

## Übungen zur Quantenmechanik I

### Blatt 9, Lösungen zur Hausübung

---

#### Hausübung 12 (Dipolmoment des Wasserstoffatoms)

(a) Da der Hamiltonoperator invariant unter Raumspiegelungen ist und Wellenfunktionen zur Drehimpulsquantenzahl  $l$  gleichzeitig Paritätseigenzustände mit Paritätseigenwerten  $(-1)^l$  sind, sind die  $\psi_{nlm}$  unter Raumspiegelungen gerade oder ungerade Funktionen, je nachdem ob  $l$  gerade bzw. ungerade ist. Folglich ist  $|\psi_{lmn}|^2$  eine gerade Funktion und schließlich  $z|\psi_{lmn}|^2$  eine ungerade, so daß die Diagonalelemente von  $\hat{z}$  bzgl. der Basis  $\psi_{lmn}$  allesamt verschwinden. Ein Wasserstoffatom im Grundzustand hat also kein elektrisches Dipolmoment.

(b) Der Erwartungswert des Dipolmoments ist

$$\begin{aligned} \langle P_z \rangle &= -e \int_{\mathbb{R}^3} d^3x |\Psi_2(\vec{x})|^2 z \\ &= -e \int_{\mathbb{R}^3} d^3x \sum_{k_1=1}^4 \sum_{k_2=1}^4 c_{k_1}^* c_{k_2} u_{k_1}^*(\vec{x}) u_{k_2}(\vec{x}) z = \sum_{k_1=1}^4 \sum_{k_2=1}^4 W_{k_1 k_2} c_{k_1}^* c_{k_2}. \end{aligned} \quad (1)$$

Da offensichtlich  $W_{k_1 k_2} = W_{k_2 k_1}^*$  ist, d.h.  $W_{k_1 k_2}$  eine hermitesche  $4 \times 4$ -Matrix ist, ist der Erwartungswert reell, wie es sein muß. Dies ist natürlich eine Folge der Hermitizität von  $\hat{P}_z$ .

(c) Wie bei Teilaufgabe (a) können wir zunächst mit der Parität argumentieren. Da die Parität der Wellenfunktion  $u_1 + 1$  ist und die der  $u_k$  für  $k \in \{2, 3, 4\}$   $(-1)$ , ist  $u_1^* u_k$  für  $k \in \{2, 3, 4\}$  ungerade, und folglich  $z u_1^* u_k$  gerade, so daß sich ein von 0 verschiedenes Matrixelement ergeben kann. Für  $u_k$ 's zum gleichen  $l$  ist  $z u_{k_1}^* u_{k_2}$  ungerade, und das Matrixelement muß daher verschwinden.

Es können also nur die  $W_{1k} = W_{k1}^*$  mit  $k \in \{2, 3, 4\}$  überhaupt von 0 verschieden sein. Weiter nutzen wir aus, daß  $[\hat{z}, \hat{L}_z]$  verschwindet (rechnen Sie das nach!). Weil die  $u_k$  Eigenfunktionen von  $\hat{L}_z$  zu den Eigenwerten  $\hbar m_k$  mit  $m_1 = m_2 = 0$ ,  $m_3 = \hbar$ ,  $m_4 = -\hbar$  sind, gilt

$$0 = -e \int_{\mathbb{R}^3} d^3x u_1^*(\vec{x}) [\hat{z}, \hat{L}_z] u_k(\vec{x}) = -e(m_k - m_1)\hbar \int_{\mathbb{R}^3} d^3x z u_1^*(\vec{x}) u_k(\vec{x}) = (m_k - m_1)W_{1k}, \quad (2)$$

wobei wir das  $\hat{L}_z$  im Kommutator im ersten (zweiten) Term des Kommutators auf  $u_k$  (auf  $u_1^*$ ) haben wirken lassen, wobei wir die Hermitizität von  $\hat{L}_z$  benutzt haben. Gemäß (2) muß also entweder das Matrixelement  $W_{1k}$  oder  $(m_k - m_1)$  verschwinden. Mit anderen Worten  $W_{1k}$  kann nur von 0 verschieden sein, wenn  $m_k = m_1 = 0$  ist, d.h. nur  $W_{12} = W_{21}^* \neq 0$ .

