

Vorlesung 7

Atom im statischen elektrischen Feld

Wir betrachten ein System von mehreren geladenen Teilchen im externen statischen elektrischen Feld. Das Feld ist auf der Längenskala des Atoms ortsunabhängig. D.h., die zusätzliche potentielle Energie ist

$$\Delta H_{\mathcal{E}} = - \sum e_a \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{r}_a = - \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d}, \quad (1)$$

wobei $\vec{d}$ das Dipolmoment des Systems ist. Die Aufspaltung der Energieniveaus durch ein externes elektrisches Feld nennt man “Stark-Effekt.”

Wir betrachten $\Delta H_{\mathcal{E}}$ als eine Störung. In diesem Fall verändert sich die Wellenfunktion zu

$$|\psi\rangle = |k\rangle - \sum_{n \neq k} \frac{\langle n | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d} | k \rangle}{E_k - E_n} |n\rangle, \quad (2)$$

wobei $|n\rangle, E_n$ die Wellenfunktionen und die Energien des “ungestörten” Systems sind.

Mit dieser Wellenfunktion können wir das Dipolmoment des Systems berechnen

$$\langle \psi | \vec{d} | \psi \rangle = \langle k | \vec{d} | k \rangle - \sum_{n \neq k} \frac{\langle k | \vec{d} | n \rangle \langle n | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d} | k \rangle}{E_k - E_n} - \sum_{n \neq k} \frac{\langle k | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d} | n \rangle \langle n | \vec{d} | k \rangle}{E_k - E_n}. \quad (3)$$

Es passiert oft, dass das ursprüngliche Dipolmoment des Systems $\vec{d}_{kk,u} = \langle k | \vec{d} | k \rangle = 0$ ist. Der Grund dafür ist, dass $\vec{d} \sim \vec{r}$ ist und die Parität von $\vec{r}$ (-1) ist. Falls $|k\rangle$ eine bestimmte Parität hat, dann gilt deswegen $\langle k | \vec{d} | k \rangle = 0$. Das bedeutet, dass unser System kein ursprüngliches Dipolmoment hat. Das einzige, was in dem Fall bleibt, ist ein induziertes Dipolmoment welches wir so schreiben

$$\vec{d}_{kk,\text{ind}}^i = \alpha_{kk}^{ij} \mathcal{E}^j, \quad (4)$$

wobei α_{kk}^{ij} der Polarisierbarkeitstensor ist

$$\alpha_{kk}^{ij} = \sum_{n \neq k} \frac{\langle k | \vec{d}^i | n \rangle \langle n | \vec{d}^j | k \rangle + \langle k | \vec{d}^j | n \rangle \langle n | \vec{d}^i | k \rangle}{E_n - E_k}. \quad (5)$$

Generell schreiben wir das Dipolmoment als eine Summe von ursprünglichen und induzierten Dipolmomenten und berechnen die Energie des Zustandes $|k\rangle$. Wir erhalten

$$E_k = E_k^{(0)} - \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d}_{kk,u} - \frac{1}{2} \alpha_{kk}^{ij} \mathcal{E}_i \mathcal{E}_j. \quad (6)$$

Weil $[\vec{J}^2, \Delta H_{\mathcal{E}}] \neq 0$, ist der Drehimpuls nicht erhalten. Falls andererseits $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E} \vec{e}_z$ ist, ist $[J_z, \Delta H_{\mathcal{E}}] = 0$; d.h., dass die Projektion des Drehimpulses auf die z -Achse erhalten ist.

Wenn die Störung viel kleiner als die Aufspaltung des ursprünglichen Energieniveaus ist, können wir die Energieverschiebung berechnen. Der Polarisierbarkeitstensor ist

$$\alpha_{kk}^{ij} = \langle k | \hat{\alpha}_k^{ij} | k \rangle, \quad \hat{\alpha}_k^{ij} = \sum_{n \neq k} \frac{\vec{d}^i | n \rangle \langle n | \vec{d}^j + \vec{d}^j | n \rangle \langle n | \vec{d}^i}{E_n - E_k} \quad (7)$$

