Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu i zjawisko Starka

Wykłady 19-20

Karol Kołodziej

Instytut Fizyki
Uniwersytet Śląski, Katowice
http://kk.us.edu.pl

Zjawisko Zeemana polega na rozszczepieniu poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym.

Dla prostoty rozważymy zmianę pierwszego rzędu w natężeniu pola magnetycznego $\vec{B}$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Zjawisko Zeemana polega na rozszczepieniu poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym.

Dla prostoty rozważymy zmianę pierwszego rzędu w natężeniu pola magnetycznego $\vec{B}$ i zaniedbamy oddziaływanie wewnętrznego momentu magnetycznego elektronu - związanego ze spinem elektronu - z zewnętrznym polem magnetycznym, które jest tego samego rzędu co efekt, który obliczymy.

Zjawisko Zeemana polega na rozszczepieniu poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym.

Dla prostoty rozważymy zmianę pierwszego rzędu w natężeniu pola magnetycznego $\vec{B}$ i zaniedbamy oddziaływanie wewnętrznego momentu magnetycznego elektronu - związanego ze spinem elektronu - z zewnętrznym polem magnetycznym, które jest tego samego rzędu co efekt, który obliczymy.

Przypomnijmy, że hamiltonian cząstki naładowanej o ładunku q znajdującej się w zewnętrznym polu elektromagnetycznym o potencjale skalarnym ϕ i potencjale wektorowym $\vec{A}$ ma postać

$$H = \frac{\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2}{2m} + q\phi.$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Zjawisko Zeemana polega na rozszczepieniu poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym.

Dla prostoty rozważymy zmianę pierwszego rzędu w natężeniu pola magnetycznego $\vec{B}$ i zaniedbamy oddziaływanie wewnętrznego momentu magnetycznego elektronu - związanego ze spinem elektronu - z zewnętrznym polem magnetycznym, które jest tego samego rzędu co efekt, który obliczymy.

Przypomnijmy, że hamiltonian cząstki naładowanej o ładunku q znajdującej się w zewnętrznym polu elektromagnetycznym o potencjale skalarnym ϕ i potencjale wektorowym $\vec{A}$ ma postać

$$H = \frac{\left(\vec{p} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2}{2m} + q\phi.$$

Natężenie pola elektrycznego $\vec{E}$ i indukcja magnetyczna $\vec{B}$ wiążą się z potencjałami wzorami

$$\vec{E}(\vec{r},t) = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r},t) - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}(\vec{r},t)}{\partial t}, \quad \vec{B}(\vec{r},t) = \vec{\nabla}\times\vec{A}(\vec{r},t).$$

Użyliśmy tutaj tzw. zracjonalizowanego układu CGS, albo inaczej układu Lorentza-Heviside'a.

Ponieważ indukcja $\vec{B}$ jest stała, to

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \vec{A}(\vec{r}),$$

Natężenie pola elektrycznego $\vec{E}$ i indukcja magnetyczna $\vec{B}$ wiążą się z potencjałami wzorami

$$\vec{E}\left(\vec{r},t\right) = -\vec{\nabla}\phi\left(\vec{r},t\right) - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}, \quad \vec{B}\left(\vec{r},t\right) = \vec{\nabla}\times\vec{A}\left(\vec{r},t\right).$$

Użyliśmy tutaj tzw. zracjonalizowanego układu CGS, albo inaczej układu Lorentza-Heviside'a.
Ponieważ indukcja $\vec{B}$ jest stała, to

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \vec{A}(\vec{r}),$$

a z faktu, że nie ma pola elektrycznego wynika, że $\phi\left(\vec{r},t\right) = \phi\left(t\right)$,

Natężenie pola elektrycznego $\vec{E}$ i indukcja magnetyczna $\vec{B}$ wiążą się z potencjałami wzorami

$$\vec{E}(\vec{r},t) = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r},t) - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}(\vec{r},t)}{\partial t}, \quad \vec{B}(\vec{r},t) = \vec{\nabla}\times\vec{A}(\vec{r},t).$$

Użyliśmy tutaj tzw. zracjonalizowanego układu CGS, albo inaczej układu Lorentza-Heviside'a.
Ponieważ indukcja $\vec{B}$ jest stała, to

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \vec{A}(\vec{r}),$$

a z faktu, że nie ma pola elektrycznego wynika, że $\phi(\vec{r},t) = \phi(t)$, ale człon w hamiltonianie zawierający tylko jawną zależność od czasu nie odgrywa roli, więc dla prostoty przyjmiemy

$$\phi(\vec{r},t) = 0.$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Natężenie pola elektrycznego $\vec{E}$ i indukcja magnetyczna $\vec{B}$ wiążą się z potencjałami wzorami

$$\vec{E}\,(\vec{r},t) = -\vec{\nabla}\phi\,(\vec{r},t) - \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{A}\,(\vec{r},t)}{\partial t}, \quad \vec{B}\,(\vec{r},t) = \vec{\nabla}\times\vec{A}\,(\vec{r},t)\,.$$

Użyliśmy tutaj tzw. zracjonalizowanego układu CGS, albo inaczej układu Lorentza-Heviside'a.
Ponieważ indukcja $\vec{B}$ jest stała, to

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \vec{A}(\vec{r}),$$

a z faktu, że nie ma pola elektrycznego wynika, że $\phi\,(\vec{r},t) = \phi\,(t)$, ale człon w hamiltonianie zawierający tylko jawną zależność od czasu nie odgrywa roli, więc dla prostoty przyjmiemy

$$\phi\,(\vec{r},t) = 0.$$

Stałe pole magnetyczne $\vec{B}$ może być reprezentowane przez potencjał wektorowy

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}.$$

Rzeczywiście

$$\begin{aligned} B_i &= \left(\vec{\nabla} \times \vec{A}\right)_i = \varepsilon_{ijk}\frac{\partial A_k}{\partial x_j} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\frac{\partial\left(\varepsilon_{kmn}B_m x_n\right)}{\partial x_j} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{kmn}B_m\frac{\partial x_n}{\partial x_j} \\ &= \frac{1}{2}\left(\delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm}\right)B_m\frac{\partial x_n}{\partial x_j} = \frac{1}{2}\left(\delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm}\right)B_m\delta_{nj} \\ &= \frac{1}{2}\left(B_i\delta_{jj} - \delta_{ij}B_j\right) = \frac{1}{2}\left(3B_i - B_i\right) = B_i. \end{aligned}$$

Stałe pole magnetyczne $\vec{B}$ może być reprezentowane przez potencjał wektorowy

$$\vec{A} = \frac{1}{2}\vec{B} \times \vec{r}.$$

Rzeczywiście

$$\begin{aligned} B_i &= \left(\vec{\nabla} \times \vec{A}\right)_i = \varepsilon_{ijk}\frac{\partial A_k}{\partial x_j} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\frac{\partial\left(\varepsilon_{kmn}B_m x_n\right)}{\partial x_j} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{kmn}B_m\frac{\partial x_n}{\partial x_j} \\ &= \frac{1}{2}\left(\delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm}\right)B_m\frac{\partial x_n}{\partial x_j} = \frac{1}{2}\left(\delta_{im}\delta_{jn} - \delta_{in}\delta_{jm}\right)B_m\delta_{nj} \\ &= \frac{1}{2}\left(B_i\delta_{jj} - \delta_{ij}B_j\right) = \frac{1}{2}\left(3B_i - B_i\right) = B_i. \end{aligned}$$

Równanie Schrödingera dla elektronu o ładunku $-e$ w atomie wodoru lub jonie wodoropodobnym znajdującym się w jednorodnym, stałym, zewnętrznym polu elektromagnetycznym ma postać

$$H\,|\psi\rangle = W\,|\psi\rangle\,,$$

gdzie

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2\mu}\left(\vec{p}+\frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - \frac{Ze^2}{r} = \frac{1}{2\mu}\left(-i\hbar\vec{\nabla}+\frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - \frac{Ze^2}{r} \\
&= \frac{1}{2\mu}\left(-\hbar^2\nabla^2 - \frac{i\hbar e}{c}\vec{\nabla}\cdot\vec{A} - \frac{i\hbar e}{c}\vec{A}\cdot\vec{\nabla} + \frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right) - \frac{Ze^2}{r} \\
&= \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)}_{H_0} + \underbrace{\frac{1}{2\mu}\left[-\frac{i\hbar e}{c}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right) + \frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right]}_{H'},
\end{aligned}$$

a μ oznacza masę zredukowaną, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m_J} \approx \frac{1}{m}$.

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Równanie Schrödingera dla elektronu o ładunku $-e$ w atomie wodoru lub jonie wodoropodobnym znajdującym się w jednorodnym, stałym, zewnętrznym polu elektromagnetycznym ma postać

$$H\,|\psi\rangle = W\,|\psi\rangle\,,$$

gdzie

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2\mu}\left(\vec{p}+\frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - \frac{Ze^2}{r} = \frac{1}{2\mu}\left(-i\hbar\vec{\nabla}+\frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - \frac{Ze^2}{r} \\
&= \frac{1}{2\mu}\left(-\hbar^2\nabla^2 - \frac{i\hbar e}{c}\vec{\nabla}\cdot\vec{A} - \frac{i\hbar e}{c}\vec{A}\cdot\vec{\nabla} + \frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right) - \frac{Ze^2}{r} \\
&= \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}\right)}_{H_0} + \underbrace{\frac{1}{2\mu}\left[-\frac{i\hbar e}{c}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right)+\frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right]}_{H'},
\end{aligned}$$

a μ oznacza masę zredukowaną, $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{m_J} \approx \frac{1}{m}$.

