

氢原子斯塔克效应中久期方程的简化公式^{*}

张昌莘, 苏燕飞, 席伟

(茂名学院技术物理系, 广东 茂名 525000)

摘要: 根据简并态微扰理论和氢原子波函数的性质, 得到久期方程中微扰矩阵元的分布规律。导出了任意能级下氢原子斯塔克效应中久期方程的简化公式。并给出了氢原子 $n = 5$ 能级的一级斯塔克效应。

关键词: 氢原子; 斯塔克效应; 微扰理论; 久期方程; 能级

中图分类号: O413.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 05-0031-04

氢原子在外电场中要发生斯塔克效应。计算斯塔克效应中氢原子的能量, 主要是计算能量的修正值。文献 [1, 2] 应用简并态微扰理论, 通过求解久期方程, 给出了 $n = 2, 3$ 低能级的一级斯塔克效应能量修正值。但是在计算高激发态斯塔克能级时, 久期方程的解显得十分复杂。因此近年来有作者在寻求解氢原子 Stark 效应能级的简单方法^[3]。文献 [4] 得到了任意能级下氢原子 Stark 效应中的微扰矩阵元的简单计算公式。本文由简并态微扰理论和氢原子波函数的性质, 得到久期方程中微扰矩阵元的分布规律, 导出了任意能级下氢原子一级斯塔克效应中久期方程的简化公式, 由此而简化了任意能级下氢原子一级 Stark 效应能级的计算。并根据该公式计算了氢原子 $n = 5$ 能级的一级斯塔克能级。

1 氢原子一级斯塔克效应中久期方程的简化公式

设外电场均匀并沿 Z 轴方向, 微扰算符是

$$H' = e\mathcal{E}\cos\theta \quad (1)$$

现取零级近似波函数为

$$\Psi^0 = \sum_{i=1}^n C_i^{(0)} \phi_i \quad (2)$$

其中

$$\phi_i(r, \theta, \varphi) = \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3)$$

根据简并态微扰理论, 久期方程为

$$\sum_{i=1}^n (H'_{ji} - E'_1 \delta_{ji}) C_i^{(0)} = 0, \quad \delta_{ji} = \begin{cases} 0 & j \neq i \\ 1 & j = i \end{cases} \quad (4)$$

其中

$$H'_{ji} = \int \phi_j^* H' \phi_i d\tau = \int \Psi_{nlm}^* H' \Psi_{n'l'm'} d\tau \quad (5)$$

只有当两个态的角量子数满足 $l = l' \pm 1, m = m'$ 时, 微扰矩阵元 H'_{ji} 才不为零。又因为

$$\begin{aligned} H'_{ji} &= \int \Psi_j^* H' \phi_i d\tau = \\ &= \int \Psi_{n'lm'}^* e\mathcal{E}r \cos\theta \Psi_{nlm} d\tau = \\ &= \int \Psi_{n'(l+1)m}^* e\mathcal{E}r \cos\theta \Psi_{nlm} d\tau = H'_{ij} \end{aligned} \quad (6)$$

所以只须计算 $l = l' + 1$ 或 $l = l' - 1$ 的非零微扰矩阵元 H'_{ij} 。在这里取 $l = l' - 1$, 即 $l = l' + 1$ 。

根据氢原子波函数 $\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$ 及其性质^[1]

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m N_{lm} P_l^m(\cos\theta) \exp(im\varphi) \quad (7)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm} Y_{l,-m}^*(\theta, \varphi) \quad (8)$$

得:

$$\begin{aligned} \Psi_{n'l'm'}^* &= R_{n'l'}(r)Y_{l'm'}(\theta, \varphi) = \\ &= (-1)^m R_{n'l'}(r)Y_{l,-m}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m \Psi_{n'l,-m}^* \end{aligned} \quad (9)$$

在非零微扰矩阵元 H'_{ij} 中, m 与 $-m$ 对应的微扰矩阵元 $H'_{ij}(m), H'_{ij}(-m)$ 间的关系为

$$\begin{aligned} H'_{ij}(m) &= \int \Psi_{n'lm'}^* e\mathcal{E}r \cos\theta \Psi_{nlm} d\tau = \\ &= \int \Psi_{n'l,-m}^* e\mathcal{E}r \cos\theta \Psi_{n(l+1),-m}^* d\tau = \\ &= H'_{ji}(-m) = H'_{ij}(-m) \end{aligned} \quad (10)$$

