

## 40 Stark-Effekt

Als Anwendung der Störungstheorie behandeln wir ein Wasserstoffatom in einem elektrischen Feld. Für den nichtentarteten Grundzustand des Atoms führt dies zum quadratischen Stark-Effekt, für die entarteten angeregten Zustände zum linearen Stark-Effekt.

Die Schrödingergleichung für das Elektron im Wasserstoffatom lautet

$$\hat{H}_0 |nlm\rangle = \varepsilon_n |nlm\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{e^2}{\hat{r}} \quad (40.1)$$

Die Eigenfunktionen und Eigenwerte

$$\langle \mathbf{r} | nlm \rangle = \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad \varepsilon_n = -\frac{e^2}{2a_B} \frac{1}{n^2} \quad (40.2)$$

dieses ungestörten Systems sind aus Kapitel 29 bekannt.

Das Atom befindet sich nun in einem externen, homogenen elektrischen Feld. Dieses Feld  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{extern}}$  wird durch das elektrostatische Potenzial  $\Phi_e = -|\mathbf{E}|z$  beschrieben. Eine Ladung  $q$  hat in diesem Potenzial die Energie  $q\Phi_e$ . Für das Elektron mit  $q = -e$  lautet der Störoperator

$$\hat{V} = e|\mathbf{E}|z := e|\mathbf{E}|z \quad (40.3)$$

Tatsächlich übt das Feld entgegengesetzt gleich große Kräfte auf das Elektron (e) und das Proton (p) aus. Dies wird korrekt berücksichtigt, wenn (40.1) als reduziertes Einteilchenproblem mit der reduzierten Masse  $\mu = m_e/(1 + m_e/m_p)$  und der Relativkoordinate  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_p$  aufgefasst wird. In (40.3) ist dann  $z = \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_z$ , und das elektrische Feld wirkt auf eine relative Verschiebung zwischen Proton und Elektron hin.

### Quadratischer Stark-Effekt

Wir betrachten zunächst den nichtentarteten Grundzustand des Wasserstoffatoms. Das Elektron hat dann die Quantenzahlen  $n, l, m = 1, 0, 0$  und die Wellenfunktion

$$\langle \mathbf{r} | 100 \rangle = \psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{u_{10}}{r} Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{\pi} a_B^{3/2}} \exp\left(-\frac{r}{a_B}\right) \quad (40.4)$$

Die Energieverschiebung  $E^{(1)}$  in erster Ordnung verschwindet:

$$E_{100}^{(1)} = e |E| \langle 100 | \hat{z} | 100 \rangle = \frac{e |E|}{\pi a_B^3} \int d^3r z \exp(-2r/a_B) = 0 \quad (40.5)$$

Für die 2. Ordnung benötigen wir die Matrixelemente  $\langle nlm | \hat{z} | 100 \rangle$ . Wir werten sie im Ortsraum aus, wobei wir  $Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$  und  $z = r \cos \theta = r (4\pi/3)^{1/2} Y_{10}$  einsetzen:

$$\begin{aligned} \langle nlm | \hat{z} | 100 \rangle &= \int d^3r \frac{u_{nl}(r)}{r} Y_{lm}^*(\theta, \phi) r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta, \phi) \frac{u_{10}(r)}{r \sqrt{4\pi}} \\ &= \frac{\delta_{m0} \delta_{l1}}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr u_{n1}(r) r u_{10}(r) \end{aligned} \quad (40.6)$$

Da nur die Zustände mit  $l = 1$  und  $m = 0$  beitragen, lautet die Energiekorrektur in 2. Ordnung:

$$E_{100}^{(2)} = e^2 E^2 \sum_{n=2}^\infty \frac{|\langle n10 | \hat{z} | 100 \rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n} \approx e^2 E^2 \frac{|\langle 210 | \hat{z} | 100 \rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad (40.7)$$

Zu dieser Summe über die diskreten Zustände müsste noch der Beitrag der Kontinuumszustände addiert werden. Als eine einfache Näherung haben wir nur den ersten Term der Summe berücksichtigt. Hierfür benötigen wir das Matrixelement

$$\begin{aligned} \langle 210 | \hat{z} | 100 \rangle &\stackrel{(40.6, 29.21)}{=} \frac{a_B}{\sqrt{3}} \int_0^\infty dr \frac{r^2 \exp(-r/2)}{2\sqrt{6}} r (2r \exp(-r)) \\ &= \frac{a_B}{3\sqrt{2}} \int_0^\infty dr r^4 \exp(-3r/2) = \frac{2^7 \sqrt{2}}{3^5} a_B \end{aligned} \quad (40.8)$$

