

Kapitola 7

Starkův jev na vodíku pro $N = 3$

Jako ilustraci využití symetrií a Wigner-Eckartova teorému si spočítáme Starkův jev na vodíku pro hladinu $N = 3$. Starkův jev popisuje rozštěpení hladin vodíku vlivem vnějšího elektrostatického pole. Díky sférické symetrii vodíku zvolíme elektrické pole ve směru osy z , tj. $\vec{E} = (0, 0, \mathcal{E})$. Energie vodíku v tomto poli (odpovídá energii dipólu) je

$$\hat{H}' = e\mathcal{E}\hat{X}_3, \quad (7.1)$$

kde $\hat{X}_3$ je třetí složka souřadnice relativního pohybu. Vliv elektrického pole započítáme poruchově, vzhledem k degeneraci hladin ($D_N = N^2$ bez započítání spinu elektronu) je nutné použít poruchovou teorii pro degenerované spektrum. Opravy 1. řádu jsou vlastní čísla matice operátoru poruchy (7.1) v podprostoru $N = 3$

$$\mathbb{H}'^{(N=3)} = \left(\langle 3, l', m' | \hat{H}' | 3, l, m \rangle \right),$$

kde $|N, l, m\rangle$ jsou společné vlastní vektory neporušeného hamiltoniánu $\hat{H}_0$, $\hat{L}^2$ a $\hat{L}_3$. Je to hermitovská matice 9×9 , tj. má 45 netriviálních maticových elementů. Díky symetriím a Wigner-Eckartovu teorému ale stačí spočítat jen 2, ostatní už budou jednoznačně určené.

Porucha je násobek 0-té složky ITO 1. řádu $\hat{X}^{(1)}$

$$\hat{H}' = e\mathcal{E}\hat{X}(1, 0).$$

Jeho maticové elementy jsme určili v příkladu 24, ze vztahu (6.20) dostaneme

$$\langle 3, l', m' | \hat{X}(1, 0) | 3, l, m \rangle = \sqrt{\frac{2l+1}{2l'+1}} (1, l, 0, 0 | l', 0) (1, l, 0, m | l', m') \langle 3, l' | r | 3, l \rangle. \quad (7.2)$$

Z výběrových pravidel plyne, že nenulové elementy mohou být jen pro $m' = m$ a $l' = l \pm 1$ (viz. (6.22)). Prostor s $N = 3$ můžeme tedy rozdělit na 4 podprostory generované vektory s různou hodnotou m :

1. $m = 0$: $|3, 0, 0\rangle, |3, 1, 0\rangle, |3, 2, 0\rangle$

2. $m = 1$: $|3, 1, 1\rangle, |3, 2, 1\rangle$
3. $m = -1$: $|3, 1, -1\rangle, |3, 2, -1\rangle$
4. $m = \pm 2$: $|3, 2, 2\rangle, |3, 2, -2\rangle$.

Podprostory jsou invariantní vůči operátoru poruchy, tj. jeho matice bude blokově diagonální. V posledním podprostoru jsou maticové elementy nulové.

Zbývá určit dva maticové elementy radiální části - $\langle 3, 0|r|3, 1\rangle$ a $\langle 3, 1|r|3, 2\rangle$. Radiální část vlnové funkce $R_{Nl}(r)$ pro elektron v atomu vodíku je rovna

$$R_{Nl}(r) = \frac{2}{N^2} \left(\frac{(N-l-1)!}{a_0^3(N+l)!} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2r}{Na_0} \right)^l e^{-\frac{r}{Na_0}} L_{N-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{Na_0} \right), \quad (7.3)$$

kde $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ je Bohrov poloměr a $L_n^\beta(z)$ je zobecněný Laguerrov polynom. Explicitní tvar funkcí pro $N = 3$ a $l = 0, 1, 2$ je potom

$$\begin{aligned} R_{30}(r) &= \frac{2}{3\sqrt{3}a_0^3} e^{-\frac{r}{3a_0}} \left(1 - \frac{2r}{3a_0} + \frac{2r^2}{27a_0^2} \right), \\ R_{31}(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{3}a_0^3} e^{-\frac{r}{3a_0}} \left(\frac{2r}{a_0} - \frac{r^2}{3a_0^2} \right), \\ R_{32}(r) &= \frac{2\sqrt{2}}{81\sqrt{15}a_0^3} e^{-\frac{r}{3a_0}} \frac{r^2}{a_0^2}. \end{aligned}$$

Maticové elementy (6.21) lze rozložit na součet integrálů tvaru

$$f(n) = \int_0^\infty e^{-\frac{2r}{3a_0}} \left(\frac{r}{a_0} \right)^n dr = \left(\frac{3}{2} \right)^{n+1} a_0 \Gamma(n+1) = \left(\frac{3}{2} \right)^{n+1} n! a_0.$$