根据 (6) 和 (10) 两式和久期方程行列式中 $m \neq m'$ 的矩阵元 H'_{ji} 都为零的条件, 久期方程变成 $(2n-1)$ 个对角的非零分块行列式和余下的零子行列式组成的 n^2 阶行列式

* 收稿日期: 2003-09-29

基金项目: 茂名学院自然科学基金资助项目 (203161)

作者简介: 张昌莘 (1956 年生), 男, 副教授; E-mail: zcx2923018@163.com

A_n

A_{n-1}

$A_{-(n-1)}$

$\cdots$

0

A_{-m}

$A_{-(n-m)}$

0

$\cdots$

A_2

A_{-2}

A_1

A_{-1}

$= 0$

(11)

上式中, 对角线上的 $A_{-1}, A_1, A_{-2}, A_2, \cdots, A_{-(n-m)}, A_{(n-m)}, \cdots, A_{-(n-1)}, A_{(n-1)}, A_n$ 均为非零分块行列式, 其中 A_{n-m} 和 $A_{-(n-m)}$ 是 $(n-m)$ 阶行列式. 其余的矩阵元都为零. 每个非零分块行列式都是从 $m \neq m'$ 开始划分, 每个非零分块行列式中的各矩阵元都在 $m = m'$ 内, 且每对应一个 m 值, 若有 i 个 $\phi_i = \Psi_{nm}$ 函数, 该分块行列式为 i 阶行列式. 分块行列式 A_{n-m} 是磁量子数为 m 时, 角量子数 l 分别取 $m, m+1, m+2, \cdots, (n-1)$ 所组成的 $(n-m)$ 阶行列的分块行列式.

在分块行列式 A_{n-m} 中, 零级波函数 Ψ^0 中的 $\phi_{i,m}$ 按下列方法构造

$$\begin{cases} \phi_{1,m} = \Psi_{mm} = R_{nm} Y_{mm} \\ \phi_{2,m} = \Psi_{n(m+1)m} = R_{n(m+1)} Y_{(m+1)m} \\ \cdots \\ \phi_{(n-m),m} = \Psi_{n(n-1)m} = R_{n(n-1)} Y_{(n-1)m} \end{cases}$$

$m = 0, 1, 2, \cdots, (n-1)$

(12)

由(12) 式组成 $(n-m)$ 阶分块行列式 A_{n-m} . 微扰矩阵元 $H'_{i(i+1)}$ 为

$$H'_{i(i+1)} = \int \phi_{i,m}^* H' \phi_{(i+1),m} d\tau = \int \Psi_{nm}^* H' \Psi_{n(i+1)m} d\tau$$

$i = 1, 2, \cdots, (n-m-1); l = i+m-1$

(13)

由 (10) 式 $H'_{ij}(m) = H'_{ij}(-m)$, 可知 $A_{n-m} = A_{-(n-m)}$. 所以氢原子一级斯塔克效应中久期方程式 (11) 简化为

$$A_{-1} A_1 A_{-2} A_2 \cdots A_{-(n-m)} A_{(n-m)} \cdots A_{-(n-1)} A_{(n-1)} A_n = 0$$

(14)

(14) 式是氢原子一级斯塔克效应中久期方程的简化公式. 根据 (12) 和 (13) 式求出 $A_{-1}, A_1, A_{-2}, A_2, \cdots, A_{-(n-m)}, A_{(n-m)}, \cdots, A_{-(n-1)}, A_{(n-1)}, A_n$ 各行列式中非对角线上的微扰矩阵元, 再由 (14) 式解出各分块行列式对应 E'_1 的根, 就可得到 n 态氢原子一级斯塔克效应能级修正值.

按照上述简化公式计算了氢原子 $n = 3$ 和 $n = 4$ 能级的一级斯塔克效应能级修正值, 其结果与文献[2, 4] 计算结果相同. 下面应用 (12)、(13) 和 (14) 式计算 $n = 5$ 的氢原子一级斯塔克效应的能级修正值.

