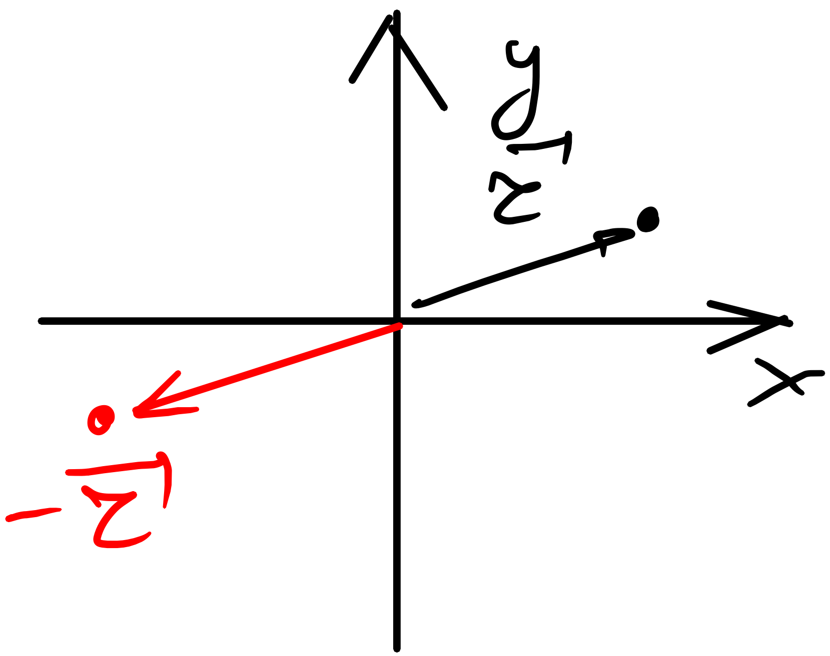
Глава 11. Эффект Штарка

11.1. Четность волновых ф-й



$$\vec r \to (-\vec r)$$

$$x \to -x$$
$$y \to -y$$
$$z \to -z.$$

$$\hat H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \underline{\hat U(r)}$$

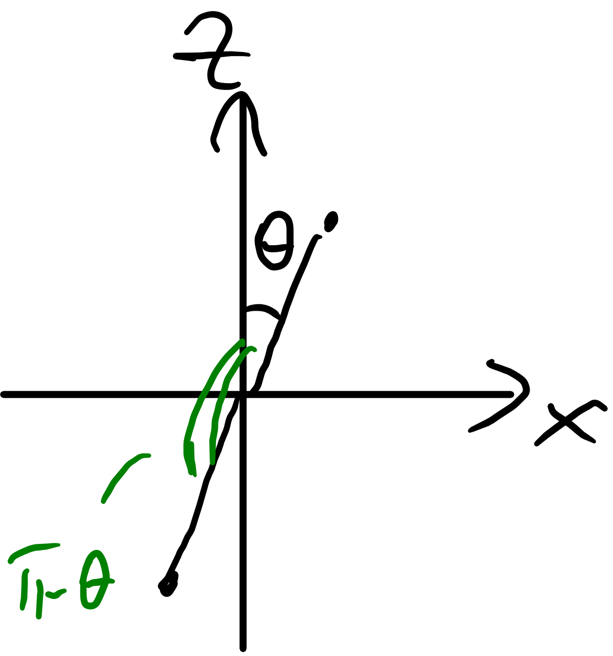
Не изм. при таких преобр.