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Rozważmy część "zaburzeniową" równania Schrödingera

$$H' |\psi\rangle = \frac{1}{2\mu}\left[-\frac{i\hbar e}{c}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right)+\frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right]|\psi\rangle\,.$$

Przekształćmy wyraz

$$\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{A}\,|\psi\rangle\right)=\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}\right)|\psi\rangle+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\,|\psi\rangle\,,$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Rozważmy część “zaburzeniową” równania Schrödingera

$$H' \left|\psi\right\rangle = \frac{1}{2\mu}\left[-\frac{i\hbar e}{c}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right)+\frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right]\left|\psi\right\rangle .$$

Przekształćmy wyraz

$$\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{A}\left|\psi\right\rangle\right) = \left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}\right)\left|\psi\right\rangle + \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\left|\psi\right\rangle ,$$

ale $A_i = \frac{1}{2}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j x_k$, więc

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = \frac{\partial A_i}{\partial x_i} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j\frac{\partial x_k}{\partial x_i} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j\delta_{ki} = 0.$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Rozważmy część "zaburzeniową" równania Schrödingera

$$H' \left|\psi\right\rangle = \frac{1}{2\mu}\left[-\frac{i\hbar e}{c}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A} + \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right) + \frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right]\left|\psi\right\rangle .$$

Przekształćmy wyraz

$$\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{A}\left|\psi\right\rangle\right) = \left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}\right)\left|\psi\right\rangle + \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\left|\psi\right\rangle ,$$

ale $A_i = \frac{1}{2}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j x_k$, więc

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = \frac{\partial A_i}{\partial x_i} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j\frac{\partial x_k}{\partial x_i} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j\delta_{ki} = 0.$$

W takim razie

$$H' \left|\psi\right\rangle = \left(-\frac{i\hbar e}{\mu c}\vec{A}\cdot\vec{\nabla} + \frac{e^2}{2\mu c^2}\vec{A}^2\right)\left|\psi\right\rangle .$$

Rozważmy część "zaburzeniową" równania Schrödingera

$$H' \left|\psi\right\rangle = \frac{1}{2\mu}\left[-\frac{i\hbar e}{c}\left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}+\vec{A}\cdot\vec{\nabla}\right)+\frac{e^2}{c^2}\vec{A}^2\right]\left|\psi\right\rangle .$$

Przekształćmy wyraz

$$\vec{\nabla}\cdot\left(\vec{A}\left|\psi\right\rangle\right) = \left(\vec{\nabla}\cdot\vec{A}\right)\left|\psi\right\rangle + \vec{A}\cdot\vec{\nabla}\left|\psi\right\rangle ,$$

ale $A_i = \frac{1}{2}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j x_k$, więc

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{A} = \frac{\partial A_i}{\partial x_i} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j\frac{\partial x_k}{\partial x_i} = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j\delta_{ki} = 0.$$

W takim razie

$$H' \left|\psi\right\rangle = \left(-\frac{i\hbar e}{\mu c}\vec{A}\cdot\vec{\nabla}+\frac{e^2}{2\mu c^2}\vec{A}^2\right)\left|\psi\right\rangle .$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Podstawmy $A_i = \frac{1}{2}\left(\vec{B} \times \vec{r}\right)_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} B_j x_k$ w pierwszym wyrazie hamiltonianu H'

$$\begin{aligned} -\frac{i\hbar e}{\mu c}\vec{A}\cdot\vec{\nabla} &= \frac{e}{\mu c}\vec{A}\cdot\vec{p} = \frac{e}{2\mu c}\varepsilon_{ijk} B_j x_k p_i = \frac{e}{2\mu c} B_j \varepsilon_{jki} x_k p_i \\ &= \frac{e}{2\mu c} B_j \left(\vec{r}\times\vec{p}\right)_j = \frac{e}{2\mu c} B_j L_j = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}. \end{aligned}$$

Natomiast drugi wyraz hamiltonianu H' przyjmie postać

$$\frac{e^2}{2\mu c^2}\vec{A}^2 = \frac{e^2}{2\mu c^2}\left[\frac{1}{2}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)\right]^2 = \frac{e^2}{8\mu c^2}|\vec{B}|^2 r^2 \sin^2\theta,$$

gdzie θ jest kątem pomiędzy wektorami $\vec{B}$ i $\vec{r}$, a e jest wielkością dodatnią.

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Podstawmy $A_i = \frac{1}{2}\left(\vec{B} \times \vec{r}\right)_i = \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}B_j x_k$ w pierwszym wyrazie hamiltonianu H'

$$
\begin{aligned}
-\frac{i\hbar e}{\mu c}\vec{A}\cdot\vec{\nabla} &= \frac{e}{\mu c}\vec{A}\cdot\vec{p} = \frac{e}{2\mu c}\varepsilon_{ijk}B_j x_k p_i = \frac{e}{2\mu c}B_j\varepsilon_{jki}x_k p_i \\
&= \frac{e}{2\mu c}B_j\left(\vec{r}\times\vec{p}\right)_j = \frac{e}{2\mu c}B_j L_j = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}.
\end{aligned}
$$

Natomiast drugi wyraz hamiltonianu H' przyjmie postać

$$
\frac{e^2}{2\mu c^2}\vec{A}^2 = \frac{e^2}{2\mu c^2}\left[\frac{1}{2}\left(\vec{B}\times\vec{r}\right)\right]^2 = \frac{e^2}{8\mu c^2}|\vec{B}|^2 r^2 \sin^2\theta,
$$

gdzie θ jest kątem pomiędzy wektorami $\vec{B}$ i $\vec{r}$, a e jest wielkością dodatnią.

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Hamiltonian H' ma więc postać

$$H' = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L} + \frac{e^2}{8\mu c^2}|\vec{B}|^2 r^2 \sin^2\theta,$$

a jeśli uwzględnimy tylko wyrazy liniowe w zewnętrznym polu $|\vec{B}|$, to

$$H' = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}.$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Hamiltonian H' ma więc postać

$$H' = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L} + \frac{e^2}{8\mu c^2}|\vec{B}|^2 r^2 \sin^2\theta,$$

a jeśli uwzględnimy tylko wyrazy liniowe w zewnętrznym polu $|\vec{B}|$, to

$$H' = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}.$$

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora indukcji zewnętrznego pola magnetycznego $\vec{B} = (0, 0, |\vec{B}|)$,

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Hamiltonian H' ma więc postać

$$H' = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L} + \frac{e^2}{8\mu c^2}|\vec{B}|^2 r^2 \sin^2\theta,$$

a jeśli uwzględnimy tylko wyrazy liniowe w zewnętrznym polu $|\vec{B}|$, to

$$H' = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}.$$

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora indukcji zewnętrznego pola magnetycznego $\vec{B} = (0, 0, |\vec{B}|)$, a stany własne $|m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu H_0 tak, aby były stanami własnymi trzeciej składowej orbitalnego momentu pędu.

Hamiltonian H' ma więc postać

$$H' = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L} + \frac{e^2}{8\mu c^2}|\vec{B}|^2 r^2 \sin^2\theta,$$

a jeśli uwzględnimy tylko wyrazy liniowe w zewnętrznym polu $|\vec{B}|$, to

$$H' = \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}.$$

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora indukcji zewnętrznego pola magnetycznego $\vec{B} = (0, 0, |\vec{B}|)$, a stany własne $|m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu H_0 tak, aby były stanami własnymi trzeciej składowej orbitalnego momentu pędu.

Przypomnijmy równania własne orbitalnego momentu pędu.

$$\begin{aligned} \vec{L}^2\, Y_{lm}(\theta,\varphi) &= l(l+1)\hbar^2\, Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ L_z\, Y_{lm}(\theta,\varphi) &= m\hbar\, Y_{lm}(\theta,\varphi)\,, \end{aligned}$$

gdzie $l = 0, 1, 2, ...,\quad m = -l, -l+1, ..., l.$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Przypomnijmy równania własne orbitalnego momentu pędu.

$$
\begin{aligned}
\vec{L}^2\ Y_{lm}(\theta,\varphi) &= l(l+1)\hbar^2\ Y_{lm}(\theta,\varphi) \\
L_z\ Y_{lm}(\theta,\varphi) &= m\hbar\ Y_{lm}(\theta,\varphi)\,,
\end{aligned}
$$

gdzie $l = 0, 1, 2, ...,\quad m = -l, -l+1, ..., l$. W atomie wodoru $l = 0, 1, 2, ..., n-1$, gdzie $n = 1, 2, 3, ...$ – główna liczba kwantowa.

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Przypomnijmy równania własne orbitalnego momentu pędu.

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 \; Y_{lm}(\theta,\varphi) &= l(l+1)\hbar^2 \; Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ L_z \; Y_{lm}(\theta,\varphi) &= m\hbar \; Y_{lm}(\theta,\varphi)\,, \end{aligned}$$

gdzie $l = 0, 1, 2, ...,\quad m = -l, -l+1, ..., l$. W atomie wodoru $l = 0, 1, 2, ..., n-1$, gdzie $n = 1, 2, 3, ...$ – główna liczba kwantowa. Harmoniki sferyczne są również funkcjami własnymi niezaburzonego hamiltonianu H_0

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r},$$

gdyż komutuje on zarówno z $\vec{L}^2$, jak i L_z.

Przypomnijmy równania własne orbitalnego momentu pędu.

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 \; Y_{lm}(\theta,\varphi) &= l(l+1)\hbar^2 \; Y_{lm}(\theta,\varphi) \\ L_z \; Y_{lm}(\theta,\varphi) &= m\hbar \, Y_{lm}(\theta,\varphi)\,, \end{aligned}$$

gdzie $l = 0, 1, 2, ...,\quad m = -l, -l+1, ..., l$. W atomie wodoru $l = 0, 1, 2, ..., n-1$, gdzie $n = 1, 2, 3, ...$ – główna liczba kwantowa. Harmoniki sferyczne są również funkcjami własnymi niezaburzonego hamiltonianu H_0

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r},$$

gdyż komutuje on zarówno z $\vec{L}^2$, jak i L_z.