2 $n = 5$ 能级的一级斯塔克效应

2.1 分块行列式 A_5

分块行列式 A_5 中各微扰矩阵元对应于 $m = 0$ 的波函数为

$$\begin{cases} \phi_{1,0} = R_{50} Y_{00} = -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \alpha^{3/2} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \cdot \left[-\frac{1}{2} + \rho - \frac{\rho^2}{2} + \frac{\rho^3}{12} - \frac{\rho^4}{240}\right] \\ \phi_{2,0} = R_{51} Y_{10} = -\frac{3}{2\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \cdot \rho \left[-\frac{1}{3} + \frac{\rho}{4} - \frac{\rho^2}{20} + \frac{\rho^3}{360}\right] \cos \theta \\ \phi_{3,0} = R_{52} Y_{20} = -\frac{\sqrt{35}}{80\sqrt{\pi}} \alpha^{3/2} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \cdot \rho^2 \left[-1 + \frac{\rho}{3} - \frac{\rho^2}{42}\right] (3\cos^2 \theta - 1) \\ \phi_{4,0} = R_{53} Y_{30} = -\frac{1}{240\sqrt{4\pi}} \alpha^{3/2} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \cdot \rho^3 \left[-1 + \frac{\rho}{8}\right] (20\cos^3 \theta - 12\cos \theta) \\ \phi_{5,0} = R_{54} Y_{40} = -\frac{1}{240 \times 128 \sqrt{7\pi}} \alpha^{3/2} \exp\left[-\frac{\rho}{2}\right] \cdot \rho^4 (35 \times 8 \cos^4 \theta - 240 \cos^2 \theta + 24) \end{cases}$$

(15)

上面各式中: $\alpha = \frac{2}{5a_0}, \rho = \alpha r$. A_5 中各微扰矩阵元为

$$\begin{cases} H'_{12} = H'_{21} = \int \phi_{1,0}^* H' \phi_{2,0} d\tau = -15\sqrt{2} e\epsilon a_0 \\ H'_{23} = H'_{32} = \int \phi_{2,0}^* H' \phi_{3,0} d\tau = -3\sqrt{35} e\epsilon a_0 \\ H'_{34} = H'_{43} = \int \phi_{3,0}^* H' \phi_{4,0} d\tau = -\frac{18\sqrt{35}}{7} e\epsilon a_0 \\ H'_{45} = H'_{54} = \int \phi_{4,0}^* H' \phi_{5,0} d\tau = -\frac{30\sqrt{7}}{7} e\epsilon a_0 \end{cases}$$

(16)

其它微扰矩阵元均为零. 由

$$A_5 = \begin{vmatrix} -E'_1 & H'_{12} & 0 & 0 & 0 \\ H'_{12} & -E'_1 & H'_{23} & 0 & 0 \\ 0 & H'_{23} & -E'_1 & H'_{34} & 0 \\ 0 & 0 & H'_{34} & -E'_1 & H'_{45} \\ 0 & 0 & 0 & H'_{45} & -E'_1 \end{vmatrix} = 0$$

(17)

解得:

$$E'_1 = 0, \pm 15e\epsilon a_0, \pm 30e\epsilon a_0$$

(18)

2.2 分块行列式 $A_4(A_{-4})$

分块行列式 $A_4(A_{-4})$ 中各微扰矩阵元对应于 $m = 1$ 的波函数为

$$\begin{cases} \phi_{1,1} = R_{51}Y_{11} = -\sqrt{3}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho\left(-\frac{1}{3} + \frac{\rho}{4} - \frac{\rho^2}{20} + \frac{\rho^3}{360}\right)\left(-\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp(i\varphi)\right) \\ \phi_{2,1} = R_{52}Y_{21} = \frac{\sqrt{15\times 7}}{20\sqrt{8\pi}}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho^2\left(-1 + \frac{\rho}{3} - \frac{\rho^2}{42}\right)\sin\theta\cos\theta\exp(i\varphi) \\ \phi_{3,1} = R_{53}Y_{31} = \frac{1}{80\sqrt{48\pi}}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho^3\left(-1 + \frac{\rho}{8}\right)(16\sin\theta - 20\sin^3\theta)\exp(i\varphi) \\ \phi_{4,1} = R_{54}Y_{41} = -\frac{3}{144\times 16\sqrt{7\times 80\pi}}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho^4(2\sin 2\theta + 7\sin 4\theta)\exp(i\varphi) \end{cases} \quad (19)$$

