Wykład XIII Mechanika kwantowa

Rachunek zaburzeń dla stanów zdegenerowanych

Tak jak poprzednio poszukujemy rozwiązania równania

$$\hat{H}\varphi = E\varphi,$$

znając ścisłe rozwiązania równania o zbliżonym hamiltonianie $\hat{H}_{(0)}$. Teraz jednak stan niezaburzony jest zdegenerowany. Przyjmujemy, że mamy n stanów opisywanych funkcjami falowymi $\varphi^1_{(0)}, \varphi^2_{(0)}, \ldots \varphi^n_{(0)}$, o energii $E_{(0)}$. Hamiltonian $\hat{H}$ i poszukiwane funkcje własne φ przestawiamy w postaci

$$\hat{H} = \hat{H}_{(0)} + \hat{H}_{(1)}, \qquad \varphi^i = \varphi^i_{(0)} + \varphi^i_{(1)}, \quad i = 1,2,\ldots,n.$$

Stany niezaburzone $\varphi^i_{(0)}$ są zdegenerowane. Zaburzenie może spowodować usunięcie degeneracji, wówczas zaburzone energie odpowiadające różnym stanom będą różne. Stany zaburzone φ^i, mogą również pozostać zdegenerowane, tzn. poprawki do energii będą takie same dla wszystkich stanów. Możliwy jest także sytuacja pośrednia – zaburzenie usuwa degenerację częściowo.

Zakładamy, jak poprzednio, że $\hat{H}_{(1)}$ jest dużo mniejsze niż $\hat{H}_{(0)}$, $\varphi^i_{(1)}$ jest dużo mniejsze niż $\varphi^i_{(0)}$ oraz $E^i_{(1)}$ jest dużo mniejsze od $E_{(0)}$.

Równanie, które chcemy rozwiązać, przyjmuje postać[1]

$$\left(\hat{H}_{(0)} + \hat{H}_{(1)}\right)\left(\varphi^i_{(0)} + \varphi^i_{(1)}\right) = \left(E_{(0)} + E^i_{(1)}\right)\left(\varphi^i_{(0)} + \varphi^i_{(1)}\right).$$

Pamiętając, że $\hat{H}_{(0)}\varphi^i_{(0)} = E_{(0)}\varphi^i_{(0)}$ i pomijając wyrazy „kwadratowo małe" dostajemy

$$\hat{H}_{(0)}\varphi^i_{(1)} + \hat{H}_{(1)}\varphi^i_{(0)} = E_{(0)}\varphi^i_{(1)} + E^i_{(1)}\varphi^i_{(0)}.$$

Funkcje tworzące lewą i prawą stronę równania mnożymy teraz skalarnie przez funkcję $\varphi^j_{(0)}$ i dostajemy

$$\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi^i_{(1)} + \hat{H}_{(1)}\varphi^i_{(1)}\right) = \left(\varphi^j_{(0)}, E_{(0)}\varphi^i_{(1)} + E^i_{(1)}\varphi^i_{(0)}\right).$$

Pamiętając, że iloczyn skalarny jest linowy w drugim argumencie mamy

$$\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi^i_{(1)}\right) + \left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^i_{(0)}\right) = \left(\varphi^j_{(0)}, E_{(0)}\varphi^i_{(1)}\right) + \left(\varphi^j_{(0)}, E^i_{(1)}\varphi^i_{(0)}\right).$$

[1] Nie stosujemy tutaj konwencji sumacyjnej, czyli reguły sumowania po powtarzających się indeksach.

