VIII.1.2 c Beispiel: anharmonischer Oszillator

Als Beispiel für die in den vorigen Paragraphen entwickelten Störungsrechnung kann man den eindimensionalen *anharmonischen Oszillator* mit Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 + \lambda\frac{m^2\omega^3}{4\hbar}\hat{x}^4 \quad \text{mit} \quad \lambda \in \mathbb{R} \tag{VIII.19}$$

betrachten.

Dieser Hamilton-Operator lässt sich als $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{W}$ schreiben, wobei einerseits

$$\hat{H}_0 \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2, \tag{VIII.20a}$$

einen eindimensionalen harmonischen Oszillator beschreibt, dessen Eigenenergien

$$E_{0,n} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{VIII.20b}$$

in Abschn. IV.4 bestimmt wurden; andererseits stellt

$$\hat{W} \equiv \frac{m^2\omega^3}{4\hbar}\hat{x}^4 \tag{VIII.20c}$$

eine Störung dieses Oszillators dar.

> Man kann schnell prüfen, dass ein Term in $\hat{x}^4$ die einfachste nicht-triviale Störung darstellt.
>
> In der Tat kann ein linearer Störungsterm $\hat{W} \propto \hat{x}$ als eine Verschiebung des Ortsvektors behandelt werden, so dass das Problem exakt lösbar bleibt und zu einer globalen Verschiebung aller Energieniveaus um einen konstanten Beitrag führt.
>
> Dann ist eine quadratische Störung $\hat{W} \propto \hat{x}^2$ äquivalent zu einer Änderung der Kreisfrequenz ω, und ergibt wieder ein exakt lösbares Problem.
>
> Schließlich ist das Problem mit einer kubischen Störung $\hat{W} \propto \hat{x}^3$ zwar nicht exakt lösbar; man sieht aber schnell, dass die erste Ordnung in Störungsrechnung wegen der Parität der Störung verschwindet.

Lösung mit Auf- und Absteigeoperatoren

Ein erster möglicher Lösungsweg macht die in Abschn. IV.4.2 eingeführten Auf- und Absteigeoperatoren $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ zu Nutze. Mit deren Hilfe lauten die Eigenzustände des harmonischen Oszillators [Gl. (IV.61)]

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\hat{a}^\dagger|0\rangle \quad \forall n \in \mathbb{N} \tag{VIII.21}$$

und es gelten die einfachen Beziehungen [Gl. (IV.62)]

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle \quad , \quad \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle \quad \forall n \in \mathbb{N}. \tag{VIII.22}$$

Schließlich lautet der Ortsoperator

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger),$$

so dass der Störungsterm auch durch $\hat{a}^\dagger$ und $\hat{a}$ ausgedrückt werden kann.

Unter Nutzung der Gl. (VIII.13) lautet die Korrektur zur Energie des n-ten Niveaus zur ersten Ordnung in Störungsrechnung

$$\epsilon_n^{(1)} = \langle n|\hat{W}|n\rangle = \frac{m^2\omega^3}{4\hbar}\frac{\hbar^2}{4m^2\omega^2}\langle n|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4|n\rangle = \frac{\hbar\omega}{16}\langle n|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^4|n\rangle. \tag{VIII.23}$$

Um die Energiekorrektur zu finden, muss man daher das diagonale Matrixelement $\langle n|(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^4|n\rangle$ bestimmen. Dafür soll man natürlich die vierte Potenz $(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^4$ berechnen, was a priori zu 16 Beiträgen führt, weil $\hat{a}$ und $\hat{a}^\dagger$ nicht vertauschen. Dank den Beziehungen (VIII.22) und der Orthogonalität

der Eigenzustände $\{|n\rangle\}$ kann man aber schon merken, dass viele der 16 Terme keinen Beitrag zum gesuchten Matrixelement liefern werden. Um einen nicht-verschwindenden Beitrag zu erhalten, muss man mit der auftretenden Kombination der Auf- und Absteigeoperatoren insgesamt zweimal nach oben und zweimal nach unten wirken. Das heißt, dass $\hat{a}$ und $\hat{a}^\dagger$ genau zweimal auftreten müssen. Beginnend mit

$$(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^4 = (\hat{a}\hat{a}+\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a}+\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger)^2$$

findet man

$$(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^4 = \hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger+\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}+\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}\hat{a}^\dagger+\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}^\dagger\hat{a}+\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger\hat{a}\hat{a}+\text{irrelevante Terme.}$$

