

## 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 degenero, 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  $C_\infty$  nella notazione di Schönflies, si amplia a  $C_\infty^h$ , 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  $C_\infty^h$  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  $C_\infty^v$ , e consiste delle seguenti matrici:

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & -\cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7-1)$$

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  $C_\infty^v$  non è commutativo, e dobbiamo aspettarci r.i. non unidimensionali: infatti una è data già dal blocco  $2 \times 2$  visibile nelle (7-1):

$$\begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ \sin \alpha & -\cos \alpha \end{pmatrix} \quad (7-2)$$

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

$$\begin{pmatrix} e^{i\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 & e^{i\alpha} & 0 \\ e^{-i\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7-3)$$

(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 degeneri 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:

$$V(x, y, z) = k(x^4 + y^4 + z^4). \quad (7-4)$$

*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 ( $m = 2, \dots, -2$ ) 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:

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

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

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

(i coefficienti numerici sono stati presi in modo che tutte le  $\psi$  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:

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

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  $\psi$  dipende solo da  $r$ :

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

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

Di conseguenza

$$\begin{aligned}
 2A + 3C &= \sum_0^\infty \int r^2 dr \int d\Omega V(x, y, z) |\psi_i|^2 = \frac{1}{3} \int_0^\infty r^6 g^2(r) dr \int d\Omega V(x, y, z) \\
 &= k \int_0^\infty r^6 g^2(r) dr \int d\Omega z^4 = \frac{4\pi}{5} k \int_0^\infty r^{10} g^2(r) dr.
 \end{aligned}
 \tag{7-8}$$

Possiamo poi calcolare  $C$  come segue:

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

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 otterrebbe 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.