Prawą stronę równania zapisujemy jako

$$\left(\varphi^{j}_{(0)}, E_{(0)}\varphi^{i}_{(1)}\right) + \left(\varphi^{j}_{(0)}, E^{i}_{(1)}\varphi^{i}_{(0)}\right) = E_{(0)}\left(\varphi^{j}_{(0)}, \varphi^{i}_{(1)}\right) + E^{i}_{(1)}\left(\varphi^{j}_{(0)}, \varphi^{i}_{(0)}\right).$$

Ponieważ operator $\hat{H}_{(0)}$ jest hermitowski, więc

$$\left(\varphi^{j}_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi^{i}_{(1)}\right) = \left(\hat{H}_{(0)}\varphi^{j}_{(0)}, \varphi^{i}_{(1)}\right) = E_{(0)}\left(\varphi^{j}_{(0)}, \varphi^{i}_{(1)}\right).$$

Uwzględniając jeszcze, że funkcje falowe $\varphi^{i}_{(0)}$ są unormowane i wzajemnie ortogonalne tzn. $\left(\varphi^{i}_{(0)}, \varphi^{j}_{(0)}\right) = \delta^{ij}$, otrzymujemy

$$E_{(0)}\left(\varphi^{j}_{(0)}, \varphi^{i}_{(1)}\right) + \left(\varphi^{j}_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^{i}_{(0)}\right) = E_{(0)}\left(\varphi^{j}_{(0)}, \varphi^{i}_{(1)}\right) + E^{i}_{(1)}\delta^{ij}.$$

Równanie na poprawki do energii niezaburzonej przyjmuje postać.

$$\left(\varphi^{j}_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^{i}_{(0)}\right) - E^{i}_{(1)}\delta^{ij} = 0.$$

Widzimy, że jeśli $i \neq j$, mamy

$$\left(\varphi^{j}_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^{i}_{(0)}\right) = 0.$$

Czyli wyprowadzone równanie ma sens tylko wtedy, gdy niediagonalne wyrazy macierzy $\left(\varphi^{j}_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^{i}_{(0)}\right)$ znikają tzn. $\left(\varphi^{j}_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^{i}_{(0)}\right) = 0$ dla $i \neq j$. Wówczas

$$E^{i}_{(1)} = \left(\varphi^{i}_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^{i}_{(0)}\right).$$

Otrzymaliśmy więc wyrażenie bardzo zbliżone do formuły odpowiadającej przypadkowi stanów niezdegenerowanych. Bardzo podobnie też znajdujemy poprawki do funkcji falowych. Warto też podkreślić, że warunek $\left(\varphi^{j}_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^{i}_{(0)}\right) = 0$ dla $i \neq j$ nie rozstrzyga, czy zaburzenie usuwa degenerację czy nie.

Efekt skończonych rozmiarów jądra

Obliczymy teraz przesunięcia wzbudzonych poziomów atomu wodoru, które, jak wiadomo, są zdegenerowane. Wyprowadzony poprzednio Hamiltonian zaburzający równy jest

$$\hat{H}_{(1)} = -e^2 \begin{cases} \dfrac{3}{2R} - \dfrac{r^2}{2R^3} - \dfrac{1}{r}, & r < R, \\ 0, & r \geq R. \end{cases}$$

<u>Wykład XIII cd.</u> Mechanika kwantowa

Rozważmy n-ty poziom, który zdegenerowany jest n^2 krotnie ze względu na liczby kwantowe l i m. Wyprowadzony wzór na poprawkę do energii ma zastosowanie, jeśli $\left(\varphi_{nlm},\hat{H}_{(1)}\varphi_{nl'm'}\right)=0$ dla $l\neq l'$ lub $m\neq m'$. Ponieważ $\hat{H}_{(1)}$ zależy tylko od zmiennej radialnej, więc ortogonalność harmonik sferycznych gwarantuje spełnienie tego warunku. A zatem poprawkę do energii stanu (n,l,m) obliczamy ze wzoru

$$E_{(1)}^{nlm}=\left(\varphi_{nlm},\hat{H}_{(1)}\varphi_{nlm}\right)=\int d^3r\,\varphi_{nlm}^*(\vec{r})\hat{H}_{(1)}\varphi_{nlm}(\vec{r})\,.$$

