

## Capitolo 23 | Effetto Stark<sup>1</sup>

Se un atomo viene sottoposto ad un campo elettrico esterno, i suoi livelli energetici cambiano. Questo fenomeno è detto **effetto Stark**. Supporremo che il campo elettrico sia sufficientemente debole, perché l'energia addizionale ad esso dovuta sia piccola rispetto alle distanze fra i livelli energetici vicini dell'atomo. Allora per calcolare gli spostamenti dei livelli un un campo elettrico, si può ricorrere alla **teoria delle perturbazioni**.

Ci proponiamo di calcolare, facendo uso della teoria delle perturbazioni, le correzioni al primo ordine da apportare ai livelli energetici dell'**atomo di idrogeno**.

Scegliendo la direzione ed il verso dell'asse  $z$  parallelo al campo elettrico  $\mathcal{E}$  possiamo scrivere l'hamiltoniano del sistema perturbato come

$$H = H_0 + V, \quad (23.1)$$

dove

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r}, \quad (23.2)$$

( $Z = 1$  per l'atomo di idrogeno) è l'hamiltoniano imperturbato e

$$V = +e\mathcal{E}z \quad (23.3)$$

è la perturbazione introdotta.

In assenza della perturbazione lo stato dell'elettrone nell'atomo di idrogeno è, negli stati stazionari, individuato da tre numeri quantici  $n, l, m$ . Indichiamo tali stati con  $|n, l, m\rangle$ . Consideriamo inizialmente la **correzione** da apportare **al livello energetico dello stato fondamentale**. Tale stato non è degenere e possiamo allora scrivere

$$E_{100}^{(1)} = V_{11} = \langle 100|V|100\rangle = +e\mathcal{E}\langle 100|z|100\rangle, \quad (23.4)$$

Questa correzione è nulla. Essa può essere infatti scritta in termini di un integrale della forma

$$E_{100}^{(1)} = e\mathcal{E} \int d^3r |\phi_{100}(\vec{r})|^2 z = 0, \quad (23.5)$$

---

<sup>1</sup>G16; S5.1,5.2

che è nullo in virtù della simmetria sferica della funzione d'onda nella stato fondamentale. **In prima approssimazione, allora, il campo elettrico non altera il livello energetico fondamentale.**

**La correzione** al livello energetico dello stato fondamentale **risulta non nulla al secondo ordine della teoria delle perturbazioni**. Questa correzione è espressa dalla sommatoria

$$E_{100}^{(2)} = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{k \neq (100)} \frac{|\langle k^{(0)} | z | 100 \rangle|^2}{E_{100}^{(0)} - E_k^{(0)}}, \quad (23.6)$$

estesa non solo agli stati legati  $|n, l, m\rangle$  (con  $n > 1$ ) ma anche agli stati del continuo con energia positiva dell'atomo di idrogeno.

La sommatoria che compare nell'espressione (23.6) può essere calcolata esattamente e si trova:

$$E_{100}^{(2)} = -\frac{9}{4} \mathcal{E}^2 \left( \frac{a_0}{z} \right)^3, \quad (23.7)$$

dove  $a_0$  è il raggio di Bohr. (Osserviamo che  $\int d^3r \mathcal{E}^2$  è un'energia, cosicché un'analisi dimensionale implica che comunque  $E_{100}^{(2)} \sim \mathcal{E}^2 (a_0/z)^3$ ).

Poiché lo spostamento del livello energetico fondamentale dell'atomo di idrogeno risulta proporzionale al quadrato del campo elettrico esterno, tale effetto viene indicato con il nome di **effetto Stark quadratico**.

Consideriamo ora l'**effetto del campo elettrico sugli stati corrispondenti al primo livello eccitato dell'atomo di idrogeno ( $n = 2$ )**.

In questo caso, come si sa, il livello energetico è **quattro volte degenerare**. I possibili valori dei numeri quantici sono:

$$\begin{array}{ccccc} & & & & m = 1 & \cdot \\ & & & \ddots & & \\ & & l = 1 & \cdots & m = 0 & \cdot \\ & \ddots & & \ddots & & \\ n = 2 & & & & m = -1 & \cdot \\ & \ddots & & & & \\ & & l = 0 & \cdots & m = 0 & \cdot \end{array}$$

Gli spostamenti del livello energetico sono allora determinati, in accordo con le formule della teoria delle perturbazioni nel caso degenerare, dagli autovalori

della matrice della perturbazione  $V$  nel sottospazio degli autostati imperturbati degeneri.