Dla dowodu obliczmy komutator

$$\begin{aligned}[H_0, L_i] &= \left[\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}, L_i\right] = \frac{1}{2\mu}\left[p_j p_j, L_i\right] - Ze^2\left[\frac{1}{r}, L_i\right] \\ &= \frac{1}{2\mu}\Big(p_j[p_j, L_i] + [p_j, L_i]p_j\Big) - Ze^2\left[\frac{1}{r}, L_i\right].\end{aligned}$$

Musimy teraz obliczyć komutatory $[p_j, L_i]$ i $\left[\frac{1}{r}, L_i\right]$.

$$\begin{aligned}[p_j, L_i] &= [p_j, \varepsilon_{ikn} x_k p_n] = \varepsilon_{ikn}\left[p_j, x_k\right] p_n = \varepsilon_{ikn}\left(-i\hbar\delta_{jk}\right) p_n \\ &= -i\hbar\varepsilon_{ijn} p_n = i\hbar\varepsilon_{jin} p_n, \\ \left[\frac{1}{r}, L_i\right] &= \varepsilon_{ijk}\left[\frac{1}{r}, x_j p_k\right] = \varepsilon_{ijk} x_j\left[\frac{1}{r}, p_k\right].\end{aligned}$$

Dla dowodu obliczmy komutator

$$\begin{aligned} [H_0, L_i] &= \left[\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}, L_i\right] = \frac{1}{2\mu}[p_j p_j, L_i] - Ze^2\left[\frac{1}{r}, L_i\right] \\ &= \frac{1}{2\mu}\Big(p_j[p_j, L_i] + [p_j, L_i]p_j\Big) - Ze^2\left[\frac{1}{r}, L_i\right]. \end{aligned}$$

Musimy teraz obliczyć komutatory $[p_j, L_i]$ i $\left[\frac{1}{r}, L_i\right]$.

$$\begin{aligned} [p_j, L_i] &= [p_j, \varepsilon_{ikn} x_k p_n] = \varepsilon_{ikn}[p_j, x_k]\, p_n = \varepsilon_{ikn}(-i\hbar\delta_{jk})\, p_n \\ &= -i\hbar\varepsilon_{ijn} p_n = i\hbar\varepsilon_{jin} p_n, \\ \left[\frac{1}{r}, L_i\right] &= \varepsilon_{ijk}\left[\frac{1}{r}, x_j p_k\right] = \varepsilon_{ijk} x_j \left[\frac{1}{r}, p_k\right]. \end{aligned}$$

Niech $f(\vec{r})$ będzie dowolną funkcją różniczkowalną. Obliczmy

$$\begin{aligned}
\left[\frac{1}{r}, p_k\right] f(\vec{r}) &= -i\hbar\left[\frac{1}{r}, \frac{\partial}{\partial x_k}\right] f(\vec{r}) = -i\hbar\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k}\frac{f(\vec{r})}{r}\right) \\
&= -i\hbar\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x_k} - \frac{\vec{\nabla} f(\vec{r}) \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial x_k} r - f(\vec{r})\frac{\partial (x_i x_i)^{\frac{1}{2}}}{\partial x_k}}{r^2}\right) \\
&= -i\hbar\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x_k} - \frac{\vec{\nabla} f(\vec{r}) \cdot \frac{\partial x_i}{\partial x_k}\hat{e}_i r - f(\vec{r})\frac{2x_i}{2r}\frac{\partial x_i}{\partial x_k}}{r^2}\right) \\
&= -i\hbar\left(\frac{1}{r}\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x_k} - \frac{\frac{\partial f(\vec{r})}{\partial x_k} r - f(\vec{r})\frac{x_k}{r}}{r^2}\right) = -i\hbar\frac{x_k}{r^3} f(\vec{r}).
\end{aligned}$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Równość

$$\left[\frac{1}{r}, p_k\right] f(\vec{r}) = -i\hbar \frac{x_k}{r^3} f(\vec{r})$$

zachodzi dla dowolnej, różniczkowalnej funkcji $f(\vec{r})$.
Stąd wnioskujemy, że

$$\left[\frac{1}{r}, p_k\right] = -i\hbar \frac{x_k}{r^3}.$$

Równość

$$\left[\frac{1}{r}, p_k\right] f(\vec{r}) = -i\hbar \frac{x_k}{r^3} f(\vec{r})$$

zachodzi dla dowolnej, różniczkowalnej funkcji $f(\vec{r})$.
Stąd wnioskujemy, że

$$\left[\frac{1}{r}, p_k\right] = -i\hbar \frac{x_k}{r^3}.$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Wróćmy do komutatora

$$\begin{aligned}\left[\frac{1}{r}, L_i\right] &= \varepsilon_{ijk} x_j \left[\frac{1}{r}, p_k\right] = \varepsilon_{ijk} x_j \left(-i\hbar \frac{x_k}{r^3}\right) = -\frac{i\hbar}{r^3} \varepsilon_{ijk} x_j x_k \\ &= -\frac{i\hbar}{r^3}\left(\frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} x_j x_k + \frac{1}{2}\varepsilon_{ikj} x_k x_j\right) \\ &= -\frac{i\hbar}{r^3}\left(\frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} x_j x_k - \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} x_k x_j\right) = 0.\end{aligned}$$

Wstawmy obliczone komutatory do wzoru

$$\begin{aligned}[H_0, L_i] &= \frac{1}{2\mu}\left(p_j [p_j, L_i] + [p_j, L_i] p_j\right) - Ze^2 \left[\frac{1}{r}, L_i\right] \\ &= \frac{1}{2\mu}\left(p_j i\hbar \varepsilon_{jin} p_n + i\hbar \varepsilon_{jin} p_n p_j\right) = \frac{i\hbar}{\mu} \varepsilon_{jin} p_j p_n = 0.\end{aligned}$$

Wróćmy do komutatora

$$
\begin{aligned}
\left[\frac{1}{r}, L_i\right] &= \varepsilon_{ijk} x_j \left[\frac{1}{r}, p_k\right] = \varepsilon_{ijk} x_j \left(-i\hbar \frac{x_k}{r^3}\right) = -\frac{i\hbar}{r^3} \varepsilon_{ijk} x_j x_k \\
&= -\frac{i\hbar}{r^3} \left(\frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} x_j x_k + \frac{1}{2}\varepsilon_{ikj} x_k x_j\right) \\
&= -\frac{i\hbar}{r^3} \left(\frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} x_j x_k - \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk} x_k x_j\right) = 0.
\end{aligned}
$$

Wstawmy obliczone komutatory do wzoru

$$
\begin{aligned}
[H_0, L_i] &= \frac{1}{2\mu} \left(p_j [p_j, L_i] + [p_j, L_i] p_j\right) - Ze^2 \left[\frac{1}{r}, L_i\right] \\
&= \frac{1}{2\mu} \left(p_j i\hbar \varepsilon_{jin} p_n + i\hbar \varepsilon_{jin} p_n p_j\right) = \frac{i\hbar}{\mu} \varepsilon_{jin} p_j p_n = 0.
\end{aligned}
$$

Otrzymany wynik ma związek z symetrią swobodnego jonu wodoropodobnego opisywanego hamiltonianem H_0 ze względu na obroty przestrzenne. Przypomnijmy, że

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r},$$

gdzie zarówno operator $\vec{p}^2$, jak i oprator $\frac{1}{r}$ nie zmieniają sie przy obrotach. Przypomnijmy, że infinitezymalny unitarny operator obrotu działający na skalarną funkcję falową w stanie kwantowym α, $\psi_\alpha(\vec{r})$, ma postać (patrz wykład pt. *Symetrie w mechanice kwantowej*)

$$U_R(\vec{\phi}) = 1 - \frac{i}{\hbar}(\vec{\phi} \cdot \vec{L}),$$

a warunek, żeby operator O miał symetrię, tzn. przetransformowany operator $O' = U_\varepsilon O U_\varepsilon^\dagger = O$, przy operacji unitarnej $U_\varepsilon = 1 - i\varepsilon G$, ma postać $[G, O] = 0$.

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Otrzymany wynik ma związek z symetrią swobodnego jonu wodoropodobnego opisywanego hamiltonianem H_0 ze względu na obroty przestrzenne. Przypomnijmy, że

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r},$$

gdzie zarówno operator $\vec{p}^2$, jak i oprator $\frac{1}{r}$ nie zmieniają sie przy obrotach. Przypomnijmy, że infinitezymalny unitarny operator obrotu działający na skalarną funkcję falową w stanie kwantowym α, $\psi_\alpha(\vec{r})$, ma postać (patrz wykład pt. *Symetrie w mechanice kwantowej*)

$$U_R(\vec{\phi}) = 1 - \frac{i}{\hbar}(\vec{\phi} \cdot \vec{L}),$$

a warunek, żeby operator O miał symetrię, tzn. przetransformowany operator $O' = U_\varepsilon O U_\varepsilon^\dagger = O$, przy operacji unitarnej $U_\varepsilon = 1 - i\varepsilon G$, ma postać $[G, O] = 0$.