Четная ф-я $\quad f(\vec{r}) = f(-\vec{r})$

Нечетная ф-я $\quad f(\vec{r}) = -f(-\vec{r})$

В сф СК. преобр. $\vec{r} \Rightarrow (-\vec{r})$ соотв.

$$(r, \theta, \varphi) \to (r, \theta - \pi, \varphi + \pi)$$



Расм. атом водорода

(m_s - опускаем) $m_l = m$

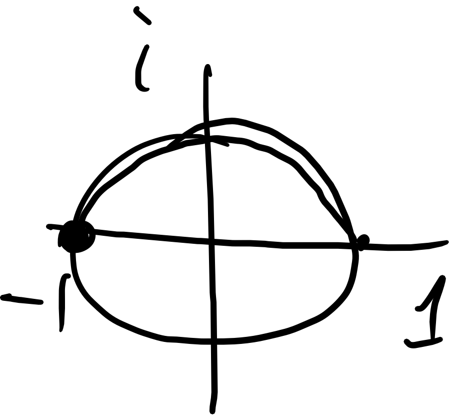
$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)\, Y_l^m(\theta,\varphi)$$

$\Rightarrow$ четность опр-се сферич. ф-ей.

$$Y_l^m = C_l^m e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta);$$

$$P_l^m(\xi) = \frac{1}{2^l l!}(1-\xi^2)^{m/2}\frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}}(\xi^2-1)^l$$

$e^{im\varphi}$: $\quad e^{im(\varphi+\pi)} = e^{im\pi} e^{im\varphi} =$



$$= (e^{i\pi})^m e^{im\varphi} = \underline{(-1)^m e^{im\varphi}}$$

при четном m: $e^{im\varphi}$ – чет.
и наоборот.

P_l^m: $\underline{(1-\xi^2)^{m/2} \text{ – четная}}$, т.к. $\theta \to \theta - \pi$

$\xi = \cos\theta \to -\cos\theta = -\xi$

$$\frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}}\underbrace{(\xi^2-1)^l}_{\text{четная}} = \frac{d^{l+m-1}}{d\xi^{l+m-1}}\underbrace{l(\xi^2-1)^{l-1}\cdot 2\xi}_{\text{нечет}}$$

$$2l-(l+m) = \underline{l-m}.$$

Общая четность произв-е ф-й — сумма четностей:

Y_l^m имеет четность $m + \underline{l-m = l}$.

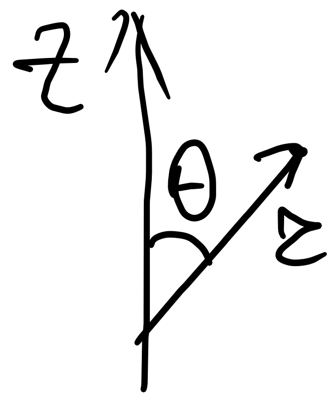
Четность сф. ф-и равна четности $\underline{l}$.

11.2. Атом водорода во внешнем поле $(n=1)$

Рассм. атом H в эл. поле $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_0 = \dfrac{ke^2}{a_B^2} = 5\cdot 10^{11}$ В/м

$\vec{\mathcal{E}} \uparrow\uparrow Oz$. Соотв. пот. эн. $\hat{U} = -q\mathcal{E}z = \hat{V}$

$q = -e$;



$z = r\cos\theta$

$\Rightarrow \hat{U} = e\mathcal{E}r\cos\theta = \hat{V}$

нечётная.

$\vec{r} \to (-\vec{r})$

$\theta \to \theta - \pi$ $\quad \cos\theta \to -\cos\theta$

Рассм. $\hat{V}$ как малое возм.е к гамильт. атома H:

$$\hat{H}^{(0)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{ke^2}{r} \qquad \underline{\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}}.$$