Unter Nutzung der Beziehungen (VIII.22) und der Normierung $\langle n|n\rangle = 1$ lautet das gesuchte Matrixelement

$$\langle n|(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^4|n\rangle = (n+2)(n+1)+(n+1)^2+(n+1)n+n(n+1)+n^2+n(n-1),$$

d.h. noch

$$\langle n|(\hat{a}+\hat{a}^\dagger)^4|n\rangle = 6n^2+6n+3.$$

Somit lautet die Korrektur (VIII.23) zur Energie des Zustands $|n\rangle$

$$\epsilon_n^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{16}(6n^2+6n+3) = \frac{3\hbar\omega}{8}\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{3\hbar\omega}{8}n^2. \tag{VIII.24}$$

Wiederum lautet die Eigenenergie des n-ten Energieniveaus des Hamilton-Operators (VIII.19) zur ersten Ordnung in Störungsrechnung

$$E_n \simeq E_{0,n}+\epsilon_n^{(1)} = \left(n+\frac{1}{2}\right)\left(1+\frac{3\lambda}{8}\right)\hbar\omega+\frac{3\lambda}{8}\hbar\omega n^2. \tag{VIII.25}$$

Dabei kann der Faktor $1+3\lambda/8$ als eine Korrektur der Kreisfrequenz ω des ungestörten Oszillators. Dagegen entspricht der Term in n^2 einer neuen „Struktur“ des Energiespektrums, dessen Niveaus nicht mehr äquidistant sind.

Lösung in Ortsdarstellung

Alternativ kann man die Eigenfunktionen (IV.37b) des harmonischen Oszillators benutzen, die hiernach mit ϕ_n bezeichnet werden:

$$\phi_n(x) = C_n\,H_n\!\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)\mathrm{e}^{-m\omega x^2/2\hbar} \quad \text{mit} \quad C_n \equiv \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4}\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}. \tag{VIII.26}$$

Mit deren Hilfe lautet die Korrektur erster Ordnung zum Energieeigenwert

$$\epsilon_n^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty}\big|\phi_n(x)\big|^2\,V(x)\,\mathrm{d}x = \frac{m^2\omega^3}{4\hbar}C_n^2\int_{-\infty}^{\infty}x^4\left[H_n\!\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x\right)\right]^2\mathrm{e}^{-m\omega x^2/\hbar}\,\mathrm{d}x.$$

Mit der Substitution $\xi = \sqrt{m\omega/\hbar}\,x$ wird dieser Ausdruck zu

$$\epsilon_n^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{4}\frac{1}{2^n n!\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}\xi^4\big[H_n(\xi)\big]^2\,\mathrm{e}^{-\xi^2}\,\mathrm{d}\xi. \tag{VIII.27}$$

Die Rekursionsformel (B.9) für die Hermiteschen Polynome gibt $\xi H_n(\xi) = \frac{1}{2}H_{n+1}(\xi)+nH_{n-1}(\xi)$ und daher

$$\xi^2 H_n(\xi) = \frac{1}{2}\xi H_{n+1}(\xi)+n\xi H_{n-1}(\xi) = \frac{1}{4}H_{n+2}(\xi)+\frac{n+1}{2}H_n(\xi)+\frac{n}{2}H_n(\xi)+n(n-1)H_{n-2}(\xi);$$

dann

$$\xi^3 H_n(\xi) = \frac{1}{4}\xi H_{n+2}(\xi) + \frac{2n+1}{2}\xi H_n(\xi) + n(n-1)\xi H_{n-2}(\xi)$$
$$= \frac{1}{8}H_{n+3}(\xi) + \left[\frac{n+2}{4} + \frac{2n+1}{4}\right]H_{n+1}(\xi) + \left[\frac{2n^2+n}{2} + \frac{n(n-1)}{2}\right]H_{n-1}(\xi) + \frac{n!}{(n-3)!}H_{n-3}(\xi);$$