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Oznaczmy $Y_{lm} \equiv |m\rangle$. Wtedy

$$L_z |m\rangle = m\hbar |m\rangle ,$$

a pierwsza poprawka do energii ma postać

$$W_1 = \langle m | H' | m\rangle = \langle m | \frac{e}{2\mu c} \vec{B} \cdot \vec{L} | m\rangle .$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Oznaczmy $Y_{lm} \equiv |m\rangle$. Wtedy

$$L_z\, |m\rangle = m\hbar\, |m\rangle\,,$$

a pierwsza poprawka do energii ma postać

$$W_1 \;=\; \langle m\, |H'\, |m\rangle = \langle m\,| \frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}\,|m\rangle\,.$$

Ponieważ pole $\vec{B}$ skierowaliśmy wzdłuż osi Oz

$$\vec{B} = \left(0, 0, |\vec{B}|\right) \quad \Rightarrow \quad \vec{B}\cdot\vec{L} = |\vec{B}|L_z$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Oznaczmy $Y_{lm} \equiv |m\rangle$. Wtedy

$$L_z |m\rangle = m\hbar |m\rangle ,$$

a pierwsza poprawka do energii ma postać

$$W_1 = \langle m | H' | m\rangle = \langle m | \frac{e}{2\mu c} \vec{B} \cdot \vec{L} | m\rangle .$$

Ponieważ pole $\vec{B}$ skierowaliśmy wzdłuż osi Oz

$$\vec{B} = \left(0, 0, |\vec{B}|\right) \quad \Rightarrow \quad \vec{B} \cdot \vec{L} = |\vec{B}| L_z$$

$$\begin{aligned} W_1 &= \langle m | \frac{e|\vec{B}|}{2\mu c} L_z | m\rangle = \frac{e|\vec{B}|}{2\mu c} \langle m|L_z|m\rangle = \frac{e|\vec{B}|}{2\mu c} \langle m|m\hbar|m\rangle \\ &= \frac{e|\vec{B}|m\hbar}{2\mu c} \underbrace{\langle m|m\rangle}_{1} = \frac{e|\vec{B}|m\hbar}{2\mu c}, \quad m = -l, -l+1, ..., l. \end{aligned}$$

Zjawisko Zeemana bez uwzględnienia spinu

Oznaczmy $Y_{lm} \equiv |m\rangle$. Wtedy

$$L_z\,|m\rangle = m\hbar\,|m\rangle\,,$$

a pierwsza poprawka do energii ma postać

$$W_1 \quad = \quad \langle m\,|H'\,|m\rangle = \langle m\,|\frac{e}{2\mu c}\vec{B}\cdot\vec{L}\,|m\rangle\,.$$

Ponieważ pole $\vec{B}$ skierowaliśmy wzdłuż osi Oz

$$\vec{B} = \left(0, 0, |\vec{B}|\right) \quad \Rightarrow \quad \vec{B}\cdot\vec{L} = |\vec{B}|L_z$$

$$\begin{aligned} W_1 \quad &= \quad \langle m\,|\frac{e|\vec{B}|}{2\mu c}L_z\,|m\rangle = \frac{e|\vec{B}|}{2\mu c}\,\langle m|L_z|m\rangle = \frac{e|\vec{B}|}{2\mu c}\,\langle m|m\hbar|m\rangle \\ &= \quad \frac{e|\vec{B}|m\hbar}{2\mu c}\,\underbrace{\langle m|m\rangle}_{1} = \frac{e|\vec{B}|m\hbar}{2\mu c}, \quad m = -l, -l+1, ..., l. \end{aligned}$$

Widzimy, że $2l + 1$ krotna degeneracja poziomu określonego liczbami kwantowymi n, l została usunięta wskutek przyłożenia zewnętrznego pola magnetycznego.

Zjawisko Starka polega na zmianie poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}$.

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora natężenia zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$,

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Zjawisko Starka polega na zmianie poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}$.

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora natężenia zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$, a stany własne $|m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu H_0 tak, aby były stanami własnymi orbitalnego momentu pędu,

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Zjawisko Starka polega na zmianie poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}$.

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora natężenia zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$, a stany własne $|m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu H_0 tak, aby były stanami własnymi orbitalnego momentu pędu, co jest możliwe, gdyż $\left[H_0, \vec{L}^2\right] = [H_0, L_z] = 0$.

Zjawisko Starka polega na zmianie poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}$.

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora natężenia zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$, a stany własne $|m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu H_0 tak, aby były stanami własnymi orbitalnego momentu pędu, co jest możliwe, gdyż $\left[H_0, \vec{L}^2\right] = [H_0, L_z] = 0$.

Zaburzenie wywołane takim polem opisywane jest hamiltonianem

$$H' = \vec{F} \cdot \vec{r} = e\vec{E} \cdot \vec{r} = e|\vec{E}|z = e|\vec{E}|r\cos\theta,$$

gdzie e jest wielkością dodatnią.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Zjawisko Starka polega na zmianie poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}$.

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora natężenia zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$, a stany własne $|m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu H_0 tak, aby były stanami własnymi orbitalnego momentu pędu, co jest możliwe, gdyż $\left[H_0, \vec{L}^2\right] = [H_0, L_z] = 0$.

Zaburzenie wywołane takim polem opisywane jest hamiltonianem

$$H' = \vec{F} \cdot \vec{r} = e\vec{E} \cdot \vec{r} = e|\vec{E}|z = e|\vec{E}|r\cos\theta,$$

gdzie e jest wielkością dodatnią. Zauważmy, że H' jest funkcją nieparzystą.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Zjawisko Starka polega na zmianie poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}$.

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora natężenia zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$, a stany własne $|m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu H_0 tak, aby były stanami własnymi orbitalnego momentu pędu, co jest możliwe, gdyż $\left[H_0, \vec{L}^2\right] = [H_0, L_z] = 0$.

Zaburzenie wywołane takim polem opisywane jest hamiltonianem

$$H' = \vec{F} \cdot \vec{r} = e\vec{E} \cdot \vec{r} = e|\vec{E}|z = e|\vec{E}|r\cos\theta,$$

gdzie e jest wielkością dodatnią. Zauważmy, że H' jest funkcją nieparzystą. Rzeczywiście

$$\vec{r} \longrightarrow -\vec{r} \quad \Rightarrow \quad z \longrightarrow -z \quad \text{a} \quad \cos\theta \longrightarrow \cos(\pi - \theta) = -\cos\theta$$

$$\Rightarrow \quad H' = e|\vec{E}|z = e|\vec{E}|r\cos\theta \longrightarrow -H'.$$

Zjawisko Starka polega na zmianie poziomów energetycznych atomu w jednorodnym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu $\vec{E}$.

Wybierzmy oś Oz układu współrzędnych w kierunku wektora natężenia zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$, a stany własne $|m\rangle$ niezaburzonego hamiltonianu H_0 tak, aby były stanami własnymi orbitalnego momentu pędu, co jest możliwe, gdyż $\left[H_0, \vec{L}^2\right] = [H_0, L_z] = 0$.

Zaburzenie wywołane takim polem opisywane jest hamiltonianem

$$H' = \vec{F} \cdot \vec{r} = e\vec{E} \cdot \vec{r} = e|\vec{E}|z = e|\vec{E}|r\cos\theta,$$

gdzie e jest wielkością dodatnią. Zauważmy, że H' jest funkcją nieparzystą. Rzeczywiście

$$\begin{aligned} \vec{r} \;\rightarrow\; -\vec{r} \quad &\Rightarrow \quad z \;\rightarrow\; -z \quad \text{a} \quad \cos\theta \;\rightarrow\; \cos(\pi-\theta) = -\cos\theta \\ &\Rightarrow \quad H' = e|\vec{E}|z = e|\vec{E}|r\cos\theta \;\rightarrow\; -H'. \end{aligned}$$

To powoduje pewną komplikację, gdyż wartość oczekiwana H' w stanach o określonej parzystości znika.

Elementy macierzowe $\langle j | H' | k \rangle$ opisujące poprawki do energii zawierają całkowanie po całej przestrzeni $\mathbb{R}^3$.

To powoduje pewną komplikację, gdyż wartość oczekiwana H' w stanach o określonej parzystości znika.

Elementy macierzowe $\langle j | H' | k \rangle$ opisujące poprawki do energii zawierają całkowanie po całej przestrzeni $\mathbb{R}^3$.

Całka z funkcji nieparzystej, dla której

$$f(-x) = -f(x), \quad \text{dla wszystkich } x \in D,$$

po obszarze symetrycznym względem początku układu współrzędnych jest równa 0.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

To powoduje pewną komplikację, gdyż wartość oczekiwana H' w stanach o określonej parzystości znika.

Elementy macierzowe $\langle j\,|H'\,|k\rangle$ opisujące poprawki do energii zawierają całkowanie po całej przestrzeni $\mathbb{R}^3$.

Całka z funkcji nieparzystej, dla której

$$f(-x) = -f(x), \quad \text{dla wszystkich } x \in D,$$

po obszarze symetrycznym względem początku układu współrzędnych jest równa 0. Rzeczywiście

$$\int_{-a}^{a} f(x)\mathrm{d}x = \left\{ \begin{array}{c} x = -y \\ \mathrm{d}x = -\mathrm{d}y \end{array} \right\} = -\int_{a}^{-a} f(-y)\mathrm{d}y = \int_{a}^{-a} f(y)\mathrm{d}y$$

$$= -\int_{-a}^{a} f(y)\mathrm{d}y = 0.$$

To powoduje pewną komplikację, gdyż wartość oczekiwana H' w stanach o określonej parzystości znika.
Elementy macierzowe $\langle j \,|H'\,| k\rangle$ opisujące poprawki do energii zawierają całkowanie po całej przestrzeni $\mathbb{R}^3$.
Całka z funkcji nieparzystej, dla której

$$f(-x) = -f(x), \quad \text{dla wszystkich } x \in D,$$

po obszarze symetrycznym względem początku układu współrzędnych jest równa 0. Rzeczywiście

$$\begin{aligned} \int_{-a}^{a} f(x)\mathrm{d}x &= \left\{ \begin{array}{c} x = -y \\ \mathrm{d}x = -\mathrm{d}y \end{array} \right\} = -\int_{a}^{-a} f(-y)\mathrm{d}y = \int_{a}^{-a} f(y)\mathrm{d}y \\ &= -\int_{-a}^{a} f(y)\mathrm{d}y = 0. \end{aligned}$$

Wybierzmy jako funkcje własne niezaburzonego hamiltonianu H_0 harmoniki sferyczne, które są funkcjami własnymi orbitalnego momentu pędu.