$n = 1$ осн. сост. $l = 0$; $m = 0$;

$$\psi_{100} = R_{10} Y_0^0 \text{ — } \underline{\text{четное}}.$$

поправка к энергии 1$^{\text{го}}$ порядка $E_{100}^{(1)} = V_{100,100} =$

$$= \underline{\langle 100 | \hat{V} | 100 \rangle} \rightarrow$$

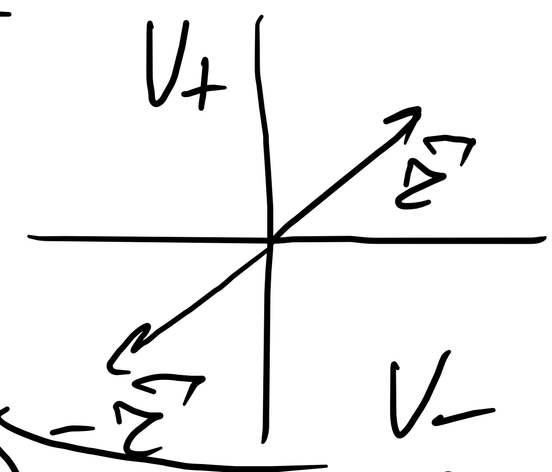
$$V_{100,100} = \int \psi_{100}^{(0)*} \hat{V} \psi_{100}^{(0)} d^3r = \int |\psi_{100}^{(0)}|^2 \underline{V \, d^3r}.$$

$|\psi_{100}^{(0)}|^2$ — чет, V — нечет

$$d^3r = dx\,dy\,dz = r^2 \sin\theta \, dr\, d\theta\, d\varphi = r\, dr\, d\varphi\, dz$$

$$\int f(\vec{r})\, g(\vec{r})\, d^3r = \int_{V_+} fg\, d^3r + \int_{V_-} fg\, d^3r = \int_{V_+} fg\, d^3r + \int_{V_+} f(-g)\, d^3r = \int_{V_+} (fg - fg)\, d^3r = 0.$$

f — чет, g — нечет.



$$\Rightarrow \quad V_{100,100} = \underline{0 = E^{(1)}_{100}}$$

В 1^м приближ-и энергия осн. сост. не изм.!

11.3 Первое возб. сост. в эл. поле

$n=2$ $\quad l=0 \quad m=0$

$\qquad l=1 \quad m=0,\pm 1$

1 знач. $E=E_2^{(0)}$ — 4 в.ф. $\psi_{200}, \psi_{210}, \psi_{211}, \psi_{21-1}$

4-х кратное вырождение

$$
\begin{vmatrix}
V_{00,00}-E^{(1)} & V_{00,10} & V_{00,11} & V_{00,1-1} \\
V_{10,00} & V_{10,10}-E^{(1)} & V_{10,11} & V_{10,1-1} \\
V_{11,00} & V_{11,10} & V_{11,11}-E^{(1)} & V_{11,1-1} \\
V_{1-1,00} & V_{1-1,10} & V_{1-1,11} & V_{1-1,1-1}-E^{(1)}
\end{vmatrix} = 0
$$

$$
V_{\alpha\beta} = \int \underline{\psi_\alpha^{(0)*} \underset{\text{нечет.}}{V} \psi_\beta^{(0)} d^3r} \neq 0
$$

, если четность в-ф <u>не совпадает</u>.

$\Rightarrow$ ($\neq 0$) матр. элем. перехода $l=0 \leftrightarrow l=1$.

$$V = V(r,\theta). \qquad \int Y_{l_1}^{m_1 *}\, V\, Y_{l_2}^{m_2}\, d\varphi = V \int Y_{l_1}^{m_1 *}\, Y_{l_2}^{m_2}\, d\varphi -$$

$$\neq 0, \quad m_1 = m_2.$$

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{i(m_1 - m_2)\varphi}\, d\varphi = \delta_{m_1, m_2}$$

$$e^{i\Delta m \varphi} = \cos \Delta m \varphi + i \sin \Delta m \varphi$$

$\Rightarrow$ Отличны от нуля только элем. с $\underline{m_1 = m_2}$.

