

Aplicación: El efecto Stark.

Cuando un átomo se somete a un campo eléctrico los niveles de energía se modifican y este fenómeno se conoce como el efecto Stark. Vamos a utilizar el método de perturbaciones para analizar la acción de un campo eléctrico sobre el átomo de hidrógeno.

En el apartado anterior hemos podido calcular cómo se modifica el espectro completo del oscilador armónico cuando le añadimos distintos términos. Sin embargo, el método de perturbaciones no sólo se aplica cuando queremos ver cómo se modifica el espectro completo sino también para analizar cómo se modifica un nivel concreto. En el caso del efecto Stark para el átomo de hidrógeno vamos a analizar sólo los primeros niveles.

El efecto Stark para el estado fundamental del átomo de hidrógeno.

En primer lugar, vamos a analizar qué ocurre con el estado fundamental del átomo de hidrógeno si se encuentra en la presencia de un campo eléctrico uniforme. Vamos a considerar un electrón sometido al potencial electrostático del protón y a un campo eléctrico uniforme en la dirección z , de modo que el hamiltoniano que describe el movimiento del electrón será:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hat{r}} + e\mathcal{E}\hat{z}$$

(en este apartado no vamos a considerar el movimiento del centro de masas de las dos partículas sino sólo el movimiento relativo) (Nota: la dirección del campo eléctrico no es relevante ya que como el átomo de hidrógeno tiene simetría esférica siempre podemos realizar una rotación para que el campo eléctrico coincida con el eje z). Podemos considerar el hamiltoniano como suma de dos términos:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}$$

donde

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hat{r}} \quad \text{y} \quad \hat{W} = e\mathcal{E}\hat{z}$$

El espectro del hamiltoniano \hat{H}_0 está constituido por los valores:

$$E_n^0 = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}$$

y los autovectores correspondientes los notaremos por $|n, l, m\rangle$. Cada nivel de energía es n^2 veces degenerado, de modo que el estado fundamental ($n = 1$) no es degenerado y podemos aplicar el método de perturbaciones para este caso. La energía del estado fundamental es:

$$E_1^0 = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}$$

y queremos ver cómo se modifica esta energía cuando incluimos el término \hat{W} en el hamiltoniano. Por tanto, como queremos calcular las correcciones correspondientes al estado

fundamental tenemos que escoger $\varepsilon_0 = E_1^0$ y $|0\rangle = |1, 0, 0\rangle$, que es el autovector correspondiente al estado fundamental de \hat{H}_0 . La corrección a la energía en primer orden viene dada por:

$$\varepsilon_1 = \langle 1, 0, 0 | e\mathcal{E}\hat{z} | 1, 0, 0 \rangle$$

Vamos a ver cuánto vale este elemento de matriz en la representación coordenadas:

$$\langle 1, 0, 0 | e\mathcal{E}\hat{z} | 1, 0, 0 \rangle = e\mathcal{E} \int r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi (R_1^0(r)Y_0^0(\theta, \varphi))^* z R_1^0(r)Y_0^0(\theta, \varphi)$$

Si tenemos en cuenta que:

$$Y_0^0(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad \text{y} \quad Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

y que además el término z se puede expresar en función del armónico esférico Y_1^0 como:

$$z = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r Y_1^0(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r (Y_1^0(\theta, \varphi))^*$$

resulta que el elemento de matriz se puede escribir como:

$$\langle 1, 0, 0 | e\mathcal{E}\hat{z} | 1, 0, 0 \rangle = \frac{eE}{\sqrt{3}} \int r^2 dr (R_1^0(r))^* r R_1^0(r) \int \sin\theta d\theta d\varphi (Y_1^0(\theta, \varphi))^* Y_0^0(\theta, \varphi) = 0$$

ya que la última integral es cero debido a la ortogonalidad de los armónicos esféricos. Por tanto, si queremos ver el efecto del campo eléctrico sobre el nivel fundamental del átomo de hidrógeno tenemos que acudir al segundo orden. Para calcular la corrección de la energía en segundo orden necesitamos conocer la corrección del autovector en primer orden, que viene dada por:

$$|1\rangle = \sum'_{n,l,m} \frac{\langle n, l, m | \hat{W} | 1, 0, 0 \rangle}{E_1^0 - E_n^0} |n, l, m\rangle = e\mathcal{E} \sum'_{n,l,m} \frac{\langle n, l, m | \hat{z} | 1, 0, 0 \rangle}{E_1^0 - E_n^0} |n, l, m\rangle$$