Hiermit und mit  $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -(3/8) e^2/a_B$  wird (40.7) zu

$$E_{100}^{(2)} \approx -\frac{2^{18}}{3^{11}} a_B^3 E^2 \approx -1.48 a_B^3 E^2 \quad (40.9)$$

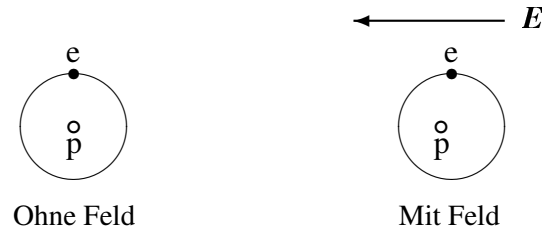
Diese Energieverschiebung ist quadratisch in der Feldstärke; der Effekt wird daher *quadratischer Stark-Effekt* genannt. Nimmt man in (40.7) alle gebundenen Zustände mit, so erhält man folgenden Wert<sup>1</sup>:

$$E_{100}^{(2)} = -\frac{9}{4} a_B^3 E^2 \quad (40.10)$$

Unsere einfache Näherung (40.9) ergibt bereits etwa 2/3 dieses Werts.

Wie in Abbildung 40.1 skizziert, führt das angelegte elektrische Feld dazu, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons gegenüber dem Kern verschoben wird. Im Atom wird dadurch ein Dipolmoment in Feldrichtung induziert;

<sup>1</sup>L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, MacGraw-Hill Inc. 1968, section 33.



**Abbildung 40.1** Wenn ein Wasserstoffatom in ein äußeres elektrisches Feld  $E$  gebracht wird, verschieben sich das Proton  $p$  und das Elektron  $e$  relativ zueinander. Dadurch wird ein zu  $E$  proportionales Dipolmoment  $p_{\text{dip}}$  induziert. Dies führt zu einer Energieabsenkung, die proportional zum Quadrat des Felds ist (quadratischer Stark-Effekt).

quantenmechanisch wird dieses Dipolmoment durch Beimischung angeregter Zustände zum ungestörten Grundzustand beschrieben. Ein festes Dipolmoment  $p_{\text{dip}}$  hat im Feld  $E$  die Energie  $-p_{\text{dip}} \cdot E$ , ein induziertes Dipolmoment  $p_{\text{dip}} = \alpha E$  dagegen  $-\int dE \cdot p = -\alpha E^2/2 = -p_{\text{dip}}|E|/2$ . Damit erhalten wir aus (40.10) das *induzierte Dipolmoment*

$$p_{\text{dip}} = -\frac{2 E_{100}^{(2)}}{|E|} = \frac{9}{2} |E| a_B^3 \quad (40.11)$$

Wir werten dies für eine Feldstärke von  $|E| = 10^3 \text{ V/cm}$  aus:

$$p_{\text{dip}} = \frac{9}{2} \frac{e |E| a_B}{e^2/a_B} e a_B = \frac{9}{2} \frac{5 \cdot 10^{-6} \text{ eV}}{27 \text{ eV}} e a_B \approx 10^{-6} e a_B \quad (40.12)$$

Verglichen mit der natürlichen Einheit  $e a_B$  ist dieses Dipolmoment sehr klein; die effektive Verschiebung des Elektrons (Abbildung 40.1) beträgt nur etwa den  $10^{-6}$ -ten Teil des Bohr'schen Radius  $a_B$ . Dies liegt daran, dass die externe Feldstärke  $|E|$  klein ist gegenüber der durch das Proton hervorgerufenen. Die Größe  $p_{\text{dip}}/e a_B$  gibt auch die Amplitude der angeregten Zustände an, die aufgrund des Felds dem Grundzustand beigemischt werden. Wegen ihrer Kleinheit ist die Anwendung der Störungstheorie gerechtfertigt<sup>2</sup>.

Die induzierten Dipolmomente bedeuten eine *elektrische Polarisation*  $P$  der Materie. Für eine Teilchendichte  $\varrho = N/V$  (Anzahl pro Volumen) gilt

$$P = \varrho p_{\text{dip}} = \chi_e |E| \quad (40.13)$$

Dabei ist  $\chi_e$  die dimensionslose elektrische Suszeptibilität oder Polarisierbarkeit. Die Suszeptibilität  $\chi_e$  oder die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  können etwa aus der Kapazität eines Kondensators mit dem betrachteten Medium als Dielektrikum bestimmt

<sup>2</sup>Die formale Begründung der Anwendbarkeit ist tatsächlich nicht trivial: Das Potenzial (40.3) wird für  $z \rightarrow -\infty$  beliebig stark negativ. Daher sind die exakten Zustände gar nicht gebunden, und deshalb konvergiert die Störungstheorie nicht. Der Grundzustand ist aber praktisch stabil, da die Tunnelwahrscheinlichkeit in den Bereich mit  $V \leq \epsilon_0$  vernachlässigbar klein ist. Die vorgestellte Rechnung ist daher physikalisch sinnvoll.

