

1. Wasserstoffatom - kurze Wiederholung

1.1 Wasserstoffatom

In dieser Vorlesung werden wir zu einem großen Teil das in der QM I gewonnene Verständnis der Atommögen vertiefen. Dazu gehören:

- zeitabhängige Störungstheorie, Quantisierung des elektromagnetischen Feldes und Strahlungsübergänge
- relativistische Effekte: Dirac Gleichung für das Elektron, Spin-Bahn Kopplung

Es ist daher nützlich, die bekannten Resultate für das Wasserstoffatom noch einmal kurz zusammenzufassen.

Dazu betrachten wir die Schrödinger Gleichung in 3 Dimensionen:

$$H \psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] = E \psi(\vec{r})$$

↑ Hamiltonoperator

↑ Energieeigenwert

Der Atomkern erzeugt ein sphärisch symmetrisches Potential:

$$V(\vec{r}) \equiv V(r) = -\frac{e^2}{r}; \quad r := |\vec{r}|$$

Daher ist es günstig, zu sphärischen Koordinaten überzugehen

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \vartheta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

Damit ist

$$\begin{aligned} \nabla^2 &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \\ &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\cos \vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \end{aligned}$$

Aufgrund der Rotationssymmetrie erwarten wir, daß der Drehimpuls

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \vec{v}$$

erhalten ist.

In Kugelkoordinaten erhalten wir:

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cot\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \cot\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right]$$

Damit schreiben wir die Schrödinger-Gleichung als

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\vec{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

Die Eigenwerte von \vec{L}^2 sind $\hbar^2 l(l+1)$, mit $l = 0, 1, 2, \dots$

Weiterhin soll $\psi(\vec{r})$ eine Eigenfunktion von L_z sein. Dies ist möglich, da L_z , \vec{L}^2 und H jeweils miteinander kommutieren. Dies führt zu dem Separationsansatz

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi)$$

Mit $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$ folgt $L_z \Phi(\varphi) = \hbar m \Phi(\varphi)$ mit $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. Achtung: nicht mit der Elektronenmasse verwechseln (gleiches Symbol).

Die Gleichung

$$\left[\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} + l(l+1) \right] \Theta(\vartheta) = 0$$

hat die assoziierten Legendre Funktionen $\Theta(\vartheta) = P_{l|m}|(\cos\vartheta)$ als Lösung. Diese wiederum sind definiert durch die Legendre-Polynome

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l \quad \text{als}$$

$$P_{lm}(\xi) = (1 - \xi^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi)$$

Insgesamt erhält man die wohlbekannten Kugelfunktionen:

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} P_{l|m}|(\cos\vartheta) e^{im\varphi} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}}$$

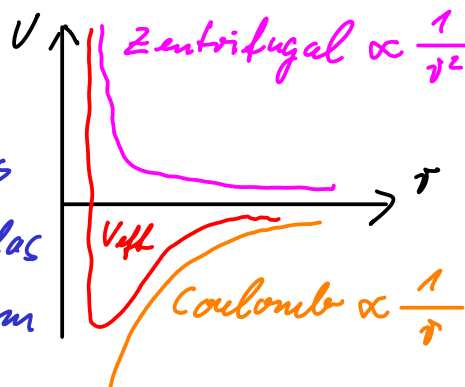
Es bleibt noch, die Gleichung für den Radialteil zu lösen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r)$$

Mit $R(r) = \frac{u(r)}{r}$ erhält diese die Form einer eindimensionalen Schrödingergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m r^2} + V(r)}_{=: V_{\text{eff}}(r)} \right] u(r) = E u(r)$$

Für nichtverschwindenden Drehimpuls sorgen die Zentrifugalkern für das Verschwinden der Wellenfunktion im Kern.