$A_4(A_{-4})$ 中的微扰矩阵元为

$$\begin{cases} H'_{12} = H'_{21} = \int \phi_{1,1}^* H' \phi_{2,1} d\tau = -\frac{3\sqrt{105}}{2}e\epsilon a_0 \\ H'_{23} = H'_{32} = \int \phi_{2,1}^* H' \phi_{3,1} d\tau = -\frac{12\sqrt{70}}{7}e\epsilon a_0 \\ H'_{34} = H'_{43} = \int \phi_{3,1}^* H' \phi_{4,1} d\tau = -\frac{15\sqrt{105}}{14}e\epsilon a_0 \end{cases} \quad (20)$$

其它微扰矩阵元为零。由

$$A_4 = A_{-4} = \begin{vmatrix} -E'_1 & H'_{12} & 0 & 0 \\ H'_{12} & -E'_1 & H'_{23} & 0 \\ 0 & H'_{23} & -E'_1 & H'_{34} \\ 0 & 0 & H'_{34} & -E'_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (21)$$

解得：

$$E'_1 = \pm \frac{15}{2}e\epsilon a_0 \text{ (二重根)}, \pm \frac{45}{2}e\epsilon a_0 \text{ (二重根)} \quad (22)$$

2.3 分块行列式 $A_3(A_{-3})$

分块行列式 $A_3(A_{-3})$ 各微扰矩阵元对应于 $m = 2$ 的波函数为

$$\begin{cases} \phi_{1,1} = R_{52}Y_{22} = -\frac{\sqrt{15\times 7}}{20\sqrt{32\pi}}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho^2\left(-1 + \frac{\rho}{3} - \frac{\rho^2}{42}\right)\sin^2\theta\exp(i2\varphi) \\ \phi_{2,2} = R_{53}Y_{32} = -\frac{5}{160\sqrt{30\pi}}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho^3\left(-1 + \frac{\rho}{8}\right)(4\cos\theta - 4\cos^3\theta)\exp(i2\varphi) \\ \phi_{3,2} = R_{54}Y_{42} = -\frac{5}{240\times 64\sqrt{70\pi}}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho^4(-8 + 64\cos^2\theta - 56\cos^4\theta)\exp(i2\varphi) \end{cases} \quad (23)$$

$A_3(A_{-3})$ 中的微扰矩阵元为

$$\begin{cases} H'_{12} = H'_{21} = \int \phi_{1,2}^* H' \phi_{2,2} d\tau = -\frac{30\sqrt{7}}{7}e\epsilon a_0 \\ H'_{23} = H'_{32} = \int \phi_{2,2}^* H' \phi_{3,2} d\tau = -\frac{15\sqrt{21}}{7}e\epsilon a_0 \end{cases} \quad (24)$$

其它微扰矩阵元为零。由：

$$A_3 = A_{-3} = \begin{vmatrix} -E'_1 & H'_{12} & 0 \\ H'_{12} & -E'_1 & H'_{23} \\ 0 & H'_{23} & -E'_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (25)$$

(25) 解得：

$$E'_1 = 0 \text{ (二重根)}, \pm 15e\epsilon a_0 \text{ (二重根)} \quad (26)$$

2.4 分块行列式 $A_2(A_{-2})$

分块行列式 $A_2(A_{-2})$ 各微扰矩阵元对应于 $m = 3$ 的波函数为

$$\begin{cases} \phi_{1,3} = R_{53}Y_{33} = -\frac{15}{240\times 12\sqrt{5\pi}}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho^3\left(-1 + \frac{\rho}{8}\right)(3\sin\theta - \sin 3\theta)\exp(i3\varphi) \\ \phi_{2,3} = R_{54}Y_{43} = -\frac{1}{12\times 64\sqrt{5\pi}}\alpha^{3/2}\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \cdot \\ \quad \rho^4(\sin\theta\cos\theta - \cos^3\theta\sin\theta + \cos\theta\sin^3\theta) \cdot \\ \quad \exp(i3\varphi) \end{cases} \quad (27)$$

