CAPITOLO 7

L'effetto Stark

Come primo esempio di applicazione della teoria sviluppata fin qui, studiamo l'effetto Stark sull'atomo d'idrogeno, trascurando spin e struttura fina. Abbiamo allora, come già ricordato, degenerazione sul numero quantico l; così il livello $n = 2$ è quattro volte degenere, sebbene il corrispondente sottospazio non sia minimo rispetto a SO(3). Applicando un campo elettrico l'invarianza si riduce a SO(2), come per l'effetto Zeeman; dovremmo quindi aspettarci completa risoluzione della degenerazione, e invece i due stati con $m = \pm 1$ restano ancora degeneri. Lo stesso fenomeno si presenta per tutti i livelli: stati con valori opposti di m rimangono sempre degeneri.

La regolarità è troppo generale per poter pensare a una degenerazione accidentale: qual'è dunque la spiegazione? Perché c'è differenza tra l'effetto di un campo magnetico e quello di un campo elettrico?

Si noti che siamo in cerca di una spiegazione che faccia intervenire esclusivamente considerazioni di simmetria; altrimenti sarebbe troppo facile rispondere che un campo elettrico è diverso da un campo magnetico (infatti la hamiltoniana di perturbazione è differente nei due casi) e non c'è ragione per aspettarsi effetti uguali.

Finché ci limitiamo alle sole simmetrie di rotazione la nostra domanda non può avere risposta, perché entrambi i campi si trasformano allo stesso modo per rotazioni, e hanno perciò la stessa simmetria. Ma se facciamo intervenire le riflessioni il discorso è diverso.

Prendiamo l'asse z nella direzione del campo, come di solito. In presenza di campo magnetico esiste invarianza, oltre che per le rotazioni attorno a z, anche per riflessione rispetto al piano (x, y) (si ricordi che $\vec{B}$ è un vettore assiale). Il gruppo SO(2), ovvero C_∞ nella notazione di Schönflies, si amplia a $\mathrm{C}_\infty^{\mathrm{h}}$, consistente di tutte le matrici della forma

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix}$$

Come si vede confrontando con la (5–1), abbiamo aggiunto la possibilità d'invertire la coordinata z. Vedremo in seguito che il gruppo $\mathrm{C}_\infty^{\mathrm{h}}$ è il *prodotto diretto* di due gruppi, il che facilita in generale la ricerca delle r.i.; ma a noi basta osservare che il gruppo resta commutativo, per cui non dobbiamo aspettarci degenerazione.

Passiamo all'effetto Stark. Qui l'invarianza per riflessioni esiste ancora, ma rispetto a piani diversi: tutti quelli passanti per l'asse z. Il gruppo si chiama $\mathrm{C}_\infty^\mathrm{v}$, e consiste delle seguenti matrici:

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & -\cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7–1}$$

Quelle di sinistra sono le consuete rotazioni, mentre quelle di destra sono le riflessioni che abbiamo detto (verificare!).

La novità è che le matrici di destra non commutano né tra loro né con quelle di sinistra: la spiegazione geometrica è che una rotazione "vista nello specchio" è una rotazione in verso opposto. Dunque $\mathrm{C}_\infty^\mathrm{v}$ non è commutativo, e dobbiamo aspettarci r.i. non unidimensionali: infatti una è data già dal blocco 2×2 visibile nelle (7–1):

$$\begin{pmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha \\ \sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ \sin\alpha & -\cos\alpha \end{pmatrix} \tag{7–2}$$

Dimostriamolo: le (7–1) danno la r. fondamentale del gruppo, fedele per definizione. Se la (7–2) fosse ulteriormente riducibile si decomporrebbe in due r. unidimensionali, il che vorrebbe dire che si potrebbero diagonalizzare tutte le matrici (7–1) con una stessa trasformazione unitaria. Ma allora il gruppo sarebbe commutativo. ∎

Quello che possiamo fare con una trasformazione unitaria (complessa) è diagonalizzare le matrici di sinistra, ma quelle di destra non si diagonalizzano, e nell'insieme si trova

$$\begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad \begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} & 0 \\ e^{-i\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7–3}$$

(verificare!). Si vede che effettivamente gli stati con $m = \pm 1$ appartengono allo stesso s.i. minimo; e ciò accade in generale, perché una riflessione rispetto a un piano verticale cambia segno a L_z.