Una vez encontrado el vector $|1\rangle$ podemos calcular la corrección en segundo orden como $\varepsilon_2 = \langle 1, 0, 0 | eE\hat{z} | 1 \rangle$. En lugar de utilizar esta ecuación vamos a tratar de encontrar el vector $|1\rangle$ de otra forma, resolviendo directamente la ecuación de primer orden. Esta ecuación es:

$$\left(\hat{H}_0 - \varepsilon_0 \right) |1\rangle + \left(\hat{W} - \varepsilon_1 \right) |0\rangle = 0$$

que aplicada a nuestro caso (teniendo en cuenta que $\varepsilon_1 = 0$) es:

$$\left(\hat{H}_0 - E_1^0 \right) |1\rangle = -e\mathcal{E}\hat{z} |1, 0, 0\rangle$$

Vamos a escribir esta ecuación en la representación coordenadas:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r} - E_1^0 \right) \varphi(\mathbf{r}) = -e\mathcal{E}z\psi_{100}(\mathbf{r})$$

donde $\varphi(r) = \langle \mathbf{r} | 1 \rangle$, que es la función que queremos encontrar. Vamos a ver que esta ecuación se puede simplificar si escribimos la función $\varphi(\mathbf{r})$ como $F(\mathbf{r})\psi_{100}(\mathbf{r})$, donde $F(\mathbf{r})$ es una función arbitraria.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(F(\mathbf{r})\psi_{100}(\mathbf{r})) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}F(\mathbf{r})\psi_{100}(\mathbf{r}) - E_1^0F(\mathbf{r})\psi_{100}(\mathbf{r}) = -e\mathcal{E}z\psi_{100}(\mathbf{r})$$

Teniendo en cuenta que $\nabla^2(AB) = B\nabla^2A + A\nabla^2B + 2\vec{\nabla}A \cdot \vec{\nabla}B$ queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\psi_{100}(\mathbf{r})\nabla^2F(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{\mu}\vec{\nabla}F(\mathbf{r}) \cdot \vec{\nabla}\psi_{100}(\mathbf{r}) + F(\mathbf{r})\left(\hat{H}_0 - E_1^0\right)\psi_{100}(\mathbf{r}) = -e\mathcal{E}z\psi_{100}(\mathbf{r})$$

Como $(\hat{H}_0 - E_1^0)\psi_{100}(\mathbf{r}) = 0$ la ecuación queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2F(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{\mu}\vec{\nabla}F(\mathbf{r}) \cdot \frac{\vec{\nabla}\psi_{100}(\mathbf{r})}{\psi_{100}(\mathbf{r})} = -e\mathcal{E}z$$

o bien:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2F(\mathbf{r}) + \frac{1}{a_0}\frac{\hbar^2}{\mu}\frac{\partial F(\mathbf{r})}{\partial r} = -e\mathcal{E}z$$

Como a la derecha aparece la variable $z = r \cos \theta$, la función F tiene que depender tanto de r como de θ , sin embargo no tiene que depender del ángulo φ . Vamos a considerar que la función F depende de θ de la forma $F(\mathbf{r}) = f(r)z = f(r)r \cos \theta$, de modo que la ecuación anterior queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(f(r)r \cos \theta) + \frac{1}{a_0}\frac{\hbar^2}{\mu}\frac{\partial(f(r)r)}{\partial r} \cos \theta = -e\mathcal{E}z$$

Teniendo en cuenta que la parte que depende de r y θ en el laplaciano es de la forma:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r + \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\right)$$

La ecuación anterior queda:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\cos \theta}{r}\frac{d^2(f(r)r^2)}{dr^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{f(r)}{r}\left(\frac{d^2 \cos \theta}{d\theta^2} + \frac{1}{\tan \theta}\frac{d \cos \theta}{d\theta}\right) + \frac{1}{a_0}\frac{\hbar^2}{\mu}\frac{d(f(r)r)}{dr} \cos \theta = -e\mathcal{E}r \cos \theta$$

o bien:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\cos \theta}{r}\left(r^2\frac{d^2f}{dr^2} + 4r\frac{df}{dr} + 2f\right) + \frac{\hbar^2}{\mu}\frac{f}{r}\cos \theta + \frac{\hbar^2}{\mu}\frac{\cos \theta}{a_0}\left(r\frac{df}{dr} + f\right) = -e\mathcal{E}r \cos \theta$$

y

$$r\frac{d^2f}{dr^2} + 2\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)\frac{df}{dr} - \frac{2}{a_0}f = \frac{2\mu e\mathcal{E}}{\hbar^2}r$$

