

## ■ Elektrische Polarisierbarkeit des H-Atoms im Grundzustand. Stark-Effekt

Im Grundzustand des H-Atoms sind die Wellenfunktion und die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte (AWD) des Elektrons zentralsymmetrisch. Negativer und positiver Ladungsschwerpunkt fallen zusammen und das resultierende Dipolmoment ist gleich Null.

In einem äußeren elektrischen Feld  $\underline{E}^{\text{ext}}$  werden die Ladungsschwerpunkte getrennt und ein elektrisches Dipolmoment  $\underline{p} \sim \underline{E}^{\text{ext}}$  in Feldrichtung wird induziert. Der Koeffizient  $\alpha$  in

$\underline{p} = \epsilon_0 \alpha \underline{E}^{\text{ext}}$  heißt elektrische Polarisierbarkeit. Die Energie des induzierten Dipols im

äußeren elektrischen Feld ist  $E = -\frac{1}{2} \underline{p} \cdot \underline{E}^{\text{ext}} = -\frac{\alpha \epsilon_0}{2} (\underline{E}^{\text{ext}})^2$ .

Unser Ziel ist die störungstheoretische Berechnung der Polarisierbarkeit  $\alpha$  für ein H-Atom im Grundzustand, das sich in einem schwachen elektrostatischen Feld befindet.

Der Hamilton-Operator  $\hat{H}_0$  beschreibe das H-Atom ohne äußeres Feld, der Störoperator  $\hat{V}$  ist durch die zusätzliche Energie des Elektrons im äußeren Feld gegeben. Im Fall eines räumlich homogenen elektrostatischen Feldes (Potenzial  $\phi$ ) in z-Richtung ist

$$\hat{V} = e\phi^{\text{ext}} = eE^{\text{ext}}z. \quad (11.14)$$

Für die hier betrachteten schwachen äußeren elektrischen Felder von etwa  $E^{\text{ext}} \sim 10^5 \text{ V/m}$  kann  $\hat{V}$  kann als kleine Störung aufgefasst werden, denn die Stärke des Coulomb-Feldes  $E^{\text{C}}$  zwischen Proton und Elektron ist in einem Abstand von der Größenordnung des Bohr'schen

Radius  $a_{\text{B}}$  wegen  $E^{\text{C}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_{\text{B}}^2} \approx 10^{10} \frac{1.60210^{-19} \text{ V}}{(0.510^{-10})^2 \text{ m}} \approx 5 \cdot 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}}$  viel größer. Der Grund-

zustand des H-Atoms ist nicht entartet, deshalb wenden wir die zeitunabhängige Störungstheorie für nichtentartete Zustände aus Kap. 11.1 an.

- Wellenfunktionen und Energiespektrum in Abwesenheit eines äußeren Feldes

Die Eigenzustände  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  von  $\hat{H}_0$  sind die uns bekannten Wellenfunktionen des H-Atoms  $|n\ell m\rangle$ , die in Ortsdarstellung die Form  $\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$  haben.

Der Grundzustand des H-Atoms wird durch

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}$$

beschrieben. Die Eigenwerte von  $\hat{H}_0$ , also das Energiespektrum des H-Atoms ohne äußeres

Feld, sind durch (10.15?) gegeben. Mit  $a_B := \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2} = 0.529177 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  für den Bohr'schen

Radius folgt daraus der übersichtlichere Ausdruck  $E_n^{(0)} = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0) a_B} \frac{1}{n^2}$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots, \ell - 1$ ,

$$\text{d.h. } E_1^{(0)} = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0) a_B}$$

für die Energie des Grundzustandes.

- Wir bestimmen zunächst die Korrektur erster Ordnung in  $E^{\text{ext}}$  zur Grundzustandsenergie

$$E_1^{(1)} = \langle \psi_1^{(0)} | \hat{V} | \psi_1^{(0)} \rangle = e E^{\text{ext}} \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle. \quad (11.15)$$

Dieses Matrixelement ist Null, denn

$$\langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle = \int d^3 r \psi_{100}(r) r \cos \vartheta \psi_{100}(r) = \int_0^\infty dr r^2 r \psi_{100}^2(r) \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = 0,$$

weil die Integration über  $\vartheta$  wegen  $\frac{1}{2} \sin^2 \vartheta \Big|_0^\pi = 0$  Null ergibt.

