Opgaven bij het college Kwantummechanica 2
Week 5

Opgave 10: Stark-effect voor 1-elektron atomen!!!

Beschouw een 1-elektron atoom met ongestoorde Hamilton-operator

$$\hat{H}_0 \;=\; \frac{\hat{\vec{p}}^{\,2}}{2\mu} + V_0(\hat{r}) \quad , \quad V_0(r) \;=\; -\,\frac{Z\alpha\hbar c}{r} \;,$$

waarbij μ de gereduceerde massa van het systeem is. Gebruik als orthonormale set ongestoorde energie-eigenfuncties de spin−baan functies $\{\,|\psi^{(0)}_{n\ell m_\ell m_s}\rangle\}$ (zie introtekst § 1.6.6).

Plaats het atoom vervolgens in een zwak homogeen elektrisch veld $\vec{\mathcal{E}} = \mathcal{E}\,\vec{e}_z$, met $\mathcal{E}$ een reële constante. Dit geeft aanleiding tot de tijdsonafhankelijke storing

$$\hat{V} \;=\; |e|\,\vec{\mathcal{E}}\cdot\hat{\vec{r}} \;=\; |e|\,\mathcal{E}\,\hat{z}\;.$$

Ten gevolge van deze elektrische dipoolinteractie vindt er een verschuiving/opsplitsing plaats van de energieniveaus van het 1-elektron atoom (Stark-effect).

(i) Leg uit waarom $\hat{V}$ wel commuteert met $\hat{\vec{S}}^{\,2}$ en $\hat{S}_z$, maar niet met $\hat{\vec{L}}^{\,2}$ en $\hat{\mathcal{P}}$.

(ii) – Laat expliciet zien dat $\big[\hat{V},\hat{L}_z\big] = 0$.
– Geef hiervoor ook een eenvoudig symmetrie-argument.

(iii) Toon hiermee aan dat $\langle\psi^{(0)}_{n\ell m_\ell m_s}|\hat{V}|\psi^{(0)}_{n'\ell' m'_\ell m'_s}\rangle = 0$ als $m'_\ell \neq m_\ell$ of $m'_s \neq m_s$, hetgeen inhoudt dat ongestoorde eigenfuncties met verschillende m_ℓ- of m_s-waarden niet door de storing $\hat{V}$ worden gemengd.

Geval 1: het kwadratisch Stark-effect.

Beschouw de 2-voudig ontaarde ongestoorde grondtoestand, waarvan de eigenruimte wordt opgespannen door de spin−baan functies $\{\,|\psi^{(0)}_{100m_s}\rangle,\; m_s = \pm\frac{1}{2}\}$ met even pariteit.

(iv) – Waarom is de bijbehorende storingsmatrix $\langle\psi^{(0)}_{100m_s}|\hat{V}|\psi^{(0)}_{100m'_s}\rangle$ diagonaal?
– Geef een pariteitsargument waarom de eerste-orde storingsbijdrage tot de energie van de grondtoestand $\Delta E^{(1)}_1 \equiv \langle\psi^{(0)}_{100m_s}|\hat{V}|\psi^{(0)}_{100m_s}\rangle$ nul is.

(v) Leg uit dat de eerste relevante storingsbijdrage tot de energie van de grondtoestand dus negatief moet zijn en kwadratisch in de elektrische veldsterkte $\mathcal{E}$.
Hint: gebruik hiervoor vergelijking (130) uit het dictaat.

Geval 2: het lineair Stark-effect.

Beschouw het 8-voudig ontaarde eerste aangeslagen ongestoorde energieniveau, waarvan de eigenruimte wordt opgespannen door de spin−baan functies $\{\,|\psi^{(0)}_{200m_s}\rangle,\ m_s = \pm\frac{1}{2}\}$ met even pariteit en $\{\,|\psi^{(0)}_{21m_\ell m_s}\rangle,\ m_\ell = -1,0,1$ en $m_s = \pm\frac{1}{2}\}$ met oneven pariteit.

(vi) Doorloop dezelfde stappen als in onderdeel (iv) om te laten zien dat de eerste-orde storingsbijdrage tot de energie verdwijnt voor de ongestoorde eigenfuncties $\{\,|\psi^{(0)}_{21m_\ell m_s}\rangle,\ m_\ell = -1,1$ en $m_s = \pm\frac{1}{2}\}$.

(vii) Hoe verandert de argumentatie die je hebt gebruikt in onderdeel (vi) als $m_\ell = 0$?

(viii) Pas nu storingstheorie voor ontaarde energieniveaus toe in de 2-dimensionale ruimte opgespannen door $\{\,|\psi^{(0)}_{2\ell 0m_s}\rangle,\ \ell = 0,1$ en m_s vast$\}$.

– Laat zien dat de storingsmatrix in deze ruimte wordt gegeven door

$$V \equiv \begin{pmatrix} \langle\psi^{(0)}_{210m_s}|\hat{V}|\psi^{(0)}_{210m_s}\rangle & \langle\psi^{(0)}_{210m_s}|\hat{V}|\psi^{(0)}_{200m_s}\rangle \\ \langle\psi^{(0)}_{200m_s}|\hat{V}|\psi^{(0)}_{210m_s}\rangle & \langle\psi^{(0)}_{200m_s}|\hat{V}|\psi^{(0)}_{200m_s}\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -3a_z|e|\,\mathcal{E} \\ -3a_z|e|\,\mathcal{E} & 0 \end{pmatrix}.$$

– Bepaal de eerste-orde storingsbijdragen tot de energie.

– Bepaal de correcte ongestoorde energie-eigenfuncties waarop de storingsreeks zal moeten worden gebaseerd.

Hint: gebruik waar mogelijk het pariteitsargument van onderdeel (iv) en neem voor de ruimtelijke ongestoorde golffuncties in bolcoördinaten

$$\psi_{200}(\vec{r}) = \psi_{200}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_z^3}}\left(2-\frac{r}{a_z}\right)\exp(-r/2a_z)\ ,$$
$$\psi_{210}(\vec{r}) = \psi_{210}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{32\pi a_z^3}}\,\frac{r}{a_z}\,\exp(-r/2a_z)\cos\theta\ ,$$

met $a_z = \hbar/(Z\alpha\mu c)$. Gebruik verder de integraaluitdrukking

$$\int_0^\infty \mathrm{d}r\ r^n \exp(-r/d) = n!\ d^{n+1} \quad \text{voor} \quad n = 0,1,\cdots \quad \text{en} \quad d > 0\ .$$

Dit uitvoerige voorbeeld laat duidelijk zien hoe nuttig het is om een storingsprobleem eerst met symmetrie-argumenten te reduceren alvorens tot rekenwerk over te gaan. Tevens toont het aan dat pariteit een belangrijke rol speelt bij de behandeling van elektrische dipoolinteracties en dipoolovergangen, hetgeen o.a. van belang is voor de spectroscopie en de werking van de NH_3*-maser.*