Wir können $\hat{\alpha}_{kk}^{ij}$ durch andere Operatoren schreiben, analog zum Vektormodell,

$$\hat{\alpha}_k^{ij} = \chi_k \delta^{ij} + \beta_k \left[J^i J^j + J^j J^i - \frac{2}{3} \delta_{ij} \vec{J}^2 \right]. \quad (8)$$

Wenn wir jetzt diesen Tensor mit dem elektrischen Feld kontrahieren und dann das Matricelement berechnen, bekommen wir

$$\begin{aligned} \hat{\alpha}_k^{ij} \mathcal{E}^i \mathcal{E}^j &= \chi_k \mathcal{E}^2 + \beta_k \mathcal{E}^2 \left[2J_z^2 - \frac{2}{3} \vec{J}^2 \right], \\ \langle k | \hat{\alpha}_k^{ij} \mathcal{E}^i \mathcal{E}^j | k \rangle &= \mathcal{E}^2 \left\{ \chi_k + \beta_k \left[2\hbar^2 m^2 - \frac{2}{3} \hbar^2 j(j+1) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (9)$$

Die Energieverschiebung (falls $\vec{d}_{kk,u} = 0$ ist) ist dann durch zwei Parameter, χ_k und β_k , parametrisiert und lautet

$$\Delta E_k = -\frac{\mathcal{E}^2}{2} \left\{ \chi_k + \beta_k \hbar^2 \left[2m^2 - \frac{2}{3} j(j+1) \right] \right\}, \quad (10)$$

Falls $J = 0$ ist, brauchen wir nur χ . Dieses erhalten wir, indem wir α_{ij} unter Ausnutzung von Gl. (7) und (8) mit δ_{ij} kontrahieren und die Symmetrie des Systems für $J = 0$ berücksichtigen

$$\chi_{k,J=0} = 2 \sum_{n \neq k} \frac{|\langle k | d^z | n \rangle|^2}{E_n - E_k}. \quad (11)$$

Generell ist es schwierig, diese Grösse explizit zu berechnen. Um zu sehen, wie es funktionieren könnte, werden wir das für den Fall des Grundzustandes des Wasserstoffatoms tun. In dem Fall müssen wir

$$\chi_1 = 2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle 1 | z | n \rangle|^2}{E_n - E_1} \quad (12)$$

berechnen.

Wir fangen mit einer Abschätzung an. Wir schreiben

$$\begin{aligned} \chi_1 &= 2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle 1 | z | n \rangle|^2}{E_n - E_1} = 2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{E_2 - E_1}{E_n - E_1} \frac{|\langle 1 | z | n \rangle|^2}{E_2 - E_1} \leq 2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle 1 | z | n \rangle|^2}{E_2 - E_1} \\ &= \frac{2e^2}{E_2 - E_1} \langle 1 | z^2 | 1 \rangle = \frac{2e^2}{3(E_2 - E_1)} \langle 1 | r^2 | 1 \rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

wobei wir die Vollständigkeit von Quantenzuständen benutzt haben. Es gilt

$$E_n = -\frac{mc^2\alpha^2}{2n^2} \Rightarrow \frac{2e^2}{E_2 - E_1} = \frac{16}{3} a_B, \quad (14)$$

und¹

$$\langle 1|r^2|1\rangle = \frac{\langle 1|r^2|1\rangle}{\langle 1|1\rangle} = \frac{\int_0^\infty dr r^4 e^{-2r/a_B}}{\int_0^\infty dr r^2 e^{-2r/a_B}} = \left(\frac{a_B}{2}\right)^2 \frac{\Gamma(5)}{\Gamma(3)} = 3a_B^2. \quad (15)$$

Somit finden wir die Abschätzung

$$\chi_1 < \frac{16}{3} a_B^3. \quad (16)$$

Wir können auch eine untere Grenze berechnen

$$\chi_1 = 2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle 1|z|n\rangle|^2}{E_n - E_1} > 2e^2 \frac{|\langle 1|z|n=2, l=1, m=0\rangle|^2}{E_2 - E_1}. \quad (17)$$

Dieses Integral kann man berechnen; die Wellenfunktionen, die man braucht zusätzlich zu der Wellenfunktion des Grundzustandes, finden man in Gl.(39). Wir bekommen

$$\chi_1 > \frac{16a_B^3}{3} \frac{2^{15}}{3^{10}}. \quad (18)$$

Wir kombinieren Gl. (18) und Gl. (16) und erhalten

$$0.55 < \frac{\chi_1}{\chi_0} < 1, \quad (19)$$

wobei $\chi_0 = 16/3a_B^3$ ist. Die Gl.(19) ergibt ziemlich gute Einschätzung für die Polarisierbarkeit des Grundzustandes des Wasserstoffatoms (das exakte Ergebniss ist $0.87\chi_0$, sehe unten).