Como esta ecuación es lineal en f podemos tratar de encontrar una solución en forma de polinomio, que lógicamente será de primer orden, de modo que:

$$f(r) = A + Br, \quad \frac{df}{dr} = B \quad \text{y} \quad \frac{d^2f}{dr^2} = 0$$

sustituyendo queda:

$$2 \left(2 - \frac{r}{a_0} \right) B - \frac{2A}{a_0} - \frac{2B}{a_0} r = \frac{2\mu e \mathcal{E}}{\hbar^2} r$$

Esta ecuación se verifica para todo r si:

$$B = -\frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{2\hbar^2} \quad \text{y} \quad A = 2Ba_0 = -\frac{\mu a_0^2 e \mathcal{E}}{\hbar^2}$$

de modo que:

$$F(r) = f(r)z = -\frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z$$

Por tanto, ya hemos encontrado la expresión de la corrección del autovector de primer orden en la representación coordenadas, que viene dada por:

$$\langle \mathbf{r} | 1 \rangle = -\frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z \psi_{100}(\mathbf{r})$$

siendo además este vector ortogonal al estado fundamental.

Vamos a calcular ahora la corrección de segundo orden para la energía, que viene dada por:

$$\varepsilon_2 = \langle 1, 0, 0 | e \mathcal{E} \hat{z} | 1 \rangle$$

Podemos calcular este elemento de matriz en la representación coordenadas como sigue:

$$\varepsilon_2 = - \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{100}^*(r) e \mathcal{E} z \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z \psi_{100}(\mathbf{r})$$

recordando que $\psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$ y que $z = r \cos \theta$ queda:

$$\varepsilon_2 = -\frac{\mu a_0 e^2 \mathcal{E}^2}{\hbar^2} 2\pi \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^2 dr r^2 \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) e^{-2r/a_0} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cos^2 \theta$$

Considerando el valor de las siguientes integrales: $\int_0^\infty dr r^n e^{-2r/a_0} = (a_0/2)^{n+1} n!$, y $\int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos^2 \theta = \frac{2}{3}$ queda:

$$\varepsilon_2 = -\frac{9}{4} \frac{\mu a_0^4 e^2}{\hbar^2} \mathcal{E}^2 = -\frac{9}{4} \frac{(4\pi \varepsilon_0)^4 \hbar^6}{\mu^3 e^6} \mathcal{E}^2$$

Por tanto, la energía del estado fundamental del átomo de hidrógeno en un campo eléctrico hasta segundo orden viene dada por la expresión:

$$E = -\frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} - \frac{9}{4} \frac{(4\pi \varepsilon_0)^4 \hbar^6}{\mu^3 e^6} \mathcal{E}^2$$

El hecho de que la corrección en la energía dependa del campo eléctrico al cuadrado nos indica que debido a la presencia del campo eléctrico aparece un momento dipolar eléctrico inducido. El estado fundamental al tener simetría esférica no tiene momento dipolar eléctrico y por esta razón la corrección en primer orden es nula. Sin embargo, según vamos a ver, el estado hasta primer orden si presenta un momento dipolar y por eso la corrección a la energía en segundo orden es distinta de cero. Este momento dipolar que presenta el estado hasta primer orden es producido lógicamente por el campo eléctrico. Podemos calcular cuánto vale dicho momento dipolar a partir del estado del electrón en primer orden. Dicho estado, como hemos visto, viene dado por:

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | \psi \rangle &= \langle \mathbf{r} | 1, 0, 0 \rangle + \langle \mathbf{r} | 1 \rangle = \psi_{100}(\mathbf{r}) - \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z \psi_{100}(\mathbf{r}) = \\ &= \psi_{100}(\mathbf{r}) \left[1 - \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z \right]\end{aligned}$$