Wcześniej pokazaliśmy, że harmoniki sferyczne mają parzystość l, gdyż przy odbiciu przestrzennym

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad \Leftrightarrow \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi$$

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Wybierzmy jako funkcje własne niezaburzonego hamiltonianu H_0 harmoniki sferyczne, które są funkcjami własnymi orbitalnego momentu pędu.
Wcześniej pokazaliśmy, że harmoniki sferyczne mają parzystość l, gdyż przy odbiciu przestrzennym

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad \Leftrightarrow \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi$$

zachodzi

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \, Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

Wybierzmy jako funkcje własne niezaburzonego hamiltonianu H_0 harmoniki sferyczne, które są funkcjami własnymi orbitalnego momentu pędu.
Wcześniej pokazaliśmy, że harmoniki sferyczne mają parzystość l, gdyż przy odbiciu przestrzennym

$$\vec{r} \to -\vec{r} \quad \Leftrightarrow \quad \theta \to \pi - \theta, \quad \varphi \to \pi + \varphi$$

zachodzi

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \, Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

tzn. dla $l = 0, 2, 4, \ldots$ są funkcjami parzystymi,

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Wybierzmy jako funkcje własne niezaburzonego hamiltonianu H_0 harmoniki sferyczne, które są funkcjami własnymi orbitalnego momentu pędu.
Wcześniej pokazaliśmy, że harmoniki sferyczne mają parzystość l, gdyż przy odbiciu przestrzennym

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad \Leftrightarrow \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi$$

zachodzi

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \, Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

tzn. dla $l = 0, 2, 4, \ldots$ są funkcjami parzystymi, a dla $l = 1, 3, 5, \ldots$ – funkcjami nieparzystymi.

Wybierzmy jako funkcje własne niezaburzonego hamiltonianu H_0 harmoniki sferyczne, które są funkcjami własnymi orbitalnego momentu pędu.
Wcześniej pokazaliśmy, że harmoniki sferyczne mają parzystość l, gdyż przy odbiciu przestrzennym

$$\vec{r} \rightarrow -\vec{r} \quad \Leftrightarrow \quad \theta \rightarrow \pi - \theta, \quad \varphi \rightarrow \pi + \varphi$$

zachodzi

$$Y_{lm}(\pi - \theta, \pi + \varphi) = (-1)^l \, Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

tzn. dla $l = 0, 2, 4, \ldots$ są funkcjami parzystymi, a dla $l = 1, 3, 5, \ldots$ – funkcjami nieparzystymi.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Ponieważ H' jest funkcją nieparzystą, to element macierzowy $\langle j | H' | k \rangle$ nie znika tylko jeśli $|j\rangle$ i $|k\rangle$ są stanami o przeciwnych parzystościach.

Jako $|j\rangle$ i $|k\rangle$ wybieramy stany własne orbitalnego momentu pędu $|l, m\rangle$.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Ponieważ H' jest funkcją nieparzystą, to element macierzowy $\langle j\,|H'\,|k\rangle$ nie znika tylko jeśli $|j\rangle$ i $|k\rangle$ są stanami o przeciwnych parzystościach.

Jako $|j\rangle$ i $|k\rangle$ wybieramy stany własne orbitalnego momentu pędu $|l, m\rangle$.

Dla najniższego poziomu: $n = 1$ $(\Rightarrow\ l = 0)$

Ponieważ H' jest funkcją nieparzystą, to element macierzowy $\langle j | H' | k \rangle$ nie znika tylko jeśli $|j\rangle$ i $|k\rangle$ są stanami o przeciwnych parzystościach.
Jako $|j\rangle$ i $|k\rangle$ wybieramy stany własne orbitalnego momentu pędu $|l, m\rangle$.
Dla najniższego poziomu: $n = 1$ $(\Rightarrow\ l = 0)$ istnieje tylko jeden stan

$$|l, m\rangle = |0, 0\rangle\,,$$

który jest parzysty,

Ponieważ H' jest funkcją nieparzystą, to element macierzowy $\langle j | H' | k \rangle$ nie znika tylko jeśli $|j\rangle$ i $|k\rangle$ są stanami o przeciwnych parzystościach.
Jako $|j\rangle$ i $|k\rangle$ wybieramy stany własne orbitalnego momentu pędu $|l, m\rangle$.
Dla najniższego poziomu: $n = 1$ $(\Rightarrow\ l = 0)$ istnieje tylko jeden stan

$$|l, m\rangle = |0, 0\rangle ,$$

który jest parzysty, stąd

$$\langle 0, 0 | H' | 0, 0\rangle = 0.$$

Ponieważ H' jest funkcją nieparzystą, to element macierzowy $\langle j | H' | k \rangle$ nie znika tylko jeśli $|j\rangle$ i $|k\rangle$ są stanami o przeciwnych parzystościach.
Jako $|j\rangle$ i $|k\rangle$ wybieramy stany własne orbitalnego momentu pędu $|l, m\rangle$.
Dla najniższego poziomu: $n = 1$ $(\Rightarrow \; l = 0)$ istnieje tylko jeden stan

$$|l, m\rangle = |0, 0\rangle \, ,$$

który jest parzysty, stąd

$$\langle 0, 0 | H' | 0, 0\rangle = 0.$$

Pierwszy stan wzbudzony atomu wodoru o $n = 2$ $(\Rightarrow\ l = 0, 1)$ jest czterokrotnie zdegenerowany. Odpowiadają mu stany

$$|l, m\rangle = |0, 0\rangle\,, |1, -1\rangle\,, |1, 0\rangle\,, |1, 1\rangle\,.$$

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Pierwszy stan wzbudzony atomu wodoru o $n = 2$ $(\Rightarrow \; l = 0, 1)$ jest czterokrotnie zdegenerowany. Odpowiadają mu stany

$$|l, m\rangle = |0,0\rangle \, , |1,-1\rangle \, , |1,0\rangle \, , |1,1\rangle \, .$$

Obliczmy komutator

$$\begin{aligned} [L_z, H'] &= \left[L_z, e|\vec{E}|z\right] = e|\vec{E}|\,[L_z, z] = e|\vec{E}|\,[xp_y - yp_x, z] \\ &= e|\vec{E}|\,(x\,[p_y, z] - y\,[p_x, z]) = 0. \end{aligned}$$

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Pierwszy stan wzbudzony atomu wodoru o $n = 2$ $(\Rightarrow \ l = 0, 1)$ jest czterokrotnie zdegenerowany. Odpowiadają mu stany

$$|l, m\rangle = |0, 0\rangle\,, |1, -1\rangle\,, |1, 0\rangle\,, |1, 1\rangle\,.$$

Obliczmy komutator

$$\begin{aligned} [L_z, H'] &= \left[L_z, e|\vec{E}|z\right] = e|\vec{E}|\,[L_z, z] = e|\vec{E}|\,[xp_y - yp_x, z] \\ &= e|\vec{E}|\,(x\,[p_y, z] - y\,[p_x, z]) = 0. \end{aligned}$$

Zatem operatory L_z i H' mają wspólne wektory własne $|l, m\rangle$.

Pierwszy stan wzbudzony atomu wodoru o $n = 2$ $(\Rightarrow \; l = 0, 1)$ jest czterokrotnie zdegenerowany. Odpowiadają mu stany

$$|l, m\rangle = |0, 0\rangle \, , |1, -1\rangle \, , |1, 0\rangle \, , |1, 1\rangle \, .$$

Obliczmy komutator

$$\begin{aligned} [L_z, H'] &= \left[L_z, e|\vec{E}|z\right] = e|\vec{E}| \, [L_z, z] = e|\vec{E}| \, [xp_y - yp_x, z] \\ &= e|\vec{E}| \left(x \, [p_y, z] - y \, [p_x, z]\right) = 0. \end{aligned}$$

Zatem operatory L_z i H' mają wspólne wektory własne $|l, m\rangle$.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Obliczmy element macierzowy równania $[L_z, H'] = 0$ pomiędzy stanami własnymi orbitalnego momentu pędu.

$$\begin{aligned} \langle l', m' \,|\, [L_z, H'] \,|l, m\rangle &= \langle l', m' \,|\, (L_z H' - H' L_z) \,|l, m\rangle \\ &= \langle l', m' \,| L_z H' \,| l, m\rangle - \langle l', m' \,| H' L_z \,| l, m\rangle \\ &= (m' - m)\, \hbar \,\langle l', m' \,| H' \,| l, m\rangle = 0. \end{aligned}$$

Skąd wynika, że

$$m' = m \quad \text{lub} \quad \langle l', m' \,| H' \,| l, m\rangle = 0.$$

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Obliczmy element macierzowy równania $[L_z, H'] = 0$ pomiędzy stanami własnymi orbitalnego momentu pędu.

$$\begin{aligned}\langle l', m' \,|\, [L_z, H'] \,|l, m\rangle &= \langle l', m' \,|\, (L_z H' - H' L_z) \,|l, m\rangle \\ &= \langle l', m' \,|L_z H' \,|l, m\rangle - \langle l', m' \,|H' L_z \,|l, m\rangle \\ &= (m' - m)\, \hbar \,\langle l', m' \,|H' \,|l, m\rangle = 0.\end{aligned}$$

Skąd wynika, że

$$m' = m \quad \text{lub} \quad \langle l', m' \,|H' \,|l, m\rangle = 0.$$

Czyli tylko elementy macierzowe pomiędzy stanami o tych samych wartościach m mogą być niezerowe.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Obliczmy element macierzowy równania $[L_z, H'] = 0$ pomiędzy stanami własnymi orbitalnego momentu pędu.

$$\begin{aligned} \langle l', m' \,|\, [L_z, H'] \,|l, m\rangle &= \langle l', m' \,|\, (L_z H' - H' L_z) \,|l, m\rangle \\ &= \langle l', m' \,|L_z H' \,|l, m\rangle - \langle l', m' \,|H' L_z \,|l, m\rangle \\ &= (m' - m)\,\hbar\,\langle l', m' \,|H' \,|l, m\rangle = 0. \end{aligned}$$

Skąd wynika, że

$$m' = m \quad \text{lub} \quad \langle l', m' \,|H' \,|l, m\rangle = 0.$$

Czyli tylko elementy macierzowe pomiędzy stanami o tych samych wartościach m mogą być niezerowe.