Przedstawiając funkcję falową atomu wodoru w postaci

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

mamy

$$E_{(1)}^{nlm}=\int d^2\Omega\,Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)\int_0^\infty dr\,r^2R_{nl}(r)\hat{H}_{(1)}R_{nl}(r)\,.$$

Ponieważ harmoniki sferyczne są unormowane tzn. $\int d^2\Omega\,Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{lm}(\theta,\varphi)=1$, znajdujemy

$$E_{(1)}^{nl}=\int_0^\infty dr\,r^2R_{nl}(r)\hat{H}_{(1)}R_{nl}(r)\,.$$

Poprawka nie zależy od liczby kwantowej m, więc zburzenie spowodowane skończonymi rozmiarami jądra atomowego nie powoduje usunięcia degeneracji poziomów atomu ze względu na liczbę kwantową m.

<u>Efekt Zeemana</u>

Przyjmując, jak poprzednio, że pole magnetyczne jest jednorodne i skierowane wzdłuż osi z, hamiltonian zaburzający ma postać

$$\hat{H}_{(1)}=\frac{eB}{2m_ec}\hat{L}_z\,.$$

Warunek $\left(\varphi_{nlm},\hat{H}_{(1)}\varphi_{nl'm'}\right)=0$ dla $l\neq l'$ lub $m\neq m'$ spełniony jest trywialnie, bowiem $\varphi_{nl'm'}$ jest funkcja własną $\hat{L}_z$ (z wartością własną $m'\hbar$). A zatem

$$\left(\varphi_{nlm},\hat{H}_{(1)}\varphi_{nl'm'}\right)=\frac{eB}{2m_ec}\left(\varphi_{nlm},\hat{L}_z\varphi_{nl'm'}\right)=\frac{eB}{2m_ec}m'\hbar\delta^{ll'}\delta^{mm'}\,.$$

Poprawkę do energii znajdujemy jako

$$E_{(1)}^{nlm} = \left(\varphi_{nlm}, \hat{H}_{(1)}\varphi_{nlm}\right) = \frac{eB}{2m_e c}\left(\varphi_{nlm}, \hat{L}_z \varphi_{nlm}\right) = \frac{eB}{2m_e c} m\hbar .$$

Widzimy, że poprawka zależy tylko od liczby kwantowej m, więc efekt Zeemana usuwa degenerację ze względu na liczbę kwantową m, pozostawiając degenerację ze względu na liczbę kwantową l.

Efekt Starka

Przyjmując, jak poprzednio, że pole elektryczne jest jednorodne i skierowane wzdłuż osi z, hamiltonian zaburzający ma postać

$$\hat{H}_{(1)} = e\mathcal{E}z .$$

Obliczamy

$$\left(\varphi_{nlm}, \hat{H}_{(1)}\varphi_{nl'm'}\right) = \int d^3r\, \varphi_{nlm}^*(\vec{r})\hat{H}_{(1)}\varphi_{nl'm'}(\vec{r}) = e\mathcal{E}\int d^3r\, z\, \varphi_{nlm}^*(\vec{r})\varphi_{nl'm'}(\vec{r}) .$$

Przedstawiając funkcję falową w postaci $\varphi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$ i pamiętając, że $z = r\cos\theta$, znajdujemy

$$\left(\varphi_{nlm}, \hat{H}_{(1)}\varphi_{nl'm'}\right) = e\mathcal{E}\int d^2\Omega \cos\theta\, Y_{lm}^*(\theta,\varphi)Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\int_0^\infty dr\, r^3 R_{nl}(r)R_{nl'}(r) .$$

Jak widzimy, w ogólności

$$\left(\varphi_{nlm}, \hat{H}_{(1)}\varphi_{nl'm'}\right) \neq 0 \text{ dla } l \neq l' \text{ lub } m \neq m' ,$$

więc wyprowadzone formuły na poprawkę do energii nie stosują się do efektu Starka.