und schließlich

$$\xi^4 H_n(\xi) = \frac{1}{16}H_{n+4}(\xi) + \left(\frac{n+3}{8} + \frac{3n+3}{8}\right)H_{n+2}(\xi) + \left[\frac{3n+3}{4}(n+1) + \frac{3n^2}{4}\right]H_n(\xi)$$
$$+ \left[\frac{3n^2(n-1)}{2} + \frac{n(n-1)(n-2)}{2}\right]H_{n-2}(\xi) + \frac{n!}{(n-4)!}H_{n-4}(\xi).$$

Wenn dieser Ausdruck mit $H_n(\xi)\,\mathrm{e}^{-\xi^2}$ multipliziert und das ganze danach über $\mathbb{R}$ integriert wird, trägt laut der Beziehung (B.10a) nur der Term mit H_n bei:

$$\int_{-\infty}^{\infty}\left[\xi^4 H_n(\xi)\right]H_n(\xi)\,\mathrm{e}^{-\xi^2}\,\mathrm{d}\xi = \frac{6n^2+6n+3}{4}\int_{-\infty}^{\infty}\left[H_n(\xi)\right]^2\mathrm{e}^{-\xi^2}\,\mathrm{d}\xi = \frac{6n^2+6n+3}{4}\,2^n n!\sqrt{\pi}.$$

Somit wird die Energiekorrektur (VIII.27) zu

$$\epsilon_n^{(1)} = \frac{\hbar\omega}{16}(6n^2+6n+3), \tag{VIII.28}$$

entsprechend dem schon gefundenen Ergebnis (VIII.24).

Zur Konvergenz der Störungsreihe

In Abb. VIII.2 wird der Verlauf des Potentials (VIII.19) für zwei Werte des Parameters λ gezeigt, und zwar links für einen positiven Wert $\lambda > 0$ und rechts für einen negativen Wert $\lambda < 0$. Im

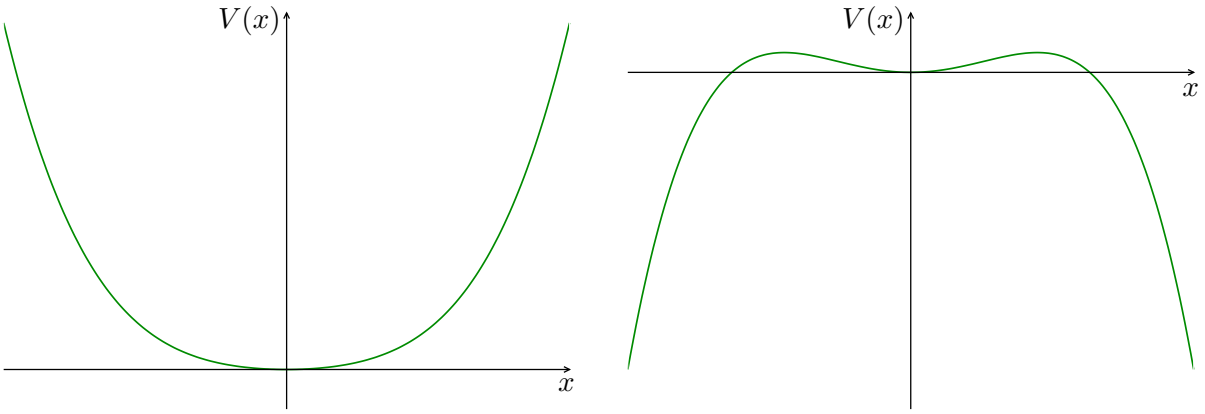

Abbildung VIII.2 – Potential des anharmonischen Oszillators (VIII.19). Links: mit $\lambda > 0$; rechts: mit $\lambda < 0$.

letzteren Fall geht das Potential gegen $-\infty$ als x gegen ∞ geht, so dass es physikalisch keinen gebundenen Zustand geben kann.