$A_2(A_{-2})$ 中的微扰矩阵元为

$$H'_{12} = H'_{21} = \int \phi_{1,3}^* H' \phi_{2,3} d\tau = -\frac{15}{2}e\epsilon a_0 \quad (28)$$

其它微扰矩阵元为零。由

$$A_2 = A_{-2} = \begin{vmatrix} -E'_1 & H'_{12} \\ H'_{12} & -E'_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (29)$$

解得： $E'_1 = \frac{15}{2}e\epsilon a_0$ (二重根) (30)

2.5 分块行列式 $A_1(A_{-1})$

分块行列式 $A_1(A_{-1})$ 对应的微扰矩阵元为零。则

$$E'_1 = 0 \text{ (二重根)} \quad (31)$$

2.6 氢原子 $n=5$ 的一级斯塔克能级修正值 E'_1

由 2.1—2.5 得氢原子 $n=5$ 的一级斯塔克效应能级修正值为

$$E'_1 = (0, \pm \frac{15}{2}, \pm 15, \pm \frac{45}{2}, \pm 30)e\epsilon a_0 \quad (32)$$

氢原子 $n=5$ 能级的久期方程有 9 个不同的解，原来 25 度简并的能级在一级斯塔克效应中分裂为 9 个能级。分裂的各能级的间距为： $\Delta E = \frac{15}{2}e\epsilon a_0$ 。

而且随着量子数的 n 增加，分裂的能级间距越大，

斯塔克效应更加明显，也易于观测。

3 结 语

从氢原子 $n=5$ 的一级斯塔克效应能级计算可以看出，氢原子 $n=5$ 能级的久期方程是 25 阶行列式，共有 25^2 个微扰矩阵元。现应用氢原子一级斯塔克效应中久期方程的简化普遍公式，最多只需计算 4 个不大于 5 阶行列式和 10 个微扰矩阵元。其特点是不用考虑分块行列式以外的其它微扰矩阵元，只需计算每个分块行列式中非对角线上的 $\frac{1}{2}n(n-1)$ 个微扰矩阵元即可，再求对应的 n 个不大

于 n 阶分块行列式的解，即可得出各能量修正值和能级分裂个数。在计算高激发态的斯塔克能级分裂值时，这种方法显得十分简单。

参考文献:

[1] 曾谨言. 量子力学卷 I [M] . 第 3 版. 北京: 科学出版社, 2000.
[2] 钱伯初, 曾谨言. 量子力学习题精选与剖析[M] . 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1999.
[3] 黄时中, 张昌莘. 用有效哈密顿方法计算氢原子的斯塔克效应[J] . 大学物理, 1995, 14(2): 12.
[4] 郑立贤. 氢原子斯塔克效应中微扰矩阵元的普遍公式[J] . 大学物理, 2003, 22(1): 40- 42.

Simplified Formula of Secular Equation for Hydrogen Atom in Stark Effect

ZHANG Chang xin, SU Yan fei, XI Wei

(Department of Technical Physics, Maoming College, Maoming 525000, Guangdong, China)

Abstract: According to the perturbation theory, a distribution law of matrix element in secular equation is discovered in degenerate state and wave function property of the hydrogen atom. A simplified formula of secular equation for hydrogen atom in Stark effect is derived. In accordance with this simplified formula, the hydrogen atom's energy levels of first order Stark effect in $n=5$ state is calculated.

Key words: hydrogen atom; Stark effect; perturbation theory; secular equation; energy level

(上接第 30 页)

Fourier Transform Spectroscopy Using Light Emitting Diode as the Optical Source

ZHU Jian, LI Jun tao, LI Ming, WANG Zi xin, ZHOU Jian ying
(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies,
Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The interferogram of light transmission through Nd_2O_3 solution in HNO_3 was measured by Michelson interferometer with sub femtosecond time resolution. Light emitting diode (LED) was applied as a light source and the absorption spectrum of Nd_2O_3 solution was obtained by Fourier transforming the recorded interferogram. The feasibility of using LED for Fourier transform spectroscopy was demonstrated.

Key words: light emitting diode (LED); fourier transform; spectrometer; interference