V našem případě nalezneme

$$\begin{aligned} \langle 3, 1|r|3, 2\rangle &= \frac{16}{6561\sqrt{5}} f(6) - \frac{8}{19683\sqrt{5}} f(7) = -\frac{9\sqrt{5}}{2} a_0, \\ \langle 3, 0|r|3, 1\rangle &= \frac{8\sqrt{2}}{243} f(4) - \frac{20\sqrt{2}}{729} f(5) + \frac{40\sqrt{2}}{6561} f(6) - \frac{8\sqrt{2}}{19683} f(7) = -9\sqrt{2} a_0. \end{aligned}$$

Relevantní CG koeficienty určíme podle tabulek z přílohy A

$$(1, 1, 0, 0|0, 0) = -\frac{1}{\sqrt{3}}, \quad (1, 2, 0, m|1, m) = -\sqrt{\frac{4-m^2}{10}}.$$

Dosazením do vztahu (7.2) dostaneme

$$\begin{aligned} \langle 3, 0, 0|\hat{X}(1, 0)|3, 1, 0\rangle &= -3\sqrt{6}a_0, \\ \langle 3, 1, m|\hat{X}(1, 0)|3, 2, m\rangle &= -\frac{3\sqrt{3}}{2}\sqrt{4-m^2}a_0 = \begin{cases} -\frac{9}{2}a_0, & m = \pm 1 \\ -3\sqrt{3}a_0, & m = 0 \end{cases}. \end{aligned}$$

Tím máme určené všechny maticové elementy operátoru poruchy. Jeho matice je pak rovna (pořadí bazických vektorů bereme viz. výše)

$$\mathbb{H}^{(N=3)} = -3ea_0\mathcal{E} \left(\begin{array}{ccc|cc|cc|cc} 0 & \sqrt{6} & 0 & & & & & & & \\ \sqrt{6} & 0 & \sqrt{3} & & & & & & & \\ 0 & \sqrt{3} & 0 & & & & & & & \\ \hline & & & 0 & 3/2 & & & & & \\ & & & 3/2 & 0 & & & & & \\ \hline & & & & & 0 & 3/2 & & & \\ & & & & & 3/2 & 0 & & & \\ \hline & & & & & & & 0 & 0 & \\ & & & & & & & 0 & 0 & \end{array} \right). \quad (7.4)$$

Opravy energie $E_3 = -\frac{R}{9} \approx -1.5\text{eV}$ v 1. řádu poruchového rozvoje jsou vlastní čísla této matice, příslušné vlastní vektory pak určují koeficienty rozvoje správných vlastních vektorů neporušeného hamiltoniánu $\hat{H}_0$ vzhledem k $\hat{H}'$ do báze $\{|3, l, m\rangle\}$. Vlastní čísla matice (7.4) jsou $\pm 9ea_0\mathcal{E}$ (násobnost 1), $\pm \frac{9}{2}ea_0\mathcal{E}$ (násobnost 2) a 0 (násobnost 3). Druhá excitovaná hladina vodíku se tedy vlivem homogenního elektrického pole rozdělí na multiplet pěti hladin vzdálených o $\frac{9}{2}ea_0\mathcal{E}$.

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 7.1.

Oprava 1. řádu	Násobnost	Správné vlastní vektory $\hat{H}_0$
$9ea_0\mathcal{E}$	1	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2} 3, 0, 0\rangle + \sqrt{3} 3, 1, 0\rangle + 3, 2, 0\rangle)$
$\frac{9}{2}ea_0\mathcal{E}$	2	$\frac{1}{\sqrt{2}} (3, 1, \pm 1\rangle + 3, 2, \pm 1\rangle)$
0	3	$ 3, 2, 2\rangle, 3, 2, -2\rangle, \frac{1}{\sqrt{3}} (3, 0, 0\rangle - \sqrt{2} 3, 1, 0\rangle)$
$-\frac{9}{2}ea_0\mathcal{E}$	2	$\frac{1}{\sqrt{2}} (3, 1, \pm 1\rangle - 3, 2, \pm 1\rangle)$
$-9ea_0\mathcal{E}$	1	$\frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{2} 3, 0, 0\rangle - \sqrt{3} 3, 1, 0\rangle + 3, 2, 0\rangle)$

Tabulka 7.1: Shrnutí výsledků Starkova jevu na vodíku pro hladinu $N = 3$ v 1. řádu poruchové teorie. Opravy prvního řádu jsou vlastní čísla matice (7.4)