Ordiniamo gli elementi di questa matrice secondo il seguente schema:

$$V = \begin{pmatrix} 200 & 210 & 211 & 21-1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (23.8)$$

Osserviamo, innanzitutto, che **l'operatore  $V = e\mathcal{E}z$  è invariante per rotazioni attorno all'asse  $z$ , ossia la perturbazione commuta con l'operatore proiezione sull'asse  $z$  del momento angolare,  $L_z = xp_y - yp_x$ :**

$$[V, L_z] = 0. \quad (23.9)$$

Ne segue che **gli elementi della matrice  $V$  tra stati con diverso valore di  $m$  sono nulli**. Infatti

$$\begin{aligned} 0 &= \langle n, l, m | [V, L_z] | n, l', m' \rangle = \\ &= \langle n, l, m | (VL_z - L_zV) | n, l', m' \rangle = \\ &= (m - m') \langle n, l, m | V | n, l', m' \rangle \end{aligned} \quad (23.10)$$

da cui

$$\langle n, l, m | V | n, l', m' \rangle = 0 \quad \text{per } m \neq m'. \quad (23.11)$$

Nel sottospazio degli stati degeneri corrispondenti ad  $n = 2$  la matrice  $V$  ha allora la forma

$$V = \begin{pmatrix} 200 & 210 & 211 & 21-1 \\ \cdot & \cdot^* & 0 & 0 \\ \cdot^* & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot \end{pmatrix} \quad (23.12)$$

(gli elementi di matrice  $*$  hanno lo stesso  $m$ ). È semplice dimostrare, inoltre, che **la perturbazione  $V$  anticommuta con l'operatore di parità**. Utilizzando per gli operatori la loro espressione nella rappresentazione delle coordinate, si ha infatti:

$$PV\phi(\vec{r}) = e\mathcal{E}Pz\phi(\vec{r}) = -e\mathcal{E}z\phi(-\vec{r}) = -VP\phi(\vec{r}), \quad (23.13)$$

ossia:

$$\{P, V\} = 0. \quad (23.14)$$

Ne segue che **gli elementi di matrice della perturbazione tra stati con uguale parità sono nulli**. Considerando infatti due stati con parità  $p_1$  e  $p_2$  si ha:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle p_1 | \{P, V\} | p_2 \rangle = \langle p_1 | (PV + VP) | p_2 \rangle = \\ &= (p_1 + p_2) \langle p_1 | V | p_2 \rangle \end{aligned} \quad (23.15)$$

da cui

$$\langle p_1 | V | p_2 \rangle = 0 \quad \text{per } p_1 = p_2. \quad (23.16)$$

Discutiamo allora le **proprietà di simmetria degli autostati  $|n, l, m\rangle$  sotto operazione di parità**.

Cominciamo con l'osservare che l'operatore di parità  $P$  commuta con l'operatore momento angolare orbitale  $\vec{L}$ :

$$[P, \vec{L}] = 0. \quad (23.17)$$

Infatti  $\vec{L} = \vec{r} \wedge \vec{p}$  e sia  $\vec{r}$  sia  $\vec{p}$  sono dispari per parità. Così:

$$\begin{aligned} P\vec{L}\phi(\vec{r}) &= P(\vec{r} \wedge \vec{p})\phi(\vec{r}) = (-\vec{r}) \wedge (-\vec{p})\phi(-\vec{r}) = \\ &= (\vec{r} \wedge \vec{p})\phi(-\vec{r}) = \vec{L}P\phi(\vec{r}). \end{aligned} \quad (23.18)$$

Ne segue anche che l'operatore di parità commuta con il quadrato del momento angolare orbitale

$$[P, L^2] = 0. \quad (23.19)$$

Allora gli autostati di  $L^2$  ed  $L_z$  sono anche autostati dell'operatore di parità e si deve avere

$$P|l, m\rangle = \lambda_{l,m}|l, m\rangle. \quad (23.20)$$

Inoltre, in virtù della commutatività tra l'operatore di parità e gli operatori a scala  $L_{\pm}$ , gli stati con stesso valore di  $l$  e diverso valore di  $m$  devono avere stessa parità. Infatti

$$\begin{aligned} PL_-|l, m\rangle &= cP|l, m-1\rangle = c\lambda_{l,m-1}|l, m-1\rangle = \\ &= L_-P|l, m\rangle = L_- \lambda_{l,m}|l, m\rangle = c\lambda_{l,m}|l, m-1\rangle, \end{aligned} \quad (23.21)$$