Da questo esempio troviamo anche la conferma del teorema 3 del cap. prec. Infatti lo stato $2s$ è invariante, ossia costituisce da solo una r.i. unidimensionale del gruppo; lo stesso accade, come mostrano le (7–3), per lo stato $2p_z$ ($m = 0$). Però le due r.i. sono equivalenti, e perciò la perturbazione dovuta al campo elettrico può avere (e in effetti ha) elementi di matrice tra i due stati. Diagonalizzando la perturbazione nel s.s. generato dagli stati citati, si ottengono due distinti autovalori e perciò due autostati non degeneri.

Concludiamo la discussione di questo esempio osservando che la perturbazione ha elementi di matrice anche fra stati come $2s$ e $3p$, $4p$, ecc., nonché infiniti altri. È solo nella teoria perturbativa al primo ordine che questi elementi di matrice possono essere trascurati.

Il campo cristallino

Un altro esempio importante di rottura di simmetria è quello di un atomo in un cristallo. Mentre la hamiltoniana dell'atomo isolato è invariante per SO(3), la presenza degli atomi circostanti riduce la simmetria a quella del cristallo; per esempio al gruppo O nel caso cubico (come al solito, trascuriamo le riflessioni). Dobbiamo dunque aspettarci che un livello degenere per l'atomo isolato si divida in due o più, e siamo interessati a calcolare lo spostamento dei sottolivelli.

Facciamo un esempio, il più semplice possibile, anche se poco realistico: consideriamo un atomo con un solo elettrone ottico, trascurando lo spin, e supponiamo che la perturbazione dovuta al cristallo cubico abbia la forma:

$$V(x,y,z) = k\,(x^4 + y^4 + z^4). \tag{7–4}$$

Nota: A rigore la (7–4) non può essere corretta, perché la perturbazione elettrostatica dovuta a cariche esterne dev'essere una funzione armonica. Si verifica però senza difficoltà che per trasformare il potenziale (7–4) in una funzione armonica basta aggiungergli un termine in r^4, che è invariante per SO(3) e quindi non ha effetto sulla degenerazione dei livelli dell'atomo imperturbato.

Abbiamo già visto al Cap. 5 che la r. fondamentale di SO(3) resta irriducibile anche per O; tale r. (di dimensione 3) corrisponde a $l = 1$. Invece la r. formata dai tensori simmetrici a traccia nulla (di dimensione 5) si riduce in due, di dimensioni 2 e 3. È noto che tale r. corrisponde a $l = 2$, ma ci riuscirà utile, per il seguito del ragionamento, rivedere brevemente questo risultato.

Gli stati con $l = 2$, in numero di 5 indipendenti ($m = 2, \ldots, -2$) hanno funzioni d'onda del tipo

$$\psi_m(x,y,z) = f(r)\,Y_2^m(\theta,\varphi)$$

dove le Y sono le armoniche sferiche, le cui espressioni esplicite sono:

$$\begin{aligned}
Y_2^0 &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,(3\cos^2\theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\,\frac{3z^2 - r^2}{r^2}\\
Y_2^{\pm 1} &= \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\,\sin\theta\,\cos\theta\,e^{\pm i\varphi} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\,\frac{(x \pm iy)\,z}{r^2}\\
Y_2^{\pm 2} &= \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\sin^2\theta\,e^{\pm 2i\varphi} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\,\frac{(x \pm iy)^2}{r^2}.
\end{aligned} \tag{7–5}$$

In luogo delle (7–5) conviene usare combinazioni lineari reali, che portano a funzioni d'onda della forma seguente:

$$\begin{aligned}
\psi_a &= \frac{1}{2\sqrt{3}}\,(3z^2 - r^2)\,g(r) \\
\psi_b &= \tfrac{1}{2}(x^2 - y^2)\,g(r) \\
\psi_c &= xy\,g(r) \\
\psi_d &= xz\,g(r) \\
\psi_e &= yz\,g(r).
\end{aligned} \tag{7–6}$$

(i coefficienti numerici sono stati presi in modo che tutte le ψ risultino normalizzate con la stessa scelta della funzione radiale g).