Die normierten (und normierbaren) Lösungen der Radialgleichung sind dann gegeben durch

$$R(r) = R_{nl}(r) = \left[\frac{(n-l-1)! (2\kappa)^3}{2n ((n+l)!)^3} \right]^{\frac{1}{2}} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r)$$

wobei

$$\kappa = \frac{\sqrt{2mE_n}}{\hbar} = \frac{me^2}{\hbar^2 n} = \frac{1}{na},$$

$$a = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (\text{Bohr Radius}),$$

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \approx -\frac{13,6 \text{ eV}}{n^2},$$

$$n = 1, 2, \dots, \quad 0 \leq l \leq n-1,$$

und die zugeordneten Laguerre-Polynome sind gegeben durch

$$L_r^s = \frac{d^s}{dx^s} e^x \frac{d^r}{dx^r} e^{-x} x^r$$

Wir nennen n die Hauptquantenzahl und bemerken:

- R_{nl} hat $N = n - l - 1$ Nullstellen („Knoten“)
- R_{nl} und E_n hängen nicht von der magnetischen Quantenzahl m ab. Diese Entartung kann in einem externen magnetischen Feld aufgehoben werden, so daß m „sichtbar“ wird (Zeeman-Effekt).

Auch die Spin-Bahnkopplung welche wir aus der Dirac-Gleichung für das Elektron herleiten werden, hebt die Entartung auf (\rightarrow Feinstruktur).

Da die Quantenzahl m letztlich messbar ist, lassen die Zustände sich durch die „spektroskopische Notation“ charakterisieren (auch für Vielteilchenatome): $2S+1 L_J$

Dabei sind:

S der Spin des Elektrons / der Elektronen

$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \equiv S, P, D, F, G, \dots$ der Bahndrehimpuls

$|L-S| \leq J \leq L+S$ der Gesamtdrehimpuls

1.2 Zeitunabhängige Störungstheorie

Ein wesentlicher Inhalt dieser Vorlesung ist die zeitunabhängige Störungstheorie. Um ein insgesamt möglichst umfassendes Bild des der Störungstheorie zugrundeliegenden Konzepts zu vermitteln, wiederholen wir hier noch die zeitunabhängige Störungstheorie.

Wir gehen aus von einem ungestörten Hamiltonoperator H_0 , für welchen die exakten Eigenwerte und -vektoren bekannt sein sollen:

$$H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$$

Dabei bilden die Eigenvektoren einen kompletten Satz:

$$1 = \sum_n |n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)}|$$

Gesucht sind näherungsweise Lösungen des Problems

$$(H_0 + \lambda V) |n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |n(\lambda)\rangle$$

Dabei ist V ein Störpotential und λ ein kontinuierlicher Parameter, welchen wir zur Buchführung über die verschiedenen Ordnungen der Störungstheorie benutzen. $E_n(\lambda)$ und $|n(\lambda)\rangle$ sind Funktionen von λ , welche wir

folgendermaßen entwickeln:

$$E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|n(\lambda)\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots$$

Wir setzen diese in die gestörte Schrödingergleichung ein und erhalten

$$(H_0 + \lambda V) (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots)$$

$$= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots)$$

Der Koeffizientenvergleich ergibt

$$\text{- zur } \mathcal{O}(\lambda^0): H_0 |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle$$

$$- \text{zur } \mathcal{O}(\lambda) : H_0 |n^{(1)}\rangle + V |n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(0)}\rangle$$

$$- \text{zur } \mathcal{O}(\lambda^2) : H_0 |n^{(2)}\rangle + V |n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(0)}\rangle$$

usw.

Aus Gründen, welche im folgenden klar werden, weichen wir von der üblichen Konvention der Normierung ab und wählen $\langle n^{(0)} | n \rangle = 1$

$$\text{Damit folgt } \lambda \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle + \dots = 0$$

$$\text{und, da } \lambda \text{ beliebig ist, } \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle = \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle = \dots = 0$$

Wir multiplizieren nun die Gleichung zur $\mathcal{O}(\lambda)$ von links mit $\langle n^{(0)} |$ und benutzen die Gleichung zur $\mathcal{O}(\lambda^0)$, so daß

$$\langle n^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle = E_n^{(1)}$$

Dies ist die Energieverschiebung zur 1. Ordnung in der Störungstheorie, welche zur Behandlung vieler Probleme bereits ausreichend ist. Den korrigierten Eigenvektor drücken wir als Linearkombination der ungestörten Energieeigenzustände aus:

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |m^{(0)}\rangle \Leftrightarrow c_m = \langle m^{(0)} | n^{(1)} \rangle.$$