$\Rightarrow$ Остается только один:

$$\underline{V_0 = V_{00,10} = V_{10,00}}$$

$$Y_l^m = C_l^m e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta);$$

$$P_l^m(\xi) = \frac{1}{2^l l!}(1-\xi^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{d\xi^{l+m}} (\xi^2-1)^l$$

$$R_{nl} = N_{nl} e^{-\rho/2} \rho^l Q_{n-l-1}^{2l+1}(\rho) \qquad \rho = \frac{2Zr}{n a_B}$$

$$Q_s^q = e^\rho \rho^{-q} \frac{d^s}{d\rho^s}\left(e^{-\rho} \rho^{q+s}\right)$$

$$a_B = \frac{\hbar^2}{kme^2} = a$$

радиус Бора

$$\psi_{200}^{(0)} = R_{20} Y_0^0 = N_{20}\, e^{-\rho/2} Q_1^1 \cdot C_0^0 =$$

$$= N_{20}\, C_0^0\, e^{-\rho/2} e^{\rho} \rho^{-1} \frac{d}{d\rho}\left(e^{-\rho}\rho^2\right) =$$

$$= N_{20}\, C_0^0\, e^{+\rho/2} \frac{1}{\cancel{\rho}}\left(-e^{-\rho}\rho^2 + e^{-\rho}\cdot 2\cancel{\rho}\right) =$$

$$= N_{20}\, C_0^0\, (2-\rho)\, e^{-\rho/2}$$

$$\psi_{210}^{(0)} = R_{21} Y_1^0 = N_{21}\, e^{-\rho/2} \rho\, Q_0^3\, C_1^0 \frac{1}{2} \overbrace{\left(\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2-1\right)\right)}^{=2\xi} =$$

$$= N_{21}\, C_1^0\, \rho\, e^{-\rho/2} \frac{1}{2}\cdot 2\cos\theta =$$

$$= N_{21}\, C_1^0\, \rho\, e^{-\rho/2} \cos\theta$$

$$C_\ell^m = \left(\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}\right)^{1/2}$$

$$N_{n\ell} = 2A^{3/4}\left[(n-\ell-1)!(n+\ell)!n\right]^{-1/2}$$

$$A = \frac{Z}{(na_B)^2}$$

$$N_{20} = 2\cdot\left(\frac{1}{2a}\right)^{3/2}\left(1!2!2\right)^{-1/2} = \frac{1}{(2a)^{3/2}}$$

$$C_0^0 = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$$

$$N_{20}C_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi\cdot 8a^3}} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}$$

$$N_{21} = \ldots = \frac{1}{\sqrt{3\cdot 8\cdot a^3}};\quad C_1^0 = \sqrt{3/4\pi}$$

$$N_{21}C_1^0 = 1/4\sqrt{2\pi a^3}$$

$$\psi_{200}^{(0)} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}(2-\rho)e^{-\rho/2}$$

$$\rho = r/a$$

$$\psi_{210}^{(0)} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a^3}}\,\rho\, e^{-\rho/2}\cos\theta$$

$$V_0 = \cancel{\int_0^{2\pi} d\varphi} \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr \cdot r^2 \sin\theta \cdot \frac{1}{16\cdot \cancel{2\pi}\, a^3}(2-\rho)\frac{r}{a}e^{-\rho}\cos\theta \, \times$$

$$\times\, e\mathcal{E}\, r\cos\theta =$$

$$= \frac{e\mathcal{E}}{16a^4}\int_0^{\pi} \sin\theta\cos^2\theta\, d\theta \int_0^{\infty} r^4\left(2-\frac{r}{a}\right)e^{-r/a}\,dr$$

$$\int_0^{\pi} \sin\theta \cos^2\theta \, d\theta = \Big/ \begin{array}{l} y = \cos\theta \\ dy = -\sin\theta d\theta \end{array} \Big/ = -\int_1^{-1} y^2 \, dy =$$

$$= \frac{y^3}{3}\Big|_{-1}^{1} = \underline{2/3}.$$

$$\int_0^\infty r^4\left(2-\frac{r}{a}\right)e^{-r/a}\,dr = \Big/\ \rho = r/a\ ;\ r = a\rho\ \Big/ =$$