Przypadek: $\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^i_{(0)}\right) \neq 0$.

Fakt, że $\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^i_{(0)}\right) \neq 0$, jest sygnałem, rachunek zaburzeń prowadzimy dla niewłaściwie wybranych stanów zdegenerowanych. Należy pamiętać, że zamiast stanów $\varphi^1_{(0)}, \varphi^2_{(0)}, \ldots \varphi^n_{(0)}$ o energii $E_{(0)}$ możemy rozważać ich kombinacje liniowe tzn. stany $\tilde{\varphi}^1_{(0)}, \tilde{\varphi}^2_{(0)}, \ldots \tilde{\varphi}^n_{(0)}$ dane wzorem $\tilde{\varphi}^i_{(0)} = \sum_{j=1}^{n} \alpha_i^j \varphi^j_{(0)}$ (α_i^j są współczynnikami liczbowymi), które również mają energię $E_{(0)}$. Jeśli zaburzenie usuwa degenerację, to zaburzone stany niezdegenerowane mogą odpowiadać kombinacji liniowej niezaburzonych stanów zdegenerowanych. Rachunek zaburzeń więc prowadzimy dla stanów $\tilde{\varphi}^1_{(0)}, \tilde{\varphi}^2_{(0)}, \ldots \tilde{\varphi}^n_{(0)}$ i sam rachunek zdeterminuje wartości współczynników α_i^j.

Tak zatem poszukujemy rozwiązania równania

$$\hat{H}\varphi = E\varphi,$$

znając ścisłe rozwiązania równania o zbliżonym hamiltonianie $\hat{H}_{(0)}$. Stan niezaburzony jest zdegenerowany. Przyjmujemy, że mamy n stanów opisywanych funkcjami falowymi $\tilde{\varphi}^1_{(0)}, \tilde{\varphi}^2_{(0)}, \ldots \tilde{\varphi}^n_{(0)}$ o energii $E_{(0)}$. Hamiltonian $\hat{H}$ i poszukiwane funkcje własne φ przestawiamy w postaci

$$\hat{H} = \hat{H}_{(0)} + \hat{H}_{(1)}, \qquad \varphi^i = \tilde{\varphi}^i_{(0)} + \varphi^i_{(1)}, \quad i = 1,2,\ldots,n.$$

Zakładamy, jak poprzednio, że $\hat{H}_{(1)}$ jest dużo mniejsze niż $\hat{H}_{(0)}$, $\varphi^i_{(1)}$ jest dużo mniejsze niż $\tilde{\varphi}^i_{(0)}$ oraz $E^i_{(1)}$ jest dużo mniejsze od $E_{(0)}$.

Równanie, które chcemy rozwiązać, przyjmuje postać

$$\left(\hat{H}_{(0)} + \hat{H}_{(1)}\right)\left(\tilde{\varphi}^i_{(0)} + \varphi^i_{(1)}\right) = \left(E_{(0)} + E^i_{(1)}\right)\left(\tilde{\varphi}^i_{(0)} + \varphi^i_{(1)}\right).$$

Pamiętając, że $\hat{H}_{(0)}\tilde{\varphi}^i_{(0)} = E_{(0)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}$ i pomijając wyrazy „kwadratowo małe" dostajemy

$$\hat{H}_{(0)}\varphi^i_{(1)} + \hat{H}_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)} = E_{(0)}\varphi^i_{(1)} + E^i_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}.$$

Funkcje tworzące lewą i prawą stronę równania mnożymy teraz skalarnie przez funkcję $\varphi^j_{(0)}$ i dostajemy

$$\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi^i_{(1)} + \hat{H}_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}\right) = \left(\varphi^j_{(0)}, E_{(0)}\varphi^i_{(1)} + E^i_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}\right).$$