El momento dipolar eléctrico para una densidad de carga $\rho(\vec{r})$ se define clásicamente como:

$$\mathbf{p} = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r}$$

En mecánica cuántica, como el cuadrado de la función de onda nos da la densidad de probabilidad de encontrar a una partícula, si la partícula tiene una carga q y está descrita mediante una función de onda $\psi(\vec{r})$ podemos definir una magnitud similar de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= q \int d^3\mathbf{r} |\psi(\mathbf{r})|^2 \mathbf{r} = q \int d^3\mathbf{r} \psi^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) = \\ &= q \int d^3\mathbf{r} \langle \psi | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \langle \psi | q \hat{\mathbf{r}} | \psi \rangle = \langle q \hat{\mathbf{r}} \rangle = q \langle \hat{\mathbf{r}} \rangle\end{aligned}$$

En nuestro caso, para el electrón $q = -e$. El momento dipolar eléctrico viene dado por tanto por:

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= -e \int_0^\infty r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \mathbf{r} |\psi(r)|^2 = \\ &= -e \int r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \mathbf{r} |\psi_{100}(\mathbf{r})|^2 \left[1 - \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z \right]^2\end{aligned}$$

Nos vamos a quedar hasta el término lineal en el campo eléctrico:

$$\begin{aligned}\mathbf{p} &= -e \int r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \mathbf{r} |\psi(r)|^2 = \\ &= -e \int r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \mathbf{r} |\psi_{100}(\mathbf{r})|^2 \left[1 - 2 \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z \right] = \\ &= -e \frac{1}{\pi a_0^3} \int r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \mathbf{r} e^{-2r/a_0} \left[1 - 2 \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z \right]\end{aligned}$$

Por tanto, hasta primer orden en el campo eléctrico las tres componentes del momento dipolar (teniendo en cuenta las expresiones de x , y , y z en coordenadas esféricas) valen:

$$\begin{aligned}
p_x &= -e \frac{1}{\pi a_0^3} \int r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi r \cos \varphi \sin \theta e^{-2r/a_0} \left[1 - 2 \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) r \cos \theta \right] \\
p_y &= -e \frac{1}{\pi a_0^3} \int r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi r \sin \varphi \sin \theta e^{-2r/a_0} \left[1 - 2 \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) r \cos \theta \right] \\
p_z &= -e \frac{1}{\pi a_0^3} \int r^2 dr \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi r \cos \theta e^{-2r/a_0} \left[1 - 2 \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) r \cos \theta \right]
\end{aligned}$$

Realizando las integrales se obtiene el siguiente resultado:

$$p_x = p_y = 0 \quad p_z = \frac{9 \mu a_0^4 e^2}{2 \hbar^2} \mathcal{E} = \frac{9 (4\pi \epsilon_0)^4 \hbar^6}{2 \mu^3 e^6} \mathcal{E}$$

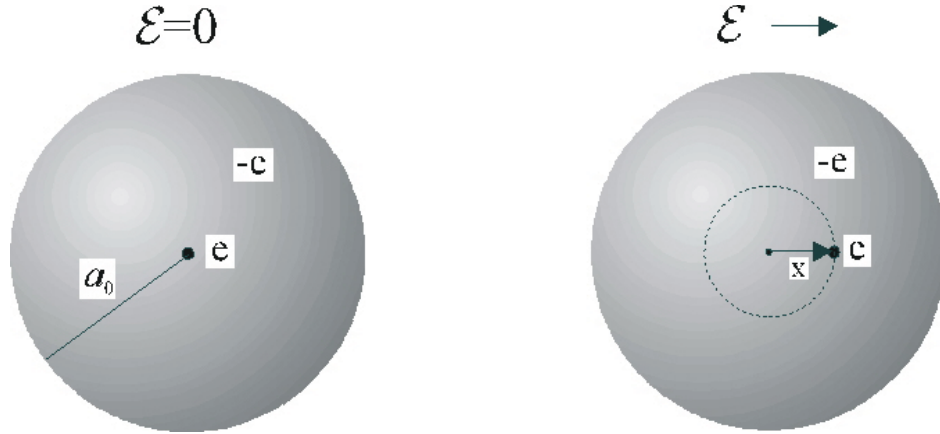
A partir de la expresión del momento dipolar podemos calcular la polarizabilidad α para el estado fundamental del átomo de hidrógeno, que se define mediante la relación $\mathbf{p} = \alpha \vec{\mathcal{E}}$, de modo que:

$$\alpha = \frac{9 (4\pi \epsilon_0)^4 \hbar^6}{2 \mu^3 e^6} = 18\pi \epsilon_0 a_0^3$$

Si tenemos un gas formado por N átomos de hidrógeno por unidad de volumen y si se puede considerar que los átomos se encuentran en el estado fundamental, entonces la susceptibilidad eléctrica del gas viene dada por $\chi = N\alpha$.