Rozważmy ponownie drugie równanie naszego układu

$$(H_0 - W_0)\left|\psi_1\right\rangle = (W_1 - H')\left|\psi_0\right\rangle.$$

Wstawmy

$$\left|\psi_0\right\rangle = c_1\left|0,0\right\rangle + c_2\left|1,-1\right\rangle + c_3\left|1,0\right\rangle + c_4\left|1,1\right\rangle$$

i pomnóżmy obustronnie kolejno przez $\left\langle 0,0\right|$, $\left\langle 1,-1\right|$, $\left\langle 1,0\right|$ i $\left\langle 1,1\right|$.

Rozważmy ponownie drugie równanie naszego układu

$$(H_0 - W_0)\,|\psi_1\rangle = (W_1 - H')\,|\psi_0\rangle\,.$$

Wstawmy

$$|\psi_0\rangle = c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle$$

i pomnóżmy obustronnie kolejno przez $\langle 0,0|$, $\langle 1,-1|$, $\langle 1,0|$ i $\langle 1,1|$. Zauważmy, że lewa strona każdego równania znika

$$\langle l,m|\,(H_0 - W_0)\,|\psi_1\rangle = \Big(\langle l,m|\,(H_0 - W_0)^\dagger\Big)\,|\psi_1\rangle$$
$$= \Big(\langle l,m|\,(H_0 - W_0)\Big)\,|\psi_1\rangle = 0,$$

gdyż stany $|l,m\rangle$ są również stanami własnymi hamiltonianu H_0.

Rozważmy ponownie drugie równanie naszego układu

$$(H_0 - W_0)\,|\psi_1\rangle = (W_1 - H')\,|\psi_0\rangle\,.$$

Wstawmy

$$|\psi_0\rangle = c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle$$

i pomnóżmy obustronnie kolejno przez $\langle 0,0|$, $\langle 1,-1|$, $\langle 1,0|$ i $\langle 1,1|$. Zauważmy, że lewa strona każdego równania znika

$$\langle l,m|\,(H_0 - W_0)\,|\psi_1\rangle = \Big(\langle l,m|\,(H_0 - W_0)^\dagger\Big)\,|\psi_1\rangle$$
$$= \Big(\langle l,m|\,(H_0 - W_0)\Big)\,|\psi_1\rangle = 0,$$

gdyż stany $|l,m\rangle$ są również stanami własnymi hamiltonianu H_0.

W ten sposób otrzymamy układ czterech równań jednorodnych na współczynniki c_i, $i = 1, 2, 3, 4$

$$\begin{aligned}
\langle 0,0|\,(H' - W_1)\,(c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle) &= 0 \\
\langle 1,-1|\,(H' - W_1)\,(c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle) &= 0 \\
\langle 1,0|\,(H' - W_1)\,(c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle) &= 0 \\
\langle 1,1|\,(H' - W_1)\,(c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle) &= 0
\end{aligned}$$

którego wyznacznik musi się zerować

$$\begin{vmatrix}
-W_1 & 0 & \langle 0,0|H'|1,0\rangle & 0 \\
0 & -W_1 & 0 & 0 \\
\langle 1,0|H'|0,0\rangle & 0 & -W_1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -W_1
\end{vmatrix} = 0,$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że elementy macierzowe H' zarówno pomiędzy stanami o tej samej parzystości, jak i stanami o różnych wartościach m znikają.

W ten sposób otrzymamy układ czterech równań jednorodnych na współczynniki c_i, $i = 1, 2, 3, 4$

$$\begin{aligned}
\langle 0,0|\,(H' - W_1)\left(c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle\right) &= 0\\
\langle 1,-1|\,(H' - W_1)\left(c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle\right) &= 0\\
\langle 1,0|\,(H' - W_1)\left(c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle\right) &= 0\\
\langle 1,1|\,(H' - W_1)\left(c_1\,|0,0\rangle + c_2\,|1,-1\rangle + c_3\,|1,0\rangle + c_4\,|1,1\rangle\right) &= 0
\end{aligned}$$

którego wyznacznik musi się zerować

$$\begin{vmatrix}
-W_1 & 0 & \langle 0,0|H'|1,0\rangle & 0\\
0 & -W_1 & 0 & 0\\
\langle 1,0|H'|0,0\rangle & 0 & -W_1 & 0\\
0 & 0 & 0 & -W_1
\end{vmatrix} = 0,$$

gdzie uwzględniliśmy fakt, że elementy macierzowe H' zarówno pomiędzy stanami o tej samej parzystości, jak i stanami o różnych wartościach m znikają.

Rozwińmy względem czwartego wiersza, wówczas otrzymamy

$$-W_1(-1)^{4+4}\begin{vmatrix} -W_1 & 0 & \langle 0,0|H'|1,0\rangle \\ 0 & -W_1 & 0 \\ \langle 1,0|H'|0,0\rangle & 0 & -W_1 \end{vmatrix} = 0,$$

a zatem

$$\begin{aligned} -W_1\left(-W_1^3 + W_1\left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|^2\right) &= \\ W_1^2\left(W_1^2 - \left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|^2\right) &= 0. \end{aligned}$$

Rozwińmy względem czwartego wiersza, wówczas otrzymamy

$$-W_1(-1)^{4+4}\begin{vmatrix} -W_1 & 0 & \langle 0,0|H'|1,0\rangle \\ 0 & -W_1 & 0 \\ \langle 1,0|H'|0,0\rangle & 0 & -W_1 \end{vmatrix} = 0,$$

a zatem

$$\begin{aligned} -W_1\left(-W_1^3 + W_1\left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|^2\right) &= \\ W_1^2\left(W_1^2 - \left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|^2\right) &= 0. \end{aligned}$$

Skąd rozwiązania na W_1 mają postać

$$W_1 = 0,\ 0,\ \left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|,\ -\left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|.$$

Rozwińmy względem czwartego wiersza, wówczas otrzymamy

$$-W_1(-1)^{4+4}\begin{vmatrix} -W_1 & 0 & \langle 0,0|H'|1,0\rangle \\ 0 & -W_1 & 0 \\ \langle 1,0|H'|0,0\rangle & 0 & -W_1 \end{vmatrix} = 0,$$

a zatem

$$\begin{aligned} -W_1\left(-W_1^3 + W_1\left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|^2\right) &= \\ W_1^2\left(W_1^2 - \left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|^2\right) &= 0. \end{aligned}$$

Skąd rozwiązania na W_1 mają postać

$$W_1 = 0,\ 0,\ \left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|,\ -\left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|.$$

Obliczmy element macierzowy $\langle 1,0|H'|0,0\rangle$

$$\langle 1,0|H'|0,0\rangle = e|\vec{E}| \int \mathrm{d}^3 r \; u^*_{210}(\vec{r}) r\cos\theta \; u_{200}(\vec{r}).$$

$u_{nlm}(\vec{r})$ są niezaburzonymi funkcjami własnymi atomu wodoru danymi wzorem

$$u_{nlm}(\vec{r}) = u_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\; Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

gdzie $R_{nl}(r)$ jest częścią radialną funkcji falowej, a $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ to sferyczne harmoniki.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Obliczmy element macierzowy $\langle 1,0|H'|0,0\rangle$

$$\langle 1,0|H'|0,0\rangle = e|\vec{E}| \int \mathrm{d}^3 r \; u^*_{210}(\vec{r}) r\cos\theta \; u_{200}(\vec{r}).$$

$u_{nlm}(\vec{r})$ są niezaburzonymi funkcjami własnymi atomu wodoru danymi wzorem

$$u_{nlm}(\vec{r}) = u_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\; Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

gdzie $R_{nl}(r)$ jest częścią radialną funkcji falowej, a $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ to sferyczne harmoniki. Przy czym

$$u_{200}(\vec{r}) = R_{20}(r)\; Y_{00}(\theta,\varphi), \qquad u_{210}(\vec{r}) = R_{21}(r)\; Y_{10}(\theta,\varphi).$$

Obliczmy element macierzowy $\langle 1,0|H'|0,0\rangle$

$$\langle 1,0|H'|0,0\rangle = e|\vec{E}| \int \mathrm{d}^3 r \; u^*_{210}(\vec{r}) r \cos\theta \; u_{200}(\vec{r}).$$

$u_{nlm}(\vec{r})$ są niezaburzonymi funkcjami własnymi atomu wodoru danymi wzorem

$$u_{nlm}(\vec{r}) = u_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r) \; Y_{lm}(\theta,\varphi),$$

gdzie $R_{nl}(r)$ jest częścią radialną funkcji falowej, a $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ to sferyczne harmoniki. Przy czym

$$u_{200}(\vec{r}) = R_{20}(r) \; Y_{00}(\theta,\varphi), \qquad u_{210}(\vec{r}) = R_{21}(r) \; Y_{10}(\theta,\varphi).$$