Diese Tatsache bedeutet wiederum, dass die für $E_n(\lambda)$ angenommene Potenzreihe (VIII.5b) für jeden beliebigen $\lambda < 0$ nicht konvergieren darf, d.h. dass der Konvergenzradius der Potenzreihe Null ist.

In der Tat wurde das asymptotische Verhalten der Potenzreihe für diese Störung des harmonischen Oszillators untersucht [10]: für große Ordnungen $p \gg n$ der Störungsrechnung gilt

$$\epsilon_n^{(p)} \sim \frac{(-1)^{p+1}\sqrt{6}}{\pi^{3/2}}\frac{12^n}{n!}\left(\frac{3}{4}\right)^p \Gamma\left(n+p+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

mit der Gamma-Funktion. Dann gilt für das Verhältnis zweier sukzessiver Terme der Potenzreihe (VIII.5b)

$$\left|\frac{\lambda^{p+1}\epsilon_n^{(p+1)}}{\lambda^p\epsilon_n^{(p)}}\right| = \left|\frac{\lambda\epsilon_n^{(p+1)}}{\epsilon_n^{(p)}}\right| \simeq \frac{3\lambda}{4}\frac{\Gamma(n+p+\frac{3}{2})}{\Gamma(n+p+\frac{1}{2})} = \frac{3\lambda}{4}\left(n+p+\frac{1}{2}\right),$$

wobei die charakteristische Eigenschaft (B.56) benutzt wurde. Für $\lambda \neq 0$ und für jede $n \in \mathbb{N}$ geht dieses Verhältnis gegen Unendlich im Limes $p \to \infty$: nach dem Konvergenzkriterium von d'Alembert[aj] divergiert die Reihe mit Summanden $\lambda^p\epsilon_n^{(p)}$.

VIII.1.3 Störungstheorie eines entarteten Zustands

Im Fall eines entarteten Eigenwerts $E_{0,n}$ von $\hat{H}_0$ kann die Energieverschiebung nicht mit dem oben dargestellten Verfahren bestimmt werden, zumindest ab der zweiten Ordnung. Dann können nämlich die Energienenner der Korrekturen $\epsilon_n^{(p)}$ Null werden, z.B. in Gl. (VIII.18).

Das Problem ist, dass jede Linearkombination der Eigenvektoren $|\phi_{n,a}\rangle$ mit $a \in \{1,\dots,g_n\}$ auch Eigenvektor von $\hat{H}_0$ mit demselben Eigenwert $E_{0,n}$ ist. Nun kann offensichtlich nicht jeder solche Eigenzustand von $\hat{H}_0$ analytisch mit einem Eigenzustand von $\hat{H}$ zusammenhängen, wenn die Entartung des Niveaus durch die Störung (teilweise) aufgehoben wird. Somit steht ein Widerspruch zu einer impliziten Annahme des Ansatzes (VIII.5b). Wir müssen also g_n solche Linearkombinationen der $|\phi_{n,a}\rangle$ finden, aus denen exakte Eigenzustände von $\hat{H}$ beim Einschalten der Störung hervorgehen.

Man findet, dass die Energiekorrekturen erster Ordnung $\{\epsilon_{n,a}^{(1)}\}$ für $a \in \{1,\dots,g_n\}$ genau die Eigenwerte von der Einschränkung von $\hat{W}$ auf Eigenraum von $E_{0,n}$ sind. Somit lohnt es sich, eine (Orthonormal)Basis von Linearkombinationen der Eigenvektoren $|\phi_{n,a}\rangle$ zu bestimmen, in der die Störung $\hat{W}$ *diagonal* ist.

Sei $\{|\phi_{n,b}\rangle\}_{b=1,\dots,g_n}$ eine Orthonormalbasis von Eigenzuständen von $\hat{H}_0$ mit dem Eigenwert $E_{0,n}$. Sei $a \in \{1,\dots,g_n\}$. Die einzige Einschränkung aus der Gl. (VIII.7) auf den führenden Term $|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle$ in der Potenzreihe (VIII.5b) ist, dass dieser Term Eigenvektor von $\hat{H}_0$ mit dem Eigenwert $E_{0,n}$ sein muss. Dafür lässt sich $|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle$ als Linearkombination der Basisvektoren $\{|\phi_{n,b}\rangle\}$ schreiben:

$$|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle \equiv \sum_{b=1}^{g_n} \alpha_{n,ab}|\phi_{n,b}\rangle$$

mit g_n komplexen Zahlen $\alpha_{n,ab}$ mit $b \in \{1,\dots,g_n\}$.