$$= a^5\int_0^\infty (2\rho^4-\rho^5)e^{-\rho}\,d\rho = a^5\Big(-e^{-\rho}\cancelto{0}{(2\rho^4-\rho^5)}\Big|_0^\infty +$$

$$+\int_0^\infty (2\cdot 4\rho^3-5\rho^4)e^{-\rho}\,d\rho\Big) = a^5\Big(-e^{-\rho}\cancelto{0}{(2\cdot 4\rho^3-5\rho^4)}\Big|_0^\infty +$$

$$+\int_0^\infty (2\cdot 4\cdot 3\rho^2-5\cdot 4\cdot\rho^3)e^{-\rho}\,d\rho\Big) =$$

$$= 4a^5\Big(-e^{-\rho}\cancelto{0}{(2\cdot 3\rho^2-5\rho^3)}\Big|_0^\infty + \int_0^\infty (2\cdot 3\cdot 2\rho-5\cdot 3\rho^2)e^{-\rho}\,d\rho\Big)$$

$$= 4a^5\left(\cancelto{0}{-e^{-\rho}\left(2\cdot 3\rho^2 - 5\rho^3\right)\Big|_0^\infty} + \int_0^\infty \left(2\cdot 3\cdot 2\rho - 5\cdot 3\rho^2\right)e^{-\rho}\,d\rho\right) =$$

$$= 4\cdot 3\, a^5\left(\cancelto{0}{-e^{-\rho}\left(2\cdot 2\cdot\rho - 5\rho^2\right)\Big|_0^\infty} + \int_0^\infty \left(2\cdot 2 - 5\cdot 2\rho\right)e^{-\rho}\,d\rho\right) =$$

$$= 4\cdot 3\cdot 2\cdot a^5\left(\left(2-5\rho\right)\left(-e^{-\rho}\right)\Big|_0^\infty + \int_0^\infty (-5)\,e^{-\rho}\,d\rho\right) =$$

$$= 4\cdot 3\cdot 2\cdot a^5\left(2 + 5e^{-\rho}\Big|_0^\infty\right) =$$

$$= 4\cdot 3\cdot 2\cdot a^5\left(2 - 5\right) = -4\cdot 3\cdot 3\cdot 2\cdot a^5 =$$

$$= \underline{-72a^5}$$

$$V_0 = \frac{e\mathcal{E}}{\cancel{16}\,\cancel{a^4}} \cdot \frac{\cancel{2}}{\cancel{3}} \cdot \left(-\cancel{4}\cdot\cancel{3}\cdot 3\cdot\cancel{2}\right) a^{\cancel{5}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad V_0 = -3e\mathcal{E}a$$

$$\begin{vmatrix} -E^{(1)} & V_0 & 0 & 0 \\ V_0 & -E^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E^{(1)} \end{vmatrix} = 0$$

$$(E^{(1)})^2\left((E^{(1)})^2 - V_0^2\right) = 0.$$

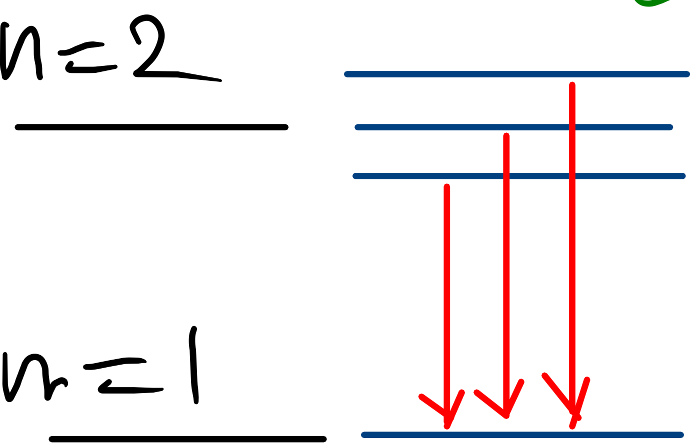
Эффект Штарка

Решение:

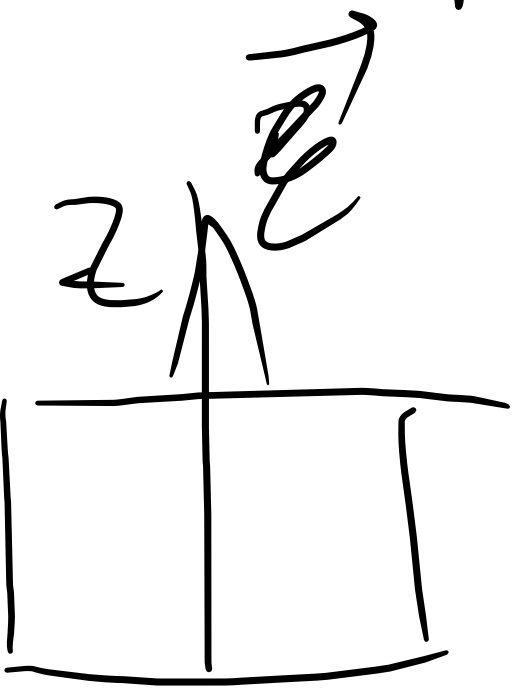
$$E_1^{(1)} = +V_0 = -3e\mathcal{E}a$$

$$E_2^{(1)} = -V_0 = +3e\mathcal{E}a$$

$$E_3^{(1)} = E_4^{(1)} = 0$$



В эл. поле линия
$n=2 \to n=1$ расщепл.
на 3.



Вырождение снялось не полностью.

Осталась симм-я —

— отражение отн. плоскости,

проходящей через OZ

Возм-е нарушило не все св-ва

симм-и гамильтониана,

Найдем в. ф.

$$E_1^{(1)} = V_0 = -3e\mathcal{E}a$$

Сист. для коэфф.

$$\begin{cases} C_{00}^{(0)}(-V_0) + C_{10}^{(0)} V_0 + 0 + 0 = 0 \\ C_{00}^{(0)} V_0 + C_{10}^{(0)}(-V_0) + 0 + 0 = 0 \\ 0 + 0 + C_{11}^{(0)}(-V_0) + 0 = 0 \\ 0 + 0 + 0 + C_{1-1}^{(0)}(-V_0) = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow\ C_{00}^{(0)} = C_{10}^{(0)}\ ; \quad C_{11}^{(0)} = C_{1-1}^{(0)} = 0 .$$

$$\Phi_1^{(0)} = C_{00}^{(0)}\psi_{200}^{(0)} + C_{10}^{(0)}\psi_{210}^{(0)} + C_{11}^{(0)}\psi_{211}^{(0)} + C_{1-1}^{(0)}\psi_{21-1}^{(0)} =$$

$$= C_{00}^{(0)}\left(\psi_{200}^{(0)} + \psi_{210}^{(0)}\right) .$$

$$\int |\Phi_1^{(0)}|^2 d^3r = |C_{00}^{(0)}|^2 \int \left(|\psi_{200}^{(0)}|^2 + \right.$$

$$\left. + \psi_{200}^{*}\psi_{210} + \psi_{210}^{*}\psi_{200} + |\psi_{210}|^2 \right) d^3r =$$

$$= |C_{00}^{(0)}|^2 (1 + 0 + 0 + 1) = 1$$

$$\Rightarrow \quad \Phi_1^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{200}^{(0)} + \psi_{210}^{(0)}\right)$$

Ακανονιστο :

$$\Phi_2^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\psi_{200}^{(0)} - \psi_{210}^{(0)}\right)$$

$$\Phi_3^{(0)} = \psi_{211}^{(0)} \; ; \; \Phi_4^{(0)} = \psi_{21-1}^{(0)}$$