4、水素原子における遷移

4-1 摂動論（定常状態）

水素原子では

2S, 2P 状態（励起状態）

↓

1P 状態（基底状態）に遷移

この時、光を放出する

この取扱いは 摂動論 による

- 摂動論 ： $H = H_0 + H'$ の系

［H' を小さい量として摂動展開する］

計算できる量は エネルギー

【仮定】 H_0 の固有値，固有関数は
すべてわかっているとする．

$$\begin{cases} H_0 u_n = E_n u_n & (n = 1, 2, \cdots \infty) \\ \langle u_n | u_m \rangle = \delta_{nm} \end{cases}$$

◉ 摂動論の戦略：

ψ を u_n で展開する

$$\boxed{\psi = \sum_{n=1}^{\infty} a_n u_n}$$

Schrödinger 方程式

$$(H_0 + H')\psi = E\psi$$ に代入する

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n (H_0 + H') u_n = E \sum_{n=1}^{\infty} a_n u_n$$

左から $\langle u_m |$ をかけて内積をとると

$$\boxed{a_m E_m + \sum_{n=1}^{\infty} H'_{mn} a_n = E a_m}$$ となる。

但し $H'_{mn} \equiv \langle u_m | H' | u_n \rangle$ と定義。

ここで

$$\begin{cases} a_n = a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \cdots \\ E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots \end{cases}$$

と展開する。

よって

$$(a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \cdots)E_m + \sum_{n=1}^{\infty}(a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \cdots)\lambda H'_{mn}$$
$$= (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots)(a_m^{(0)} + \lambda a_m^{(1)} + \cdots)$$

となる.

(注) 展開は H' の大きさによる

これから k-状態に対する

摂動エネルギーを計算する.

1. 0次の項：
$$\begin{cases} a_m^{(0)} = \delta_{mk} \\ E^{(0)} = E_k \quad \text{(摂動がない)} \end{cases}$$

2. 1次の摂動エネルギー $E^{(1)}$ ： $(m=k)$

$$a_k^{(1)}E_k + \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{a_n^{(0)}}_{\delta_{nk}} H'_{kn} = E^{(1)} \underbrace{a_k^{(0)}}_{\delta_{mk}} + \underbrace{E^{(0)}}_{E_k} a_k^{(1)}$$

$$\therefore \boxed{E^{(1)} = H'_{kk}}$$

3. 1次の摂動 : $a_m^{(1)}$ 但し $m \neq k$

$$a_m^{(1)} E_m + \sum_{n=1}^{\infty} \underbrace{a_n^{(0)}}_{\delta_{nk}} H'_{mn} = E^{(1)} \underbrace{a_m^{(0)}}_{=0} + \underbrace{E^{(0)}}_{=E_k} a_m^{(1)}$$

$$\therefore \quad \boxed{a_m^{(1)} = \frac{H'_{mk}}{E_k - E_m}}$$

4. 2次の摂動エネルギー : $E^{(2)}$

$m = k$ とすると

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(1)} H'_{kn} = E^{(2)} \underbrace{a_k^{(0)}}_{=1} = E^{(2)}$$

よって

$$E^{(2)} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(1)} H'_{kn} = \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq k}}^{\infty} \frac{H'_{kn} H'_{nk}}{E_k - E_n}$$

$$\boxed{E^{(2)} = \sum_{n \neq k} \frac{|H'_{kn}|^2}{E_k - E_n}}$$

これは基底状態においては
常に引力的 !!