Pamiętając, że iloczyn skalarny jest linowy w drugim argumencie, mamy

$$\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi^i_{(1)}\right) + \left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}\right) = \left(\varphi^j_{(0)}, E_{(0)}\varphi^i_{(1)}\right) + \left(\varphi^j_{(0)}, E^i_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}\right).$$

Prawą stronę równania zapisujemy jako

$$\left(\varphi^j_{(0)}, E_{(0)}\varphi^i_{(1)}\right) + \left(\varphi^j_{(0)}, E^i_{(1)}\varphi^i_{(0)}\right) = E_{(0)}\left(\varphi^j_{(0)}, \varphi^i_{(1)}\right) + E^i_{(1)}\left(\varphi^j_{(0)}, \tilde{\varphi}^i_{(0)}\right).$$

Ponieważ operator $\hat{H}_{(0)}$ jest hermitowski, więc

$$\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(0)}\varphi^i_{(1)}\right) = \left(\hat{H}_{(0)}\varphi^j_{(0)}, \varphi^i_{(1)}\right) = E_{(0)}\left(\varphi^j_{(0)}, \varphi^i_{(1)}\right).$$

Dostajemy zatem

$$\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}\right) = E^i_{(1)}\left(\varphi^j_{(0)}, \tilde{\varphi}^i_{(0)}\right).$$

Zakładając, że funkcje falowe $\varphi^i_{(0)}$ są unormowane i wzajemnie ortogonalne, tzn. $\left(\varphi^i_{(0)}, \varphi^j_{(0)}\right) = \delta^{ij}$, obliczamy $\left(\varphi^j_{(0)}, \tilde{\varphi}^i_{(0)}\right)$ oraz $\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}\right)$:

$$\left(\varphi^j_{(0)}, \tilde{\varphi}^i_{(0)}\right) = \left(\varphi^j_{(0)}, \sum_{k=1}^{n} \alpha^k_i \varphi^k_{(0)}\right) = \sum_{k=1}^{n} \alpha^k_i \left(\varphi^j_{(0)}, \varphi^k_{(0)}\right) = \sum_{k=1}^{n} \alpha^k_i \delta^{jk} = \alpha^j_i,$$

$$\left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\tilde{\varphi}^i_{(0)}\right) = \left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\sum_{k=1}^{n} \alpha^k_i \varphi^k_{(0)}\right) = \sum_{k=1}^{n} \left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^k_{(0)}\right)\alpha^k_i \quad .$$

Po wprowadzeniu oznaczenia $W^{jk} \equiv \left(\varphi^j_{(0)}, \hat{H}_{(1)}\varphi^k_{(0)}\right)$ dostajemy

$$\sum_{k=1}^{n} W^{jk}\alpha^k_i - E^i_{(1)}\alpha^j_i = 0 \ ,$$

co można przepisać w postaci

$$\sum_{k=1}^{n} (W^{jk} - E^i_{(1)}\delta^{jk})\alpha^k_i = 0 .$$

Przy określonym i, jest to jednorodne równanie na n współczynników α^k_i, $k = 1, 2, \ldots n.$ Równanie jednorodne $AX = 0$, gdzie A jest macierzą a X szukanym wektorem, ma rozwiązanie, jeśli $\det A = 0$. A zatem równanie na poprawki do energii $E_{(1)}$ przybiera postać

$$\det(W - E_{(1)}I) = 0 ,$$

gdzie I jest macierzą jednostkową.