Por último, podemos dar una interpretación clásica a este resultado. Vamos a suponer que colocamos un átomo de hidrógeno en un campo eléctrico uniforme. Podemos considerar de forma muy simplificada el átomo como una nube electrónica esférica de radio a_0 (radio de Bohr) y de carga total $-e$ y por otro lado, el núcleo de carga e situado en el centro. Cuando aplicamos un campo eléctrico uniforme podemos suponer que toda la nube electrónica se desplaza hacia un lado sin deformarse, mientras que el núcleo se desplaza en sentido opuesto. Vamos a notar por x la distancia entre el centro de la nube electrónica y el núcleo. Cuando se alcance el equilibrio, la fuerza que sufre el núcleo debido a la nube electrónica se debe igualar a la fuerza que produce el campo eléctrico. La fuerza producida por la nube electrónica se debe únicamente a la carga que se encuentra en la esfera de radio x de la figura, ya que el resto, por el teorema de Gauss, no produce ningún campo eléctrico en la posición de núcleo. La carga de la esfera de radio x vale en valor absoluto ex^3/a_0^3 , de modo que la fuerza que ejerce la nube electrónica sobre el núcleo vale:

$$\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2 x^3}{a_0^3 x^2} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2 x}{a_0^3}$$



Por otro lado, la fuerza producida por el campo eléctrico externo vale $e\mathcal{E}$, de modo que:

$$e\mathcal{E} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 x}{a_0^3}$$

y

$$x = 4\pi\epsilon_0 \frac{a_0^3}{e} \mathcal{E}$$

Como tenemos una carga neta e y otra $-e$ separadas una distancia x , el momento dipolar de la distribución vale:

$$p = ex = 4\pi\epsilon_0 a_0^3 \mathcal{E}$$

y tiene la dirección del campo eléctrico. Por tanto, la polarizabilidad vale:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a_0^3 = \frac{(4\pi\epsilon_0)^4 \hbar^6}{\mu^3 e^6}$$

Este resultado desde luego coincide cualitativamente con el que hemos encontrado anteriormente, aunque el resultado exacto que hemos obtenido aplicando la mecánica cuántica es mayor.

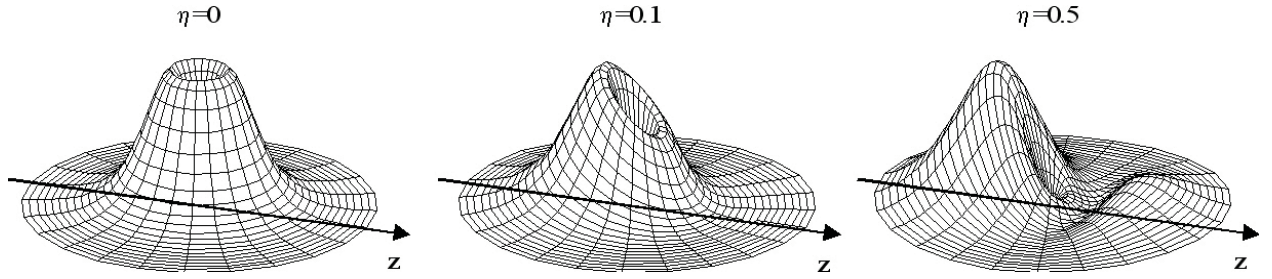
Finalmente, vamos a ver gráficamente como se deforma la función de onda del estado fundamental cuando aplicamos el campo eléctrico. Vamos a definir un parámetro adimensional que indique la intensidad del campo eléctrico. Este parámetro será:

$$\eta = \frac{\mu a_0^3 e}{\hbar^2} \mathcal{E}$$

El estado del electrón hasta primer orden vale:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{100}(\mathbf{r}) \left[1 - \frac{\mu a_0 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \left(a_0 + \frac{r}{2} \right) z \right] = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} \left[1 - \eta \left(1 + \frac{r}{2a_0} \right) \frac{r}{a_0} \cos \theta \right]$$

En la siguiente figura se puede ver representado la función $|\psi(\mathbf{r})|^2 r^2$ para distintos valores de η :



Según podemos ver, cuando aumenta el campo eléctrico la función de onda se va deformando, de modo que el electrón se desplaza en la dirección contraria del campo, lo que produce la aparición del momento dipolar.