werden. Für Wasserstoffgas (bei Zimmertemperatur und Normaldruck) ist die Dichte der  $\text{H}_2$ -Moleküle gleich  $\varrho_0 = 6 \cdot 10^{23}/(22 \text{ Liter})$ . Mit der Atomdichte  $\varrho = 2\varrho_0$  und  $\chi_e = \varrho p_{\text{dip}}/|E| = (9/2) \varrho a_{\text{B}}^3$  erhalten wir

$$\epsilon = 1 + 4\pi \chi_e \approx 1 + 4\pi (9/2) (2\varrho_0) a_{\text{B}}^3 \approx 1.00046 \quad (40.14)$$

Der experimentelle Wert für Wasserstoffgas ist  $\epsilon \approx 1.00026$ . Bei diesem Vergleich ist zu berücksichtigen, dass die Elektronenkonfiguration im  $\text{H}_2$ -Molekül anders ist als im Atom (auf das sich unsere Rechnung bezieht).

### Linearer Stark-Effekt

Wir betrachten nun die Energieverschiebung des ersten angeregten Zustands mit dem ungestörten Energiewert

$$\varepsilon_2 = -\frac{e^2}{2a_{\text{B}}} \frac{1}{4} \quad (40.15)$$

Dieser Energiewert ist vierfach entartet. Die zugehörigen Eigenfunktionen wurden in (29.19) und (29.21) angegeben:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | 200 \rangle &= \psi_{200}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2a_{\text{B}}^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_{\text{B}}}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_{\text{B}}}\right) Y_{00} \\ \langle \mathbf{r} | 21m \rangle &= \psi_{21m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{24a_{\text{B}}^3}} \frac{r}{a_{\text{B}}} \exp\left(-\frac{r}{2a_{\text{B}}}\right) Y_{1m}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (40.16)$$

Wir nummerieren die Zustände von 1 bis 4:

$$|i\rangle = \begin{cases} |1\rangle = |200\rangle \\ |2\rangle = |210\rangle \\ |3\rangle = |211\rangle \\ |4\rangle = |21-1\rangle \end{cases} \quad (40.17)$$

Für (39.34) benötigen wir die Matrix

$$V = \left( \langle i | \hat{V} | i' \rangle \right) = \left( \langle i | e | \mathbf{E} | \hat{z} | i' \rangle \right) \quad (40.18)$$

Die Diagonalelemente

$$\langle i | \hat{V} | i \rangle \propto \int_{-1}^{+1} d \cos \theta |\psi_{nlm}|^2 \cos \theta = 0 \quad (40.19)$$

verschwinden, weil  $|\psi_{nlm}|^2$  eine gerade Funktion in  $\cos \theta$  ist. Außerdem gilt

$$\langle n l m | \hat{V} | n' l' m' \rangle \propto \int d\phi \exp[i(m - m')\phi] = 2\pi \delta_{mm'} \quad (40.20)$$

Damit sind nur folgende Matrixelemente ungleich null (und reell):

$$\langle 1 | \hat{V} | 2 \rangle = \langle 2 | \hat{V} | 1 \rangle = \langle 200 | e | \mathbf{E} | \hat{z} | 210 \rangle = V_0 \quad (40.21)$$

Das zu lösende Eigenwertproblem (39.34) lautet also

$$\begin{pmatrix} 0 & V_0 & 0 & 0 \\ V_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \Delta \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad V c = \Delta \varepsilon c \quad (40.22)$$

Dieses Problem hat die trivialen Eigenvektoren

$$\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{zu} \quad \Delta \varepsilon_3 = 0, \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{zu} \quad \Delta \varepsilon_4 = 0 \quad (40.23)$$

Da  $V$  hermitesch ist, sind die beiden anderen Eigenvektoren orthogonal hierzu, also  $c = (c_1, c_2, 0, 0)^T$ . Damit reduziert sich das Problem auf

$$\begin{pmatrix} 0 & V_0 \\ V_0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \Delta \varepsilon \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} \quad (40.24)$$

Die Bedingung für eine nichttriviale Lösung

$$\begin{vmatrix} -\Delta \varepsilon & V_0 \\ V_0 & -\Delta \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (40.25)$$