Die Gleichung (VIII.8) zur Ordnung λ,

$$\hat{H}_0|\psi_{n,a}^{(1)}\rangle + \hat{W}|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = E_{0,n}|\psi_{n,a}^{(1)}\rangle + \epsilon_{n,a}^{(1)}|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle,$$

ergibt nach Multiplikation mit $\langle\phi_{n,b'}|$mit $b' \in \{1,\dots,g_n\}$

$$\langle\phi_{n,b'}|\hat{W}|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle = \epsilon_{n,a}^{(1)}\langle\phi_{n,b'}|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle \quad \text{für } b' \in \{1,\dots,g_n\},$$

wobei $\langle\phi_{n,b'}|\hat{H}_0 = E_{0,n}\langle\phi_{n,b'}|$ benutzt wurde. Unter Berücksichtigung von der Zerlegung von $|\psi_{n,a}^{(0)}\rangle$ auf der Basis $\{|\phi_{n,b}\rangle\}$ lautet dies

$$\sum_{b=1}^{g_n}\left[\langle\phi_{n,b'}|\hat{W}|\phi_{n,b}\rangle - \epsilon_{n,a}^{(1)}\langle\phi_{n,b'}|\phi_{n,b}\rangle\right]\alpha_{n,ab} = 0 \quad \text{für } b' \in \{1,\dots,g_n\},$$

wobei das Skalarprodukt $\langle\phi_{n,b'}|\phi_{n,b}\rangle$ noch durch $\delta_{bb'}$ ersetzt werden kann. Diese Gleichungen mit $b' \in \{1,\dots,g_n\}$ stellen ein System von g_n linearen Gleichungen für die g_n Koeffizienten $\alpha_{n,ab}$. Eine nicht-triviale Lösung existiert nur, wenn die Determinante der $g_n \times g_n$-Matrix des Systems Null ist:

$$\det\left[\langle\phi_{n,b'}|\hat{W}|\phi_{n,b}\rangle - \epsilon_{n,a}^{(1)}\delta_{bb'}\right]_{bb'} = 0. \tag{VIII.29}$$

Diese Bedingung heißt *Säkulargleichung* und zeigt, dass $\epsilon_{n,a}^{(1)}$ Eigenwert von (der Einschränkung von) $\hat{W}$ sein muss. □

[aj] J. le Rond d'Alembert, 1717–1783

Beispiel: Stark-Effekt

Die oben dargelegte Idee kann an das Beispiel eines Ein-Elektron-Atoms in einem gleichförmigen äußeren elektrischen Feld $\vec{E}$, dessen Richtung die z-Achse definiert: $\vec{E} = |\vec{E}|\vec{e}_z$, angewandt werden. Dieses Problem wird durch den Hamilton-Operator (hier in Ortsdarstellung)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\triangle - \frac{e^2}{r} + e|\vec{E}|z \tag{VIII.30}$$

beschrieben werden, wobei die ersten zwei Terme dem Hamilton-Operator des exakt lösbaren Coulomb-Problems entsprechen, während der letzte Term eine Störung darstellt.

Die Eigenelemente des ungestörten Operators wurden in Abschn. VI.2.2 gefunden, und zwar Eigenwerte $\{E_{0,n}\}$ und Eigenfunktionen $\{\psi_{n,\ell,m}(\vec{r})\}$ der Form

$$E_{0,n} = -\frac{Ze^2}{2a_Z}\frac{1}{n^2} \quad , \quad \psi_{n,\ell,m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell,m}(\theta,\varphi) \tag{VIII.31}$$

mit $n \in \mathbb{N}^*$, $\ell \in \{0, 1, \ldots, n-1\}$ und $m \in \{-\ell, \ell+1, \ldots, \ell-1, \ell\}$, wobei a_Z den Bohrschen Radius des Problems bezeichnet. Insbesondere hängen die Eigenenergie $E_{0,n}$ nur von der Hauptquantenzahl n ab, unabhängig von ℓ und m, so dass die Niveaus mit $n \geq 2$ mehrfach entartet sind.