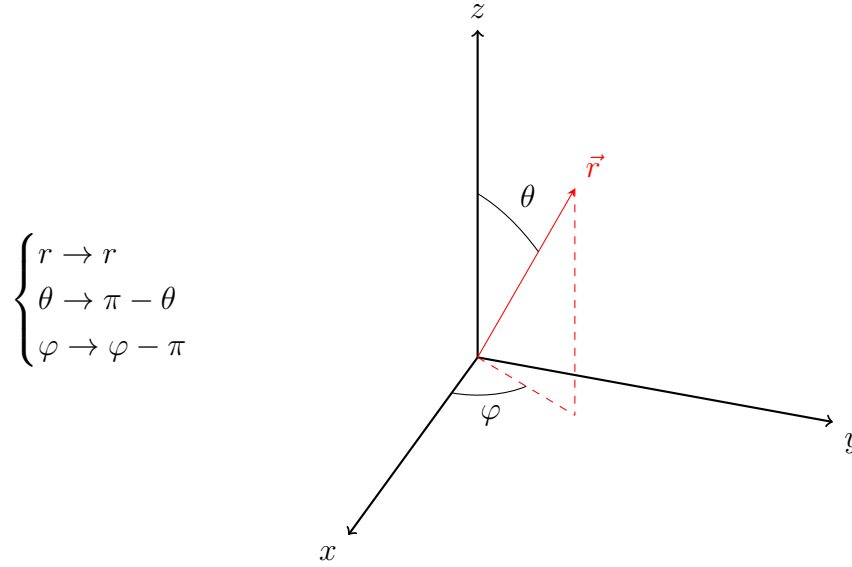
ossia

$$\lambda_{l,m} = \lambda_{l,m-1}, \quad (23.22)$$

e possiamo scrivere allora:

$$P|l, m\rangle = \lambda_l|l, m\rangle. \quad (23.23)$$

Per determinare la parità  $\lambda_l$  osserviamo che una trasformazione di parità in coordinate polari è realizzata dalla trasformazione



L'effetto di una trasformazione di parità è facilmente calcolabile sugli stati con  $m = l$ , giacché in questo caso le corrispondenti autofunzioni hanno una forma particolarmente semplice:

$$Y_{l,l}(\theta, \varphi) = A_l (\sin \theta)^l e^{il\varphi}. \quad (23.24)$$

Si ha allora:

$$\begin{aligned} PY_{l,l}(\theta, \varphi) &= A_l (\sin(\pi - \theta))^l e^{il(\varphi + \pi)} = \\ &= A_l (\sin \theta)^l e^{il\varphi} e^{i\pi l} = (-1)^l Y_{l,l}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (23.25)$$

da cui, in definitiva:

$$P|l, m\rangle = (-1)^l |l, m\rangle. \quad (23.26)$$

Ricordando che la relazione (23.16), siamo portati a concludere che **gli elementi di matrice della perturbazione  $V$  tra due stati per i quali  $l$  è sempre pari o sempre dispari sono nulli.**

Siamo dunque giunti, per la matrice  $V$ , alla seguente espressione:

$$V = \begin{pmatrix} 200 & 210 & 211 & 21-1 \\ 0 & \cdot & 0 & 0 \\ \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (23.27)$$

Poiché la matrice è hermitiana, ci resta solo da calcolare l'elemento

$$\begin{aligned} \langle 210|V|200\rangle &= \langle 200|V|210\rangle^* = \\ &= \int d\Omega r^2 dr \phi_{210}^*(\vec{r}) V \phi_{200}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (23.28)$$

dove le funzioni d'onda rilevanti sono date dalle espressioni

$$\begin{aligned}\phi_{210} &= R_{21}(r)Y_{10}(\theta, \varphi) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \left( \frac{r}{a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta,\end{aligned}\quad (23.29)$$

$$\begin{aligned}\phi_{200} &= R_{20}(r)Y_{00}(\theta, \varphi) = \\ &= 2 \left( \frac{1}{2a_0} \right)^{3/2} \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}\end{aligned}\quad (23.30)$$