Als nächsten Schritt werden wir χ_1 exakt berechnen. Wir müssen dafür die Summe über die Zustände n in Gl. (12) durchführen. Wir wollen die Vollständigkeit des Hilbertsraumes ausnutzen, müssen dafür dann aber den Nenner loswerden und den Grundzustand $|1\rangle$ in der Summe einbeziehen. Das zweite Problem ist einfach, weil $\langle 1|z|1\rangle = 0$ ist. Um das erste Problem zu lösen, führen wir einen Operator $\hat{\xi}$ ein, für den

$$z|1\rangle = [\hat{\xi}, H] |1\rangle \quad (20)$$

gelten soll. Dann können wir Gl. (12) umschreiben

$$\chi_1 = 2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{\langle 1|z|n\rangle \langle n|[\hat{\xi}, H]|1\rangle}{E_n - E_1} = 2e^2 \sum_{n \neq 1} \frac{\langle 1|z|n\rangle \langle n|\hat{\xi}|1\rangle (E_1 - E_n)}{E_n - E_1} = -2e^2 \langle 1|z\hat{\xi}|1\rangle. \quad (21)$$

¹ $\Gamma(n) = (n-1)!$

Es bleibt “nur” den Operator $\hat{\xi}$ zu bestimmen. Wir nehmen an, dass der Operator $\hat{\xi}$ nur von Koordinaten abhängig ist. Dann gilt

$$[\hat{\xi}, H] = - \left[\frac{\vec{p}^2}{2m}, \hat{\xi} \right]. \quad (22)$$

Um auf die Idee zu kommen, wie $\hat{\xi}$ aussehen soll, berechnen wir ein paar Kommutatoren.

$$[\vec{p}^2, z] = [p_z^2, z] = 2p_z[p_z, z] = -2\hbar^2 \frac{\partial}{\partial z}. \quad (23)$$

Zudem gilt

$$\frac{\partial}{\partial z} |1\rangle = -\frac{z}{ra_B} |1\rangle, \quad (24)$$

weil $|1\rangle \sim e^{-r/a_B}$ ist. Wir finden dann

$$[H, z]|1\rangle = \frac{\hbar^2}{ma_B} \frac{z}{r} |1\rangle. \quad (25)$$

Als zweiten Kommutator berechnen wir

$$[H, r] = -\frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{1}{r} + \frac{x_k}{r} \frac{\partial}{\partial x_k} \right), \quad (26)$$

sodass

$$[H, r] |1\rangle = -\frac{\hbar^2}{mr} \left(1 - \frac{r}{a_B} \right) |1\rangle. \quad (27)$$

Jetzt können wir den folgenden Kommutator berechnen

$$\begin{aligned} [H, rz]|1\rangle &= (z[H, r] + [H, z]r) |1\rangle = \left(z \frac{-\hbar^2}{mr} \left(1 - \frac{r}{a_B} \right) - \frac{\hbar^2}{m} \frac{d}{dz} r \right) |1\rangle \\ &= -\frac{2\hbar^2}{m} \left[\frac{z}{r} - \frac{z}{a_B} \right] |1\rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

Wir sehen, dass in diesem Kommutator der Term $\sim z|1\rangle$ erscheint, den wir brauchen. Den anderen Term $\sim z/r|1\rangle$ können wir loswerden, indem wir $[H, rz]|1\rangle$ und $[H, z]|1\rangle$, aus Gl. (25), kombinieren.