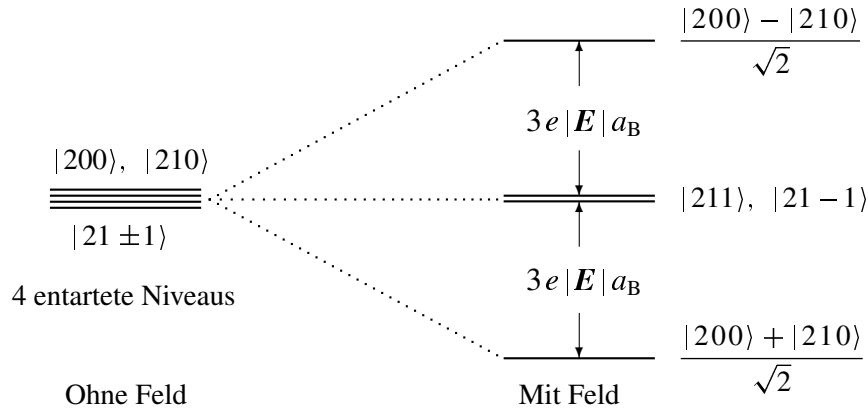
ergibt  $\Delta \varepsilon_{1,2} = \pm V_0$ . Die zugehörigen Eigenvektoren sind

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{zu} \quad \Delta \varepsilon_1 = V_0, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{zu} \quad \Delta \varepsilon_2 = -V_0 \quad (40.26)$$

Die vier Spaltenvektoren (40.23) und (40.26) legen die gestörten Zustände  $|\psi\rangle = \sum c_i |i\rangle$  fest. In der betrachteten Ordnung Störungstheorie lauten damit die Eigenzustände und Eigenwerte von  $\hat{H}_0 + \hat{V}$ :

$$\begin{array}{ll} \frac{|200\rangle + |210\rangle}{\sqrt{2}} & \text{zu} \quad \varepsilon_2 + V_0, \\ |211\rangle & \text{zu} \quad \varepsilon_2, \\ \frac{|200\rangle - |210\rangle}{\sqrt{2}} & \text{zu} \quad \varepsilon_2 - V_0 \\ |21-1\rangle & \text{zu} \quad \varepsilon_2 \end{array} \quad (40.27)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $|\psi_{2,0,0}|^2$  und  $|\psi_{2,1,\pm 1}|^2 \propto \sin^2 \theta$  sind spiegel-symmetrisch zur  $x$ - $y$ -Ebene. In  $|\psi_{200} \pm \psi_{210}| \propto (1 \pm \dots \sin \theta)^2$  ist dagegen der



**Abbildung 40.2** Aufspaltung des ersten angeregten Zustands ( $n = 2$ ) des Wasserstoffatoms im äußeren elektrischen Feld  $E$ . Die Aufspaltung ist linear im Feld und wird daher *linearer Stark-Effekt* genannt.

Schwerpunkt in  $\pm z$ -Richtung, also in Feldrichtung verschoben. Die Größe der Verschiebung ist durch die radiale Ausdehnung der beteiligten Wellenfunktionen (Abbildung 29.1) bestimmt.

Die Größe der Energieverschiebung ist durch das Matrixelement (40.21) gegeben:

$$V_0 = e|E|\langle 200|\hat{z}|210\rangle = e|E|\int d^3r \psi_{200}^*(\mathbf{r}) r \cos\theta \psi_{210}(\mathbf{r}) \quad (40.28)$$

Für die Auswertung im Ortsraum setzen wir (40.16) mit  $Y_{00} = (1/4\pi)^{1/2}$  und  $Y_{10} = (3/4\pi)^{1/2} \cos\theta$  ein:

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{e|E|}{4\sqrt{3}a_B^3} \int_0^\infty dr r^2 \exp\left(\frac{-r}{a_B}\right) \frac{r}{a_B} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) r \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int d\Omega \cos^2\theta \\ &= \frac{e|E|a_B}{12} \int_0^\infty dx x^4 \left(1 - \frac{x}{2}\right) \exp(-x) = -3e|E|a_B \end{aligned} \quad (40.29)$$

Der resultierende Effekt heißt *linearer Stark-Effekt*, weil die Aufspaltung linear im Feld ist. Die Aufspaltung ist relativ klein,  $|V_0| \ll E_{\text{at}}$ , zum Beispiel  $|V_0|/E_{\text{at}} \sim 10^{-6}$  für  $|E| = 10^3$  V/cm. Das Dipolmoment der Verteilungen  $|\psi_{200} \pm \psi_{210}|/2$  ist aber mit  $\pm 3ea_B$  nicht klein (im Gegensatz zum quadratischen Stark-Effekt).

Die Struktur der Aufspaltung ist in Abbildung 40.2 gezeigt. Das äußere Feld hebt teilweise die Symmetrie auf, die der Entartung im ungestörten Atom zugrunde liegt: Wegen  $[V, \ell^2] \neq 0$  ist eine Mischung verschiedener  $l$ -Zustände möglich. Wegen  $[V, \ell_z] = 0$  verschwinden die Matrixelemente von  $V$  zwischen Zuständen mit verschiedenem  $m$ .