Efekt Starka dla pierwszego stanu wzbudzonego atomu wodoru

Przyjmując, jak poprzednio, że pole elektryczne jest jednorodne i skierowane wzdłuż osi z, hamiltonian zaburzający ma postać

$$\hat{H}_{(1)} = e\mathcal{E}z\,.$$

Funkcje falowe niezaburzonego pierwszego stanu wzbudzonego atomu wodoru mają zwykłą postać $\varphi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\varphi)$, przy czym

$$R_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2^3 a_B^3}}\left(2 - \frac{r}{a_B}\right)e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{2^3 a_B^3}}\frac{r}{\sqrt{3}\,a_B}\,e^{-\frac{r}{2a_B}}$$

$$Y_{00}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_{1\pm1}(\theta,\varphi) = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$$

Obliczamy teraz $\left(\varphi_{2lm}, \hat{H}_{(1)}\varphi_{2l'm'}\right)$, pamiętając, że $z = r\cos\theta$. Wprowadzamy oznaczenia: $\varphi_1 \equiv \varphi_{200}$, $\varphi_2 \equiv \varphi_{21-1}$, $\varphi_3 \equiv \varphi_{210}$, $\varphi_4 \equiv \varphi_{211}$ oraz $W^{ij} \equiv \left(\varphi_i, \hat{H}_{(1)}\varphi_j\right)$. Ponieważ $\hat{H}_{(1)}$ nie zależy od kąta azymutalnego, więc ortogonaloność funkcji φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 ze względu na liczbę m sprawia, że

$$W^{12} = W^{21} = W^{14} = W^{41} = W^{23} = W^{32} = W^{24} = W^{42} = W^{34} = W^{43} = 0\,.$$

Łatwo też zauważyć, że znikają wszystkie diagonalne wyrazy macierzy W^{ij}

$$W^{11} = W^{22} = W^{33} = W^{44} = 0\,,$$

bowiem

$$\int_0^\pi d\theta\cos\theta = \int_0^\pi d\theta\cos\theta\sin^2\theta = \int_0^\pi d\theta\cos^3\theta = 0\,.$$

Jedyne nieznikające wyrazy macierzy W^{ij} to W^{13} i W^{31}, przy czym $W^{13} = W^{31}$, ponieważ funkcje φ_1, φ_3 są rzeczywiste. Obliczamy

$$W^{13} = e\mathcal{E}\int d^2\Omega\cos\theta\, Y_{00}^*(\theta,\varphi)Y_{10}(\theta,\varphi)\int_0^\infty dr\, r^3 R_{20}(r)R_{21}(r)$$

$$= e\mathcal{E}\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^\pi d\theta\sin\theta\cos^2\theta\,\frac{1}{2^3\sqrt{3}a_B^4}\int_0^\infty dr\, r^4\left(2 - \frac{r}{a_B}\right)e^{-r/a_B} = -3e\mathcal{E}a_B\,.$$

Wykład XIII cd. Mechanika kwantowa

Równanie na zaburzenia energii ma postać

$$\begin{vmatrix} -E_{(1)} & 0 & W^{13} & 0 \\ 0 & -E_{(1)} & 0 & 0 \\ W^{31} & 0 & -E_{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_{(1)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E_{(1)} & 0 & W^{13} \\ 0 & -E_{(1)} & 0 \\ W^{13} & 0 & -E_{(1)} \end{vmatrix} (-E_{(1)}) = \left((E_{(1)})^2 - (W^{13})^2\right)(E_{(1)})^2 = 0 .$$

Rozwiązaniami są $E_{(1)} = 0$ oraz $E_{(1)} = \pm W^{13} = \mp 3e\mathcal{E}a_B$. A zatem, pierwszy poziom wzbudzony atomu wodoru o energii $E_2 = -\frac{Ry}{4}$, gdzie $Ry \equiv \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$ jest stałą Rydberga, rozszczepia się w polu elektrycznym na trzy poziomy $E_2 - 3e\mathcal{E}a_B$, E_2 oraz $E_2 + 3e\mathcal{E}a_B$. Poziomowi E_2 odpowiada kombinacja liniowa stanów $\varphi_2 \equiv \varphi_{21-1}$ i $\varphi_4 \equiv \varphi_{211}$ zaś poziomom $E_2 \pm 3e\mathcal{E}a_B$ kombinacja liniowa $\varphi_1 \equiv \varphi_{200}$ i $\varphi_3 \equiv \varphi_{210}$.