El efecto Stark para el primer estado excitado del átomo de hidrógeno.

En este apartado vamos a analizar el efecto Stark para el primer estado excitado del átomo de hidrógeno, para lo cual tendremos que aplicar la teoría de perturbaciones para estados estacionarios degenerados. La energía del primer estado excitado vale:

$$E_2^0 = -\frac{\mu e^4}{128\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2}$$

Existen cuatro estados distintos con esta energía, que son $|2, 0, 0\rangle$, $|2, 1, 0\rangle$, $|2, 1, 1\rangle$ y $|2, 1, -1\rangle$. Para obtener la corrección de primer orden tenemos que diagonalizar el hamiltoniano \hat{W} en el subespacio formado por estos cuatro vectores. Por tanto, necesitamos calcular los elementos de matriz:

$$\langle 2, l, m | \hat{W} | 2, l', m' \rangle = e\mathcal{E} \langle 2, l, m | \hat{z} | 2, l', m' \rangle$$

Utilizamos la representación coordenadas para calcularlos:

$$\begin{aligned} e\mathcal{E} \langle 2, l, m | \hat{z} | 2, l', m' \rangle &= e\mathcal{E} \int r^2 dr R_{2l}^*(r) R_{2l'}(r) r \int \sin \theta d\theta d\varphi Y_l^{m*}(\theta, \varphi) \cos \theta Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) = \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} e\mathcal{E} \int r^2 dr R_{2l}^*(r) R_{2l'}(r) r \int \sin \theta d\theta d\varphi Y_l^{m*}(\theta, \varphi) Y_1^0(\theta, \varphi) Y_{l'}^{m'}(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

Podemos ver que la mayoría de los elementos de matriz son nulos atendiendo a la paridad de los armónicos esféricos. La paridad viene dada por el valor de l , de modo que si l es par la paridad es par y si es impar la paridad es impar. Por otro lado, la parte angular del término \hat{W} tiene paridad impar (ya que es proporcional a Y_1^0). Por tanto, los elementos de matriz $\langle 2, 0, 0 | \hat{W} | 2, 0, 0 \rangle$ y $\langle 2, 1, m | \hat{W} | 2, 1, m' \rangle$ son nulos. Por otro lado, en los elementos de matriz $\langle 2, 0, 0 | \hat{W} | 2, 1, m \rangle$, como el armónico esférico Y_0^0 es una constante la integral de la parte angular será el producto escalar del armónico esférico Y_1^0 con Y_1^m , de modo que será cero a menos que m sea igual a 0. Por tanto, el único elemento

de matriz no nulo es el $\langle 2, 0, 0 | \hat{W} | 2, 1, 0 \rangle$ que vale:

$$\begin{aligned} \langle 2, 0, 0 | \hat{W} | 2, 1, 0 \rangle &= e\mathcal{E} \langle 2, l, m | \hat{z} | 2, l', m' \rangle = \\ &= eE \int r^2 dr \sin \theta d\theta d\varphi \frac{1}{\sqrt{8\pi a_0^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos \theta \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3} a_0} r e^{-r/2a_0} \cos \theta = \\ &= -3a_0 e\mathcal{E} \end{aligned}$$

Por tanto, la matriz que representa al operador \hat{W} en el subespacio $\{|2, 0, 0\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, 1\rangle, |2, 1, -1\rangle\}$ es:

$$\begin{pmatrix} 0 & -3a_0 e\mathcal{E} & 0 & 0 \\ -3a_0 e\mathcal{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Vamos a calcular los autovalores y autovectores de esta matriz. La ecuación característica es:

$$\begin{vmatrix} \lambda & 3a_0 e\mathcal{E} & 0 & 0 \\ 3a_0 e\mathcal{E} & \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 (\lambda^2 - (3a_0 e\mathcal{E})^2)$$