(d) Zunächst benötigen wir die Eigenfunktionen  $u_1$  und  $u_2$ . Es ist

$$\begin{aligned} u_1 &= \psi_{200} = \frac{2a - r}{4\sqrt{2\pi a^5}} \exp\left(-\frac{r}{2a}\right), \\ u_2 &= \psi_{210} = \frac{r}{4\sqrt{2\pi a^5}} \exp\left(-\frac{r}{2a}\right) \cos\vartheta. \end{aligned} \quad (3)$$

Das Matrixelement ist also

$$\begin{aligned} W_{12} &= -e \int_{\mathbb{R}^3} d^3x z u_1^*(\vec{x}) u_2(\vec{x}) \\ &= -e \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \underbrace{r^2 \sin\vartheta}_{\text{Jakobid.}} \underbrace{r \cos\vartheta}_z u_1(r, \vartheta, \varphi) u_2(r, \vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (4)$$

Da die Wellenfunktion nicht von  $\varphi$  abhängt, ergibt die Integration über  $\varphi$  einfach einen Faktor  $2\pi$ . Die Integration über  $\vartheta$  läßt sich durch Substitution  $v = \cos \vartheta$ ,  $dv = -d\vartheta \sin \vartheta$  lösen:

$$\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos^2 \vartheta = \int_{-1}^1 dv v^2 = \frac{2}{3}. \quad (5)$$

Es ist also mit den angegebenen Integralen

$$W_{12} = W_{21}^* = -e \int_0^\infty dr \frac{r^4(2a-r)}{16a^5} \exp\left(-\frac{r}{a}\right) = +3ea. \quad (6)$$

Damit ist gemäß (1)

$$\langle P_z \rangle = W_{12}c_1^*c_2 + W_{21}c_2^*c_1 = 3ea(c_1^*c_2 + c_2c_1^*). \quad (7)$$

**Bemerkung:** Je nachdem, aus welchem Buch Sie die Kugelflächenfunktionen genommen haben, kann sich Ihr Resultat von (6) um einen Phasenfaktor (also eine komplexe Zahl vom Betrag 1) unterscheiden. Dies ist physikalisch nicht wichtig.

Der physikalische Hintergrund für diese Rechnung ist folgender: Sie werden später in der Vorlesung noch lernen, wie man näherungsweise die Eigenzustände eines Hamiltonoperators der Form  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$  berechnen kann, wenn Sie das Eigenwertproblem für  $\hat{H}_0$  exakt lösen können und der Erwartungswert von  $\hat{H}_1$  für die relevanten Eigenlösungen von  $\hat{H}_0$  klein gegen die dazugehörigen Energieeigenwerte von  $\hat{H}_0$  sind. Dann lassen sich die Korrekturen der Energieeigenwerte und -eigenfunktionen aufgrund der Störung systematisch nach Potenzen des Operators  $\hat{H}_1$  entwickeln (zeitunabhängige Störungsrechnung).

In unserem Fall ist  $\hat{H}_0$  der Hamiltonoperator für die Relativbewegung von Proton und Elektron im Wasserstoffatom. Setzen wir nun ein Wasserstoffatom in ein homogenes elektrostatisches Feld in  $z$ -Richtung, ist die dazugehörige potentielle Energie ist

$$\hat{H}_1 = eE_z \hat{z} = -\hat{P}_z E_z, \quad (8)$$

wobei  $E_z = \text{const}$  das elektrische Feld bezeichnet. Die Matrixelemente von  $\hat{H}_1$  für ein Wasserstoffatom im ersten angeregten Zustand sind also gerade  $-E_z W_{k_1 k_2}$ . Eine Diagonalisierung dieser Matrix ergibt dann in erster Ordnung Störungsrechnung gerade die Korrekturen zum Energieeigenwert  $E_2$  aufgrund der Störung des Wasserstoffatoms durch das angelegte elektrische Feld. Es ergibt sich, daß das vierfach entartete Wasserstoffniveau in drei unterschiedliche Niveaus aufspaltet. Dies ist der sog. **lineare Starkeffekt**, weil die Energiekorrekturen in erster Ordnung Störungstheorie  $\propto E_z$  sind. Diese Aufspaltung der Energieniveaus im elektrischen Feld läßt sich durch Spektroskopie des von angeregten Wasserstoffatomen ausgesandten Lichtes sehr genau messen.

Für kompliziertere Atome sind die Energieniveaus zu verschiedenem  $l$  i.a. nicht entartet, und die Energiekorrekturen in erster Ordnung Störungstheorie verschwinden. Daher ist i.a. der Starkeffekt von zweiter Ordnung im angelegten elektrischen Feld, d.h. die Aufspaltung der Spektrallinien erfolgt aufgrund des durch dieses Feld induzierte elektrische Dipolmoment.

Homepage zu Vorlesung und Übungen:

<http://theorie.physik.uni-giessen.de/~hees/qm1-ss09/>