}'|210\rangle - E' & \langle 210|\hat{H}'|21-1\rangle \\ \langle 21-1|\hat{H}'|200\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|211\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|210\rangle & \langle 21-1|\hat{H}'|21-1\rangle - E' \end{vmatrix} = 0$$

其中 E' 即為欲尋找之一級能量修正值。在這些 16 個矩陣元之中，僅有兩個會有數值。因由 $|n\ell m\rangle$ 的正交性，不同的 m，積分結果將皆為 0，即利用

$$\int_\Omega Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta,\varphi)\,Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta,\varphi)\,Y_{\ell_3}^{m_3}(\theta,\varphi)\,d\Omega = 0$$

當 $m_1+m_2+m_3\neq 0$，或 $\ell_1+\ell_2+\ell_3\neq$ 偶數，

或 ℓ_1、ℓ_2、ℓ_3 不遵守三角不等式。 (9.69)

與使用

$$z = r\cos\theta = \sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2rY_1^0 \qquad \text{或} \qquad Y_1^0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta \tag{9.70}$$

故再用 $\hat{Z}\,|\mathbf{r}\rangle = z\,|\mathbf{r}\rangle$ 及 $\langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ 可得到

$$\begin{aligned}
&\langle 200|\hat{H}'|200\rangle = \langle 200|qE\hat{Z}|200\rangle \\
&= qE\iint d^3r\,d^3r'\ \langle 200|\mathbf{r}'\rangle\langle\mathbf{r}'|\ \hat{Z}\ |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|200\rangle \\
&= qE\int d^3r\,\Psi_{200}^*(r,\theta,\varphi)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,Y_1{}^0\,\Psi_{200}(r,\theta,\varphi) \\
&= qE\int_0^\infty r^2 R_{20}^2(r)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,dr\int Y_0^{0^*}(\theta,\varphi)Y_1^0(\theta,\varphi)Y_0^0(\theta,\varphi)\,d\Omega \\
&= 0 = \langle 21m'|\hat{H}'|21m\rangle
\end{aligned} \tag{9.71}$$

（其中 $m,m'=1,0,-1$，故共有 10 項皆為 0。

式中使用了 $\ell_1+\ell_2+\ell_3=1$ 或 $3\neq$ 偶數 及式(9.69)）

又

$$\begin{aligned}
&\langle 21\pm1|\hat{H}'|200\rangle = qE\int d^3r\,\Psi_{21\pm1}^*(r,\theta,\varphi)\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2r\,Y_1{}^0\,\Psi_{200}(r,\theta,\varphi) \\
&= qE\sqrt{\frac{\pi}{3}}\,2\int_0^\infty r^2 R_{21}(r)R_{20}(r)\,r\,dr\int_\Omega Y_1^{\pm1^*}(\Omega)Y_1^0(\Omega)Y_0^0(\Omega)\,d\Omega \\
&= 0 = \langle 200|\hat{H}'|21\pm1\rangle
\end{aligned} \tag{9.72}$$

（共 4 項為 0。式中利用 $m_1+m_2+m_3=\pm1\neq 0$ 及式(9.69)）