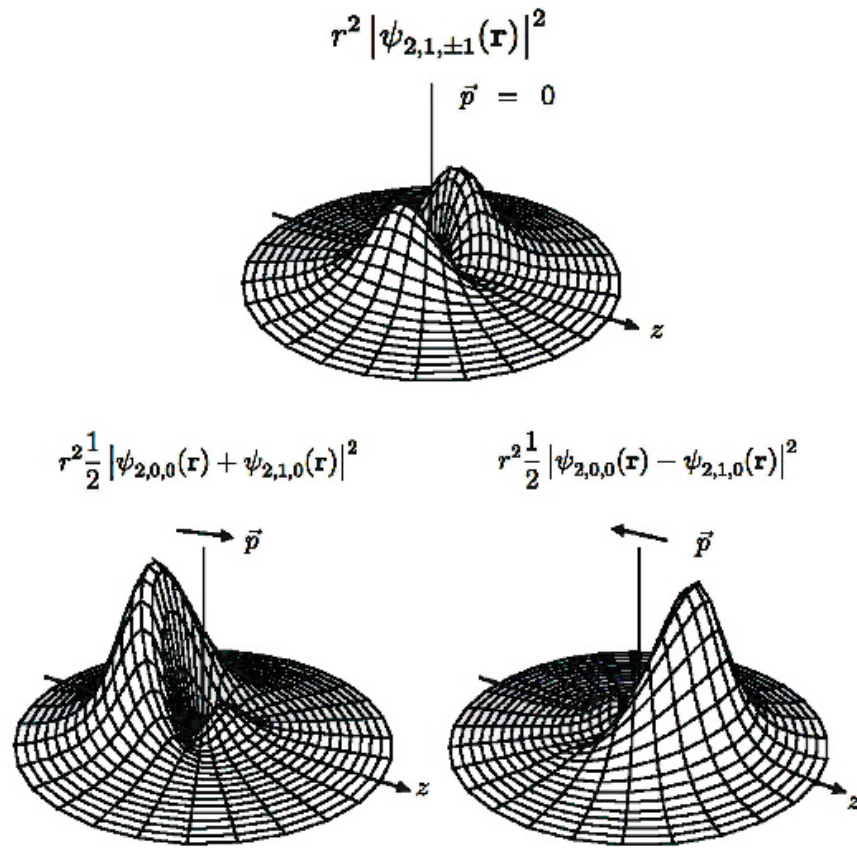
de modo que los autovalores son:

$$\lambda = \begin{cases} 0 & \text{de multiplicidad 2} \\ 3a_0 e\mathcal{E} & \text{de multiplicidad 1} \\ -3a_0 e\mathcal{E} & \text{de multiplicidad 1} \end{cases}$$

Por tanto, la degeneración ha quedado parcialmente rota por la presencia del campo eléctrico. Los autovectores son:

Autovector	Autovalor
$a 2, 1, 1\rangle + b 2, 1, -1\rangle$	0
$\frac{1}{\sqrt{2}} (2, 0, 0\rangle + 2, 1, 0\rangle)$	$-3a_0 e\mathcal{E}$
$\frac{1}{\sqrt{2}} (2, 0, 0\rangle - 2, 1, 0\rangle)$	$3a_0 e\mathcal{E}$

De modo que hay dos estados cuya corrección de la energía en primer orden es nula, que son $|2, 1, \pm 1\rangle$ y otros dos vectores cuya corrección de la energía en primer orden es distinta de cero. La razón consiste en que los estados $|2, 1, \pm 1\rangle$ o cualquier combinación lineal de ambos no presentan un momento dipolar. El estado $\frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 0, 0\rangle - |2, 1, 0\rangle)$ tiene un momento dipolar en dirección contraria al campo eléctrico y por esta razón aumenta su energía cuando se encuentra en la presencia del campo eléctrico. Por último, el estado $\frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 0, 0\rangle + |2, 1, 0\rangle)$ tiene un momento dipolar en la dirección del campo eléctrico, de modo que disminuye su energía en la presencia del campo eléctrico. Este fenómeno se puede ver en la siguiente figura en la que se han representado estos estados.



En estos últimos apartados hemos visto la utilidad de método de perturbaciones, que nos ha permitido analizar problemas que no tiene solución analítica.