Przypomnijmy otrzymane wcześniej wyniki dla funkcji falowych $u_{200}(\vec{r})$ i $u_{210}(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} u_{200}(\vec{r}) &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) e^{-\frac{Z}{2a_0} r}, \\ u_{210}(\vec{r}) &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} r \cos\theta e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \end{aligned}$$

i wstawmy je do wzoru na element macierzowy operatora H'

$$\begin{aligned} \langle 1,0|H'|0,0\rangle &= e|\vec{E}| \int \mathrm{d}^3 r \; u^*_{210}(\vec{r}) \; r\cos\theta \; u_{200}(\vec{r}) \\ &= e|\vec{E}| \frac{1}{4\pi} \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3 \frac{Z}{a_0} \underbrace{\int \mathrm{d}^3 r \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) r^2 \cos^2\theta \; e^{-\frac{Z}{a_0} r}}_{I}. \end{aligned}$$

Przypomnijmy otrzymane wcześniej wyniki dla funkcji falowych $u_{200}(\vec{r})$ i $u_{210}(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} u_{200}(\vec{r}) &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) e^{-\frac{Z}{2a_0} r}, \\ u_{210}(\vec{r}) &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Z}{a_0} r \cos\theta e^{-\frac{Z}{2a_0} r} \end{aligned}$$

i wstawmy je do wzoru na element macierzowy operatora H'

$$\begin{aligned} \langle 1, 0 | H' | 0, 0 \rangle =& e|\vec{E}| \int \mathrm{d}^3 r \; u^*_{210}(\vec{r}) \; r \cos\theta \; u_{200}(\vec{r}) \\ = \quad & e|\vec{E}| \frac{1}{4\pi} \cdot \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3 \frac{Z}{a_0} \underbrace{\int \mathrm{d}^3 r \; \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) r^2 \cos^2\theta \; e^{-\frac{Z}{a_0} r}}_{I} . \end{aligned}$$

Musimy obliczyć całkę

$$
\begin{aligned}
I &= \int \mathrm{d}^3 r \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) r^2 \cos^2\theta\, e^{-\frac{Z}{a_0} r} \\
&= \int_0^{+\infty} r^2 \mathrm{d}r \left(2 - \frac{Z}{a_0} r\right) r^2 e^{-\frac{Z}{a_0} r} \int_{-1}^{1} \mathrm{d}\cos\theta\ \cos^2\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \\
&= \int_0^{+\infty} \mathrm{d}r \left(2r^4 - \frac{Z}{a_0} r^5\right) e^{-\frac{Z}{a_0} r} \frac{1}{3} \underbrace{\cos^3\theta\Big|_{-1}^{+1}}_{(1^3-(-1)^3)} \underbrace{\varphi\Big|_0^{2\pi}}_{2\pi} \\
&= \frac{4\pi}{3}\left(2\int_0^{+\infty} \mathrm{d}r\ r^4 e^{-\frac{Z}{a_0} r} - \frac{Z}{a_0}\int_0^{+\infty} \mathrm{d}r\ r^5 e^{-\frac{Z}{a_0} r}\right) = \frac{4\pi}{3}\left(2I_4 - \frac{Z}{a_0} I_5\right).
\end{aligned}
$$

Zacznijmy od całki $I_5 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\; r^5 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

Całkujemy przez części. Podstawmy

$$\begin{aligned} u = r^5 \quad &\Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 5r^4 \mathrm{d}r, \\ \mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r} \mathrm{d}r \quad &\Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r} \end{aligned}$$

Zacznijmy od całki $I_5 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\ r^5 e^{-\frac{Z}{a_0}r}$.

Całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r^5 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 5r^4\mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0}r}\mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z}e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

$$I_5 = -\frac{a_0}{Z}\, e^{-\frac{Z}{a_0}r} r^5 \Big|_0^{+\infty} + \frac{5a_0}{Z} \underbrace{\int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\ r^4 e^{-\frac{Z}{a_0}r}}_{I_4}$$
$$= -\frac{a_0}{Z}\left(\lim_{r\to+\infty} e^{-\frac{Z}{a_0}r} r^5 - e^0 \cdot 0\right) + \frac{5a_0}{Z} I_4.$$

Zacznijmy od całki $I_5 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \, r^5 e^{-\frac{Z}{a_0}r}$.

Całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r^5 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 5r^4 \mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0}r} \mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

$$\begin{aligned} I_5 &= -\frac{a_0}{Z} \, e^{-\frac{Z}{a_0}r} r^5 \Big|_0^{+\infty} + \frac{5a_0}{Z} \underbrace{\int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \, r^4 e^{-\frac{Z}{a_0}r}}_{I_4} \\ &= -\frac{a_0}{Z} \left(\lim_{r \to +\infty} e^{-\frac{Z}{a_0}r} r^5 - e^0 \cdot 0 \right) + \frac{5a_0}{Z} I_4. \end{aligned}$$

Granicę we wzorze na I_5 obliczymy korzystając z reguły de l'Hospitala

$$\lim_{r\to+\infty} e^{-\frac{Z}{a_0}r} r^5 = \lim_{r\to+\infty} \frac{r^5}{e^{\frac{Z}{a_0}r}} = \lim_{r\to+\infty} \frac{\left(r^5\right)'}{\left(e^{\frac{Z}{a_0}r}\right)'} = \lim_{r\to+\infty} \frac{5r^4}{\frac{Z}{a_0}e^{\frac{Z}{a_0}r}}$$

$$= \frac{5a_0}{Z} \lim_{r\to+\infty} \frac{4r^3}{\frac{Z}{a_0}e^{\frac{Z}{a_0}r}} = \frac{20a_0^2}{Z^2} \lim_{r\to+\infty} \frac{3r^2}{\frac{Z}{a_0}e^{\frac{Z}{a_0}r}}$$

$$= \frac{60a_0^3}{Z^3} \lim_{r\to+\infty} \frac{2r}{\frac{Z}{a_0}e^{\frac{Z}{a_0}r}} = \frac{120a_0^4}{Z^4} \lim_{r\to+\infty} \frac{1}{\frac{Z}{a_0}e^{\frac{Z}{a_0}r}} = 0.$$

Co odzwierciedla znany fakt, że eksponenta e^x rośnie do nieskończoności szybciej niż dowolna skończona potęga x.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Granicę we wzorze na I_5 obliczymy korzystając z reguły de l'Hospitala

$$\lim_{r\to+\infty} e^{-\frac{Z}{a_0}r} r^5 = \lim_{r\to+\infty} \frac{r^5}{e^{\frac{Z}{a_0}r}} = \lim_{r\to+\infty} \frac{\left(r^5\right)'}{\left(e^{\frac{Z}{a_0}r}\right)'} = \lim_{r\to+\infty} \frac{5r^4}{\frac{Z}{a_0} e^{\frac{Z}{a_0}r}}$$

$$= \frac{5a_0}{Z} \lim_{r\to+\infty} \frac{4r^3}{\frac{Z}{a_0} e^{\frac{Z}{a_0}r}} = \frac{20a_0^2}{Z^2} \lim_{r\to+\infty} \frac{3r^2}{\frac{Z}{a_0} e^{\frac{Z}{a_0}r}}$$

$$= \frac{60a_0^3}{Z^3} \lim_{r\to+\infty} \frac{2r}{\frac{Z}{a_0} e^{\frac{Z}{a_0}r}} = \frac{120a_0^4}{Z^4} \lim_{r\to+\infty} \frac{1}{\frac{Z}{a_0} e^{\frac{Z}{a_0}r}} = 0.$$

Co odzwierciedla znany fakt, że eksponenta e^x rośnie do nieskończoności szybciej niż dowolna skończona potęga x.

W takim razie

$$I_5 = \frac{5a_0}{Z} I_4.$$

Teraz obliczmy całkę $I_4 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^4 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

W takim razie

$$I_5 = \frac{5a_0}{Z} I_4.$$

Teraz obliczmy całkę $I_4 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\, r^4 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$. Całkujemy przez części.

Podstawmy

$$u = r^4 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 4r^3 \mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r} \mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

W takim razie

$$I_5 = \frac{5a_0}{Z} I_4.$$

Teraz obliczmy całkę $I_4 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^4 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$. Całkujemy przez części.

Podstawmy

$$u = r^4 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 4r^3 \mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r} \mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

$$I_4 = -\frac{a_0}{Z} \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0} r} r^4 \Big|_0^{+\infty}}_{0} + \frac{4a_0}{Z} \underbrace{\int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^3 e^{-\frac{Z}{a_0} r}}_{I_3} = \frac{4a_0}{Z} I_3.$$

W takim razie

$$I_5 = \frac{5a_0}{Z} I_4.$$

Teraz obliczmy całkę $I_4 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^4 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$. Całkujemy przez części.