Nun multiplizieren wir die Gleichung zur $\mathcal{O}(\lambda)$ mit $\langle m^{(0)} |$ für $m \neq n$, so daß folgt

$$c_m E_m^{(0)} + \langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle = c_m E_n^{(0)} \Rightarrow c_m = \frac{\langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\Rightarrow |n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |m^{(0)}\rangle$$

Um die Energieverschiebung in der 2. Ordnung der Störungstheorie zu erhalten, multiplizieren wir die Gleichung zur $\mathcal{O}(\lambda^2)$ mit $\langle n^{(0)} |$, so daß

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(0)} | V | n^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^{(0)} | V | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Im Falle entarteter Energieniveaus ist diese Formel nicht ohne weiteres anwendbar. Wir können jedoch immer eine Basistransformation durchführen, so daß $E_n^{(2)}$ wohldefiniert ist. Seien also

$|n_1^{(0)}\rangle, |n_2^{(0)}\rangle, |n_3^{(0)}\rangle, \dots, |n_N^{(0)}\rangle$ entartet, so daß $H_0 |n_i^{(0)}\rangle = \varepsilon |n_i^{(0)}\rangle$ für $i=1, \dots, N$

Da V hermitesch ist, können wir eine Basis $|\tilde{n}_i^{(0)}\rangle$ finden, mit $|\tilde{n}_i^{(0)}\rangle = \sum_k U_{ik}^{-1} |n_k^{(0)}\rangle$, in welcher

$$\langle \tilde{n}_i^{(0)} | V | \tilde{n}_j^{(0)} \rangle = \tilde{V}_{ij}$$

Dabei ist U eine unitäre Matrix, welche $V_{ij} = \langle n_i^{(0)} | V | n_j^{(0)} \rangle$ entsprechend $\tilde{V} = U V U^{-1}$ diagonalisiert, wobei \tilde{V} eine reelle Diagonalmatrix ist.

Wir erinnern noch daran, daß wir U in folgender Weise erhalten können:

$$\sum_{kl} U_{ik} V_{kl} U_{lj}^{\dagger} = \tilde{V}_{ij} \delta_{ij} \quad | * U_{\tau i}^{-1}$$

$$\sum_{\ell} V_{\tau \ell} U_{\ell j}^{\dagger} = \tilde{V}_{ij} U_{\tau j}^{\dagger}$$

Die Spalten von U^{\dagger} erfüllen eine Eigenwertgleichung, und da V hermitesch ist erhalten wir N linear unabhängige Vektoren, die auf eins normiert die Spalten einer unitären Matrix ergeben.

1.3 Stark-Effekt

Eine wichtige Anwendung der zeitunabhängigen Störungstheorie ist die Verschiebung des Energieniveaus von Atomen in homogenen und zeitlich konstanten Magnetfeldern (Zeeman-Effekt) oder elektrischen Feldern (Stark-Effekt). Wir kommen zurück zum Zeeman-Effekt, wenn wir die relativistische Spin-Bahnkopplung herleiten. Hier diskutieren wir den Stark-Effekt, der alle Aspekte der oben hergeleiteten Störungstheorie illustriert.

Die Störung des Hamiltonoperators für das Elektron in einem Wasserstoffatom durch ein elektrisches Feld \vec{E} in z-Richtung ist gegeben durch

$$V = -e \vec{E} \cdot \vec{x} = -e E z$$

Wir erwarten, daß V nur nichtverschwindende Matrixelemente für Zustände mit einmal gerader (gerade Wellenfunktion) und ungerader Parität (ungerade Wellenfunktion) besitzt. Eine stärkere Einschränkung folgt mit $[L_z, z] = 0$ und den Matrixelementen

$$\langle n, l, m | [L_z, z] | n', l', m' \rangle = \hbar (m - m') \langle n, l, m | z | n', l', m' \rangle = 0$$

Für nichtverschwindende Matrixelemente von V muß also $m = m'$ gelten. Im Zusammenhang mit der Diskussion der optischen Übergänge werden wir noch zeigen, daß für nichtverschwindende Matrixelemente von z auch $l' = l \pm 1$ gelten muß.