Wir schreiben

$$\hat{\xi} = \alpha z + \beta \frac{rz}{a_B}, \quad (29)$$

und berechnen den Kommutator

$$[H, \hat{\xi}]|1\rangle = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{z}{ra_B} (\alpha - 2\beta) + \frac{2\beta}{a_B^2} z \right) |1\rangle. \quad (30)$$

Wir wählen $\alpha = 2\beta$ und $\beta = -ma_B^2/(2\hbar^2)$, um z auf die rechte Seite zu bekommen. Der Operator $\hat{\xi}$ ist damit voll definiert und hat die Form

$$\hat{\xi} = -\frac{ma_B^2}{\hbar^2} z \left(1 + \frac{r}{2a_B} \right). \quad (31)$$

Die Polarisierbarkeit des Grundzustandes ist dann

$$\chi_1 = -2e^2 \langle 1 | z \hat{\xi} | 1 \rangle = \frac{2ma_B^2 e^2}{\hbar^2} \langle 1 | z^2 \left(1 + \frac{r}{2a_B} \right) | 1 \rangle. \quad (32)$$

Wir berechnen nun die Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle 1 | z^2 | 1 \rangle &= \frac{1}{3} \langle 1 | r^2 | 1 \rangle = a_B^2, \\ \langle 1 | z^2 r | 1 \rangle &= \frac{1}{3} \langle 1 | r^3 | 1 \rangle = \frac{15}{6} a_B^3, \end{aligned} \quad (33)$$

und bekommen

$$\chi_1 = \frac{9a_B^3}{2}, \quad (34)$$

wobei wir die folgenden Formeln benutzt haben

$$\langle 1 | r^n | 1 \rangle = \frac{\langle 1 | r^n | 1 \rangle}{\langle 1 | 1 \rangle} = \frac{\int_0^\infty dr \, r^{n+2} e^{-2r/a_B}}{\int_0^\infty dr \, r^2 e^{-2r/a_B}} = \left(\frac{a_B}{2} \right)^n \frac{\Gamma(n+3)}{\Gamma(3)} = \frac{a_B^n (n+2)!}{2^{n+1}} \quad (35)$$

Es ist interessant, dass das exakte Ergebnis in Gl. (34) sich nicht viel von der oberen Grenze von χ_1 in Gl. (16) unterscheidet.

Im Wasserstoffatom sind die Energieeigenzustände stark degeneriert. Das führt zu einigen Besonderheiten des Stark-Effekts. Betrachten wir als Beispiel $n = 2$, wo es $2S$ und $2P$ Zustände gibt. Falls wir ein elektrisches Feld entlang der z -Achse einschalten, gibt es die Matrixelemente

$$\langle 2S | \vec{\mathcal{E}} \cdot \vec{d} | 2P \rangle, \quad (36)$$

die von Null verschieden sind. In dem Fall müssen wir die Störungstheorie für entartete Quantenzustände benutzen. Die Wellenfunktionen, die stabil unter Störung sind, sind

$$|\psi_\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2P, L_z = 0\rangle \pm |2S\rangle). \quad (37)$$

Die Energieverschiebung ist

$$\Delta E = \pm \mathcal{E} e \langle 2S | z | 2P, L_z = 0 \rangle. \quad (38)$$

Um dieses Matrixelement zu berechnen, brauchen wir die folgenden Formeln

$$\begin{aligned} z &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta, \varphi) r, \quad |2S\rangle = \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} e^{-r/(2a_B)} \left(1 - \frac{r}{2a_B} \right), \\ |2P, l_z = 0\rangle &= Y_{10}(\theta, \varphi) \frac{1}{\sqrt{24a_B^3}} \frac{r}{a_B} e^{-r/(2a_B)}. \end{aligned} \quad (39)$$

Dann ist es einfach zu zeigen, dass

$$\langle 2S|z|2P, L_z = 0 \rangle = \frac{a_B}{\sqrt{144}} \int_0^\infty dx \, x^4 \left(1 - \frac{x}{2}\right) e^{-x} = -3a_B \quad (40)$$

ist. Dies bedeutet, dass es in diesen Fall einen linearen Stark-Effekt gibt. Das induzierte Dipolmoment ist dann

$$d = -\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \Delta E = \pm 3ea. \quad (41)$$