(Per gli atomo idrogenoidi si deve sostituire  $a_0 \rightarrow \frac{a_0}{Z}$ ) Esprimiamo il potenziale  $V$  in coordinate sferiche

$$V = e\mathcal{E}z = e\mathcal{E}r \cos \theta \quad (23.31)$$

e calcoliamo l'integrale (23.28)

$$\begin{aligned}& \int r^2 dr d\Omega \, e\mathcal{E}r \cos \theta \cdot \frac{2}{\sqrt{3}} \left( \frac{1}{2a_0} \right)^3 \left( \frac{r}{a_0} \right) \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \\ & \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \sqrt{\frac{1}{4\pi}} = \\ &= e\mathcal{E} \cdot \frac{2}{3} \left( \frac{1}{2a_0} \right)^3 \int_0^\infty dr \, r^3 \left( \frac{r}{a_0} \right) \left( 1 - \frac{r}{2a_0} \right) e^{-\frac{r}{a_0}} \cdot \\ & \cdot \int d\Omega |Y_{10}(\theta, \varphi)|^2 = \\ &= e\mathcal{E} \cdot \frac{a_0}{12} \int_0^\infty ds \, s^4 \left( 1 - \frac{1}{2}s \right) e^{-s} = \\ &= \frac{1}{12} \cdot e\mathcal{E} \cdot a_0 \left( 4! - \frac{1}{2}5! \right) = \frac{1}{12} \cdot e\mathcal{E} \cdot a_0 (24 - 60),\end{aligned}\quad (23.32)$$

ossia

$$\langle 210|V|200 \rangle = \langle 200|V|210 \rangle^* = -3e\mathcal{E}a_0. \quad (23.33)$$

**La matrice della perturbazione  $V$  nel sottospazio degli autostati degeneri corrispondenti agli stati con  $n = 2$  ha dunque la forma:**

$$V = \begin{pmatrix} 200 & 210 & 211 & 21-1 \\ 0 & -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 \\ -3e\mathcal{E}a_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (23.34)$$

Gli autovalori di questa matrice rappresentano le correzioni, al primo ordine nella perturbazione, ai livelli energetici imperturbati corrispondenti agli stati con  $n = 2$ . Questi **autovalori** sono:

$$E^{(1)} = 0, \pm 3e\mathcal{E}a_0, \quad (23.35)$$

con l'autovalore nullo avente molteplicità di 2. (Si osservi come la sottomatrice  $2 \times 2$  da diagonalizzare è proporzionale alla matrice di Pauli  $\sigma_1$ ).

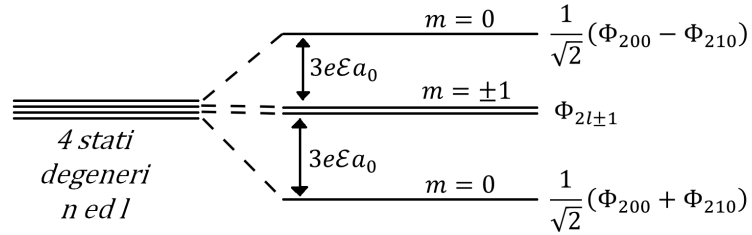
Gli **autostati** corrispondenti agli autovalori  $E^{(1)} = \pm 3e\mathcal{E}a_0$ , nel sottospazio di dimensione di interesse, sono dati da

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad e \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (23.36)$$

e corrispondono dunque alle combinazioni lineari

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{200} - \phi_{210}) & \quad (E^{(1)} = 3e\mathcal{E}a_0) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{200} + \phi_{210}) & \quad (E^{(1)} = -3e\mathcal{E}a_0) \end{aligned} \quad (23.37)$$

In conclusione, i livelli corrispondenti ad  $n = 2$  si separano, per effetto del campo elettrico, come indicato nello schema sottostante



Poiché lo spostamento dei livelli, in prima approssimazione, è proporzionale al campo elettrico esterno  $\mathcal{E}$ , si parla in questo caso di **effetto Stark lineare**. Osserviamo che, **in presenza del campo elettrico, gli autostati dell'hamiltoniana non sono più autostati di  $L^2$** . Ad esempio, nel sottospazio degli stati con  $n = 2$ , abbiamo ottenuto combinazioni lineari di stati corrispondenti ad  $l = 0$  ed  $l = 1$ . La ragione è che, in presenza del campo elettrico esterno, **il sistema non è più invariante per rotazioni arbitrarie, e l'hamiltoniana non commuta più con l'operatore momento angolare  $L^2$** . Tuttavia, **il sistema è ancora invariante per rotazione attorno all'asse  $z$ , che definisce la direzione del campo esterno. L'hamiltoniana perturbata commuta con la proiezione  $L_z$  del momento angolare orbitale e gli autostati di  $H$  sono simultaneamente autostati di  $L_z$** .