Dalle (7–6) è immediatamente evidente che si tratta delle 5 componenti indipendenti di un tensore simmetrico a traccia nulla costruito con le coordinate x, y, z, come asserito. Si vede inoltre (Cap. 5) che le prime due sono la base di una r.i. di dimensione 2 di O, e le altre 3 di un'altra r.i., ovviamente di dimensione 3 (quindi non equivalente alla prima).

Dai teoremi del cap. prec. sappiamo dunque che la perturbazione V sarà diagonale a blocchi:

$$\begin{gathered}
\langle a|V|a\rangle = \langle b|V|b\rangle = A \\
\langle c|V|c\rangle = \langle d|V|d\rangle = \langle e|V|e\rangle = C
\end{gathered}$$

mentre tutti gli altri elementi di matrice sono nulli. Dobbiamo dunque calcolare soltanto due elementi di matrice: A e C.

Possiamo semplificare ancora il calcolo osservando che la somma dei quadrati delle ψ dipende solo da r:

$$\sum |\psi_i|^2 = \tfrac{1}{3} r^4 g^2(r). \tag{7–7}$$

Esercizio: Dare la ragione generale per cui la somma (7–7) può dipendere solo da r.

Di conseguenza

$$\begin{aligned}
2A + 3C &= \sum \int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega\, V(x,y,z)\,|\psi_i|^2 = \tfrac{1}{3}\int_0^\infty r^6 g^2(r)\,dr \int d\Omega\, V(x,y,z) \\
&= k \int_0^\infty r^6 g^2(r)\,dr \int d\Omega\, z^4 = \frac{4\pi}{5}\,k \int_0^\infty r^{10} g^2(r)\,dr.
\end{aligned} \tag{7–8}$$

Possiamo poi calcolare C come segue:

$$
\begin{aligned}
C &= \tfrac{1}{3}\left(\langle c|V|c\rangle + \langle d|V|d\rangle + \langle e|V|e\rangle\right) \\
&= \tfrac{1}{3}\int_0^\infty r^2 g^2(r)\,dr \int d\Omega\,(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2)\,V(x,y,z) \\
&= k\int_0^\infty r^2 g^2(r)\,dr \int d\Omega\,(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2)\,z^4 \\
&= k\int_0^\infty r^2 g^2(r)\,dr \int d\Omega\,(x^2y^2 + r^2z^2 - z^4)\,z^4 \\
&= k\int_0^\infty r^{10} g^2(r)\,dr \int_{-1}^{1} du\,\left(\frac{\pi}{4}\,(1-u^2)^2 + 2\pi\,(u^2-u^4)\right) u^4 \\
&= \frac{\pi}{4}\,k\int_0^\infty r^{10} g^2(r)\,dr \int_{-1}^{1} u^4\,(1 + 6u^2 - 7u^4)\,du \\
&= \frac{44\,\pi}{315}\,k\int_0^\infty r^{10} g^2(r)\,dr
\end{aligned}
\tag{7–9}
$$

È opportuno commentare i passaggi che portano alla (7–9). La ragione per prendere per C non il singolo elemento di matrice, ma la media dei tre uguali, è che così si ottiene un'espressione simmetrica (v. seconda riga) che nella terza riga si semplifica prendendo un solo termine di V, visto che gli altri due termini danno lo stesso contributo. Il vantaggio è che l'integrale che resta è sensibilmente più semplice di quello che si otterebbe per la via più diretta.

Infine, combinando (7–8) e (7–9):

$$
A = \frac{4\,\pi}{21}\,k\int_0^\infty r^{10} g^2(r)\,dr
$$

che risolve completamente il problema.