Podstawmy

$$\begin{aligned} u = r^4 \quad &\Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 4r^3 \mathrm{d}r, \\ \mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r} \mathrm{d}r \quad &\Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r} \end{aligned}$$

$$I_4 = -\frac{a_0}{Z} \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0} r} r^4 \Big|_0^{+\infty}}_{0} + \frac{4a_0}{Z} \underbrace{\int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^3 e^{-\frac{Z}{a_0} r}}_{I_3} = \frac{4a_0}{Z} I_3.$$

Teraz obliczmy całkę $I_3 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\; r^3 e^{-\frac{Z}{a_0}r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$\begin{aligned} u = r^3 \quad &\Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 3r^2 \mathrm{d}r, \\ \mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0}r}\mathrm{d}r \quad &\Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0}r} \end{aligned}$$

Teraz obliczmy całkę $I_3 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^3 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$\begin{aligned} u = r^3 \quad &\Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 3r^2 \mathrm{d}r, \\ \mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r} \mathrm{d}r \quad &\Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r} \end{aligned}$$

$$I_3 = -\frac{a_0}{Z} \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0} r} r^3 \Big|_0^{+\infty}}_{0} + \frac{3a_0}{Z} \underbrace{\int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^2 e^{-\frac{Z}{a_0} r}}_{I_2} = \frac{3a_0}{Z} I_2.$$

Teraz obliczmy całkę $I_3 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\ r^3 e^{-\frac{Z}{a_0}r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r^3 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 3r^2 \mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0}r}\mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

$$I_3 = -\frac{a_0}{Z} \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0}r} r^3 \Big|_0^{+\infty}}_{0} + \frac{3a_0}{Z} \underbrace{\int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\ r^2 e^{-\frac{Z}{a_0}r}}_{I_2} = \frac{3a_0}{Z} I_2.$$

Teraz obliczmy całkę $I_2 = \int_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^2 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r^2 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 2r\mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r}\mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

Teraz obliczmy całkę $I_2 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^2 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r^2 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 2r\mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r}\mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

$$I_2 = -\frac{a_0}{Z} \underbrace{\left. e^{-\frac{Z}{a_0} r} r^2 \right|_0^{+\infty}}_{0} + \frac{2a_0}{Z} \underbrace{\int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r e^{-\frac{Z}{a_0} r}}_{I_1} = \frac{2a_0}{Z} I_1.$$

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Teraz obliczmy całkę $I_2 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r^2 e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r^2 \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = 2r\mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r}\mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

$$I_2 = -\frac{a_0}{Z} \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0} r} r^2 \Big|_0^{+\infty}}_{0} + \frac{2a_0}{Z} \underbrace{\int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r e^{-\frac{Z}{a_0} r}}_{I_1} = \frac{2a_0}{Z} I_1.$$

Teraz obliczmy całkę $I_1 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r \; e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = \mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r} \mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

Teraz obliczmy całkę $I_1 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; r \; e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = \mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r} \mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

$$I_1 = -\frac{a_0}{Z} \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0} r} r \Big|_0^{+\infty}}_{0} + \frac{a_0}{Z} \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r \; e^{-\frac{Z}{a_0} r} = \frac{a_0}{Z} \left(-\frac{a_0}{Z} \right) \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0} r} \Big|_0^{+\infty}}_{-1} = \left(\frac{a_0}{Z} \right)^2$$

Teraz obliczmy całkę $I_1 = \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\; r\; e^{-\frac{Z}{a_0} r}$.

Ponownie całkujemy przez części. Podstawmy

$$u = r \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u = \mathrm{d}r,$$
$$\mathrm{d}v = e^{-\frac{Z}{a_0} r}\mathrm{d}r \quad \Rightarrow \quad v = -\frac{a_0}{Z} e^{-\frac{Z}{a_0} r}$$

$$I_1 = -\frac{a_0}{Z} \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0} r} r \Big|_0^{+\infty}}_{0} + \frac{a_0}{Z} \int\limits_0^{+\infty} \mathrm{d}r\; e^{-\frac{Z}{a_0} r} = \frac{a_0}{Z}\left(-\frac{a_0}{Z}\right) \underbrace{e^{-\frac{Z}{a_0} r}\Big|_0^{+\infty}}_{-1} = \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2$$

Podsumujmy wyniki dla całek I_4 i I_5:

$$
\begin{aligned}
I_4 &= \frac{4a_0}{Z} I_3 = \frac{4a_0}{Z}\frac{3a_0}{Z} I_2 = \frac{4a_0}{Z}\frac{3a_0}{Z}\frac{2a_0}{Z} I_1 = \frac{4a_0}{Z}\frac{3a_0}{Z}\frac{2a_0}{Z}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \\
&= 24\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5, \\
I_5 &= \frac{5a_0}{Z} I_4 = \frac{5a_0}{Z}\, 24\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 = 120\left(\frac{a_0}{Z}\right)^6
\end{aligned}
$$

i dla całki I:

$$
\begin{aligned}
I &= \frac{4\pi}{3}\left(2I_4 - \frac{Z}{a_0} I_5\right) = \frac{4\pi}{3}\left[2\cdot 24\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 - \frac{Z}{a_0}\cdot 120\left(\frac{a_0}{Z}\right)^6\right] \\
&= \frac{4\pi}{3}(-72)\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 = -96\pi\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5.
\end{aligned}
$$

Podsumujmy wyniki dla całek I_4 i I_5:

$$
\begin{aligned}
I_4 &= \frac{4a_0}{Z} I_3 = \frac{4a_0}{Z}\frac{3a_0}{Z} I_2 = \frac{4a_0}{Z}\frac{3a_0}{Z}\frac{2a_0}{Z} I_1 = \frac{4a_0}{Z}\frac{3a_0}{Z}\frac{2a_0}{Z}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2 \\
&= 24\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5, \\
I_5 &= \frac{5a_0}{Z} I_4 = \frac{5a_0}{Z}\, 24\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 = 120\left(\frac{a_0}{Z}\right)^6
\end{aligned}
$$

i dla całki I:

$$
\begin{aligned}
I &= \frac{4\pi}{3}\left(2I_4 - \frac{Z}{a_0} I_5\right) = \frac{4\pi}{3}\left[2\cdot 24\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 - \frac{Z}{a_0}\cdot 120\left(\frac{a_0}{Z}\right)^6\right] \\
&= \frac{4\pi}{3}(-72)\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5 = -96\pi\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5.
\end{aligned}
$$

Wstawmy wynik do wzoru na element macierzowy operatora H'

$$\begin{aligned}
&\langle 1,0|H'|0,0\rangle \\
= \quad & e|\vec{E}|\frac{1}{4\pi}\cdot\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3\frac{Z}{a_0}\underbrace{\int \mathrm{d}^3r\ \left(2-\frac{Z}{a_0}r\right)r^2e^{-\frac{Z}{a_0}r}\cos^2\theta}_{I} \\
= \quad & e|\vec{E}|\frac{1}{4\pi}\cdot\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3\frac{Z}{a_0}\left[-96\pi\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5\right] = -3e|\vec{E}|\frac{a_0}{Z}.
\end{aligned}$$

W atomie wodoru $Z = 1$, wobec tego

$$\langle 1,0|H'|0,0\rangle = -3e|\vec{E}|a_0.$$

Wstawmy wynik do wzoru na element macierzowy operatora H'

$$\begin{aligned} &\langle 1,0|H'|0,0\rangle \\ = \quad & e|\vec{E}|\frac{1}{4\pi}\cdot\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3\frac{Z}{a_0}\underbrace{\int \mathrm{d}^3 r\,\left(2-\frac{Z}{a_0}r\right)r^2 e^{-\frac{Z}{a_0}r}\cos^2\theta}_{I} \\ = \quad & e|\vec{E}|\frac{1}{4\pi}\cdot\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^3\frac{Z}{a_0}\left[-96\pi\left(\frac{a_0}{Z}\right)^5\right] = -3e|\vec{E}|\frac{a_0}{Z}. \end{aligned}$$

W atomie wodoru $Z=1$, wobec tego

$$\langle 1,0|H'|0,0\rangle = -3e|\vec{E}|a_0.$$

Przypomnijmy, że w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawki do energii pierwszego poziomu wzbudzonego ($n = 2$) atomu wodoru w zewnętrznym polu elektrycznym $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$ mają postać

$$\begin{aligned} W_1 &= 0,\ 0,\ \left|\langle 1, 0|H'|0, 0\rangle\right|,\ -\left|\langle 1, 0|H'|0, 0\rangle\right| \\ &= 0,\ 0,\ 3e|\vec{E}|a_0,\ -3e|\vec{E}|a_0, \end{aligned}$$

a więc czterokrotna degeneracja poziomu $n = 2$ została usunięta w połowie.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Przypomnijmy, że w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawki do energii pierwszego poziomu wzbudzonego ($n = 2$) atomu wodoru w zewnętrznym polu elektrycznym $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$ mają postać

$$\begin{aligned} W_1 &= 0,\ 0,\ \left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|,\ -\left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right| \\ &= 0,\ 0,\ 3e|\vec{E}|a_0,\ -3e|\vec{E}|a_0, \end{aligned}$$

a więc czterokrotna degeneracja poziomu $n = 2$ została usunięta w połowie. Widzimy, że w tym stanie atom wodoru zachowuje się tak jakby miał elektryczny moment dipolowy $3e|\vec{E}|a_0$, który może być zorientowany zgodnie, albo przeciwnie do zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E}$.

Zjawisko Starka pierwszego rzędu

Przypomnijmy, że w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń poprawki do energii pierwszego poziomu wzbudzonego ($n = 2$) atomu wodoru w zewnętrznym polu elektrycznym $\vec{E} = (0, 0, |\vec{E}|)$ mają postać

$$\begin{aligned} W_1 &= 0,\ 0,\ \left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right|,\ -\left|\langle 1,0|H'|0,0\rangle\right| \\ &= 0,\ 0,\ 3e|\vec{E}|a_0,\ -3e|\vec{E}|a_0, \end{aligned}$$

a więc czterokrotna degeneracja poziomu $n = 2$ została usunięta w połowie. Widzimy, że w tym stanie atom wodoru zachowuje się tak jakby miał elektryczny moment dipolowy $3e|\vec{E}|a_0$, który może być zorientowany zgodnie, albo przeciwnie do zewnętrznego pola elektrycznego $\vec{E}$.