Beim Einschalten des Störungsterms $e|\vec{E}|z$, wobei $e|\vec{E}|$ die Rolle des Parameters λ spielt, wird die Entartung dieser Energieniveaus teilweise aufgehoben, entsprechend dem *Stark*[(ak)]*-Effekt*. Im Folgenden werden die Verschiebungen der Energien der zwei tiefsten Niveaus $n = 1$ und $n = 2$ in erster Ordnung Störungsrechnung bestimmt.

Der Grundzustand des ungestörten Hamilton-Operators mit $n = 1$ ist nicht entartet, denn es gelten dann $\ell = 0$ und dementsprechend $m = 0$, d.h. es gibt nur den Zustand mit Wellenfunktion

$$\psi_{1,0,0}(\vec{r}) = R_{10}(r)\, Y_{0,0}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{10}(r).$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung wird durch Gl. (VIII.13) gegeben. Indem man $z = r\cos\theta$ schreibt, gilt

$$\epsilon_1^{(1)} = \int_{\mathbb{R}^3} e|\vec{E}|z|\psi_{1,0,0}(\vec{r})|^2\, \mathrm{d}^3\vec{r} = \frac{e|\vec{E}|}{4\pi}\int_0^\infty r[R_{10}(r)]^2 \left[\int_0^{2\pi}\left(\int_0^\pi \cos\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\right)\mathrm{d}\varphi\right] r^2\,\mathrm{d}r. \tag{VIII.32}$$

Dabei verschwindet das Integral über θ, d.h. $\epsilon_1^{(1)} = 0$: zur ersten Ordnung in Störungsrechnung bleibt die Energie des Grundzustands unverändert.

Der erste angeregte Zustand des ungestörten Hamilton-Operators, mit $n = 2$, ist viermal entartet, entsprechend den vier Möglichkeiten $(\ell = 0, m = 0)$, $(\ell = 1, m = 0)$, $(\ell = 1, m = 1)$ und $(\ell = 1, m = -1)$, d.h. den vier Zuständen

$$\big\{|\psi_{2,0,0}\rangle, |\psi_{2,1,0}\rangle, |\psi_{2,1,1}\rangle, |\psi_{2,1,-1}\rangle\big\} \equiv \{|\phi_{2,a}\rangle\} \quad \text{mit } a = 1,2,3,4. \tag{VIII.33}$$

Dabei fasst der Index a die zwei Quantenzahlen ℓ und m zusammen, um die gleiche Notation wie in der allgemeinen Diskussion zu benutzen.

Um die möglichen Energiekorrekturen erster Ordnung $\epsilon_{2,a}^{(1)}$ zu bestimmen, muss man den Störungsterm $\hat{W} \rightsquigarrow e|\vec{E}|z$ im Unterraum der Zustände $\{|\phi_{2,a}\rangle\}$ diagonalisieren, d.h. erstens die Säkulargleichung (VIII.29) lösen, um die Eigenwerte zu erhalten, und dann die zugehörigen Eigenvektoren finden. Dafür soll man zuerst die Matrixelemente dieses Störungsterms

$$\langle\phi_{2,b'}|\hat{W}|\phi_{2,b}\rangle = e|\vec{E}|\int_{\mathbb{R}^3} z\,\phi_{2,b'}(\vec{r})^*\,\phi_{2,b}(\vec{r})\,\mathrm{d}^3\vec{r}$$

berechnen. Eine nicht-komplizierte Berechnung liefert $\langle\phi_{2,1}|\hat{W}|\phi_{2,2}\rangle = \langle\phi_{2,2}|\hat{W}|\phi_{2,1}\rangle = -3e|\vec{E}|a_Z$, d.h. eine Kopplung zwischen den zwei Zuständen mit $\ell = 0$ oder 1 und $m = 0$, während alle anderen