1.3.1 Energieverschiebung des Grundzustands: quadratischer Stark-Effekt

Letztere Bedingung hat die (obwohl offensichtliche)

Konsequenz, daß $E_{1,0,0}^{(1)} = \langle 1,0,0 | -eEz | 1,0,0 \rangle = 0$ ist, d.h. daß die Korrektur zu 1. Ordnung in der Störungstheorie verschwindet. In 2. Ordnung erhalten wir

$$E_{1,0,0}^{(2)} = \sum_{n=2}^{\infty} e^2 E^2 \frac{|\langle n,1,0 | z | 1,0,0 \rangle|^2}{E_{1,0,0} - E_{n,1,0}},$$

wobei wir die Bedingungen $m=m'$ und $l'=l \pm 1$ verwendet haben. Die Integrale und die Summe lassen sich durchführen und wir geben hier das Ergebnis an:

$$E_{1,0,0}^{(2)} = -\frac{9}{4} a^3 E^2$$

Aufgrund dieses Zusammenhangs zwischen Energie und Feldstärke spricht man vom quadratischen Stark-Effekt. Wir merken auch an, daß der gestörte Grundzustand näherungsweise die Form

$$|1,0,0\rangle - \sum_{n=2}^{\infty} eE \frac{\langle n,1,0 | z | 1,0,0 \rangle}{E_{1,0,0} - E_{n,1,0}} |n,1,0\rangle$$

hat und somit eine Linearkombination ist aus dem ungestörten Grundzustand mit einer kleinen Beimischung aus den angeregten Zuständen.

1.3.2 Angeregte Zustände: linearer Stark-Effekt

Wir betrachten die vierfach entarteten $n=2$ Eigenzustände $|2,0,0\rangle, |2,1,0\rangle, |2,1,+1\rangle, |2,1,-1\rangle$.

Wegen $m=m'$ verschwinden die Nichtdiagonalelemente von V für $|2,1,\pm 1\rangle$. Außerdem ist $\langle 2,1,\pm 1 | z | 2,1,\pm 1 \rangle = 0$, so daß für diese Zustände keine Energieverschiebung in 1. Ordnung auftritt. Wir diagonalisieren noch

$$V = eE \begin{pmatrix} \langle 2,0,0 | z | 2,0,0 \rangle & \langle 2,0,0 | z | 2,1,0 \rangle \\ \langle 2,1,0 | z | 2,0,0 \rangle & \langle 2,1,0 | z | 2,1,0 \rangle \end{pmatrix}$$

Die Diagonalelemente verschwinden wegen $l' = l \pm 1$. Für die Nichtdiagonaleinträge berechnen wir

$$\langle 2, 0, 0 | z | 2, 1, 0 \rangle$$

$$= \int r^2 dr R_{20}(r) R_{21}(r) 2\pi \int_{-1}^1 d\cos\vartheta r \cos\vartheta \underbrace{Y_{10}(\cos\vartheta)}_{\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\vartheta} \underbrace{Y_{00}(\cos\vartheta)}_{\frac{1}{\sqrt{4\pi}}}$$

$$= \frac{1}{12a^4} \int_0^\infty r^4 dr e^{-\frac{r}{a}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) = \frac{a}{12} \left(\Gamma(5) - \frac{1}{2}\Gamma(6)\right) = -3a$$

Es ergibt sich also die Eigenwertgleichung

$$\begin{pmatrix} 0 & 3aeE \\ 3aeE & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{2,0,0} \\ c_{2,1,0} \end{pmatrix} = E^{(1)} \begin{pmatrix} c_{2,0,0} \\ c_{2,1,0} \end{pmatrix}$$

mit den Eigenwerten $E^{(1)} = \pm 3aeE$

und Eigenvektoren $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$.

Die Energieaufspaltung ist hier also linear und es ergibt sich das Termschema

$ 2, 1, \pm 1\rangle, 2, 1, 0\rangle$	m	
$ 2, 0, 0\rangle$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} (2, 0, 0\rangle - 2, 1, 0\rangle)$
	± 1	$ 2, 1, \pm 1\rangle$
	0	$\frac{1}{\sqrt{2}} (2, 0, 0\rangle + 2, 1, 0\rangle)$

Wir begegnen hier also zum ersten Mal in konkreter Weise der Methode ausgehend von den exakten Lösungen eine störungstheoretische Rechnung durchzuführen.