[(ak)] J. Stark, 1874–1957

Matrixelemente Null sind:

$$\left[\langle\phi_{2,b'}|\hat{W}|\phi_{2,b}\rangle\right]_{bb'} = \begin{pmatrix} 0 & -3e|\vec{E}|a_Z & 0 & 0 \\ -3e|\vec{E}|a_Z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \tag{VIII.34}$$

Die Eigenwerte dieser Matrix sind die gesuchten Energiekorrekturen erster Ordnung $\epsilon^{(1)}_{2,a}$:

- $\epsilon^{(1)}_{2,a} = 0$ ist zweifach entartet; zwei zugehörige, linear unabhängige Eigenvektoren sind $|\phi_{2,a=3}\rangle$ und $|\phi_{2,a=4}\rangle$, entsprechend in der üblichen (n,ℓ,m)-Notation den Zuständen $|\psi_{2,1,1}\rangle$ und $|\psi_{2,1,-1}\rangle$.
- $\epsilon^{(1)}_{2,a} = 3e|\vec{E}|a_Z$ ist einfacher Eigenwert mit dem Eigenvektor $(|\phi_{2,a=1}\rangle - |\phi_{2,a=2}\rangle)/\sqrt{2}$, entsprechend der Linearkombination $(|\psi_{2,0,0}\rangle - |\psi_{2,1,0}\rangle)/\sqrt{2}$ der Eigenzustände von $\hat{H}_0$ mit $n = 2$ und $m = 0$.
- Schließlich ist $\epsilon^{(1)}_{2,a} = -3e|\vec{E}|a_Z$ auch Eigenwert der Matrix (VIII.34). Der zugehörige normierte Eigenvektor ist $(|\phi_{2,a=1}\rangle + |\phi_{2,a=2}\rangle)/\sqrt{2} = (|\psi_{2,0,0}\rangle + |\psi_{2,1,0}\rangle)/\sqrt{2}$.

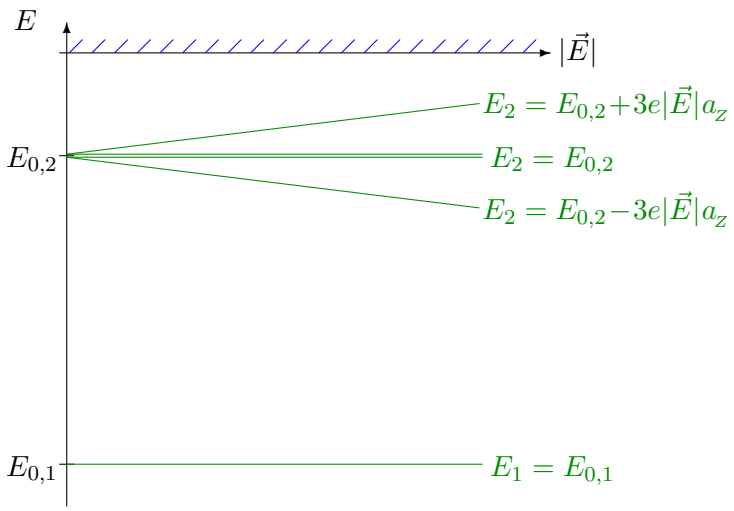

Abbildung VIII.3 – Energieniveaus eines Ein-Teilchen-Atoms in einem elektrischen Feldes in Abhängigkeit der Feldstärke.

Abbildung (VIII.3) zeigt schematisch[45] den Verlauf der Energieniveaus mit wachsender Feldstärke $|\vec{E}|$ zu erster Ordnung in Störungsrechnung, d.h. mit $E_{n,a} = E_{0,n} + \epsilon^{(1)}_{n,a}$. Insbesondere wird die teilweise Aufhebung der Entartung des zweiten Energieniveaus durch die Störung, d.h. der Stark-Effekt, dargestellt.

[45] Das Wachstum bzw. die Abnahme mit $|\vec{E}|$ der Niveaus mit $E_2 = E_{0,2} \pm 3e|\vec{E}|a_Z$ ist stark übertrieben und sollte nicht mehr linear sein — d.h. man sollte die höheren Ordnungen der Störungsreihe in Betracht ziehen.