Folglich ist der zu erwartende Effekt höchstens quadratisch in der Stärke des äußeren elektrischen Feldes, in Übereinstimmung damit, dass die Energie des induzierten Dipols ebenfalls proportional zu  $(E^{\text{ext}})^2$  ist (s.o). Wir können deshalb vom *quadratischen* Stark-Effekt sprechen.

- In zweiter Ordnung Störungstheorie (in  $E^{\text{ext}}$ ) ergibt sich die Korrektur zur Grundzustandsenergie aus der entsprechend der allgemeinen Formel (11.13)

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \rightarrow E_1^{(2)} = e^2 E_{\text{ext}}^2 \sum_{m>1} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Durch Vergleich mit  $E = -\frac{\alpha \epsilon_0}{2} (\underline{E}^{\text{ext}})^2$  finden wir den gesuchten *quantenmechanischen*

Ausdruck für die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des H-Atoms im Grundzustand unter Einwirkung eines schwachen homogenen elektrostatischen Feldes (in zweiter Ordnung ST)

$$\alpha = -\frac{2e^2}{\epsilon_0} \sum_{m>1} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (11.16)$$

Über die Berechnung der Matrixelemente im Zähler und der Energiedifferenzen im Nenner kann  $\alpha$  (zumindest numerisch) beliebig genau berechnet werden.

• Um die elektrische Polarisierbarkeit von oben abzuschätzen, verwenden wir

$$E_m^{(0)} - E_1^{(0)} > E_2^{(0)} - E_1^{(0)} =: \delta E, \quad m > 2 \quad \text{mit} \quad \delta E = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)a_B} \left( \frac{1}{2^2} - 1 \right) = \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B},$$

ersetzen die Nenner aller Summanden im Ausdruck (11.16) durch (das kleinere)  $\delta E$  und erhalten

$$\begin{aligned} \alpha &< \frac{2e^2}{\epsilon_0 \delta E} \sum_{m>1} |\langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle|^2 = \frac{2e^2}{\epsilon_0 \delta E} \left( \sum_m |\langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle|^2 - \underbrace{|\langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle|^2}_0 \right) = \\ &= \frac{2e^2}{\epsilon_0 \delta E} \sum_m \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_m^{(0)} \rangle \langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle = \frac{2e^2}{\epsilon_0 \delta E} \langle \psi_1^{(0)} | z^2 | \psi_1^{(0)} \rangle. \end{aligned}$$

Bei den beiden letzten Umformungen haben wir  $\langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle = \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_m^{(0)} \rangle^*$  für die Matrixelemente des hermiteschen 'Operators'  $z$  bzw. die uns bereits bekannte, auf der Vollständigkeit des VONS  $\{|\psi_m^{(0)}\rangle\}$  von  $\hat{H}_0$  beruhende Relation  $\sum_m |\psi_m^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)}| = \hat{1} = \underline{\underline{1}}$

verwendet. Mit  $\psi_1^{(0)}(\mathbf{r}) = \psi_{100}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}$  und  $z = r \cos \vartheta$  erhalten wir für das

$$\text{verbliebene Matrixelement} \quad \langle \psi_1^{(0)} | z^2 | \psi_1^{(0)} \rangle = \frac{1}{\pi a_B^3} \int_0^\infty r^2 dr e^{-\frac{2r}{a_B}} \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} r^2 \cos^2 \vartheta d\varphi.$$

Die Integration über  $\varphi$  und  $\vartheta$  ergibt die Faktoren  $2\pi$  bzw.  $-\frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \Big|_0^\pi = -\frac{1}{3} [(-1)^3 - 1] = \frac{2}{3}$ .

Für die Integration über  $r$  nutzen wir die Relation  $\int_0^\infty dx x^k e^{-\beta x} = \frac{k!}{\beta^{k+1}}$ ,  $\beta > 0$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , die

sich für natürliche  $k$  einfach über vollständige Induktion beweisen lässt. Im vorliegenden Fall ist  $k = 4$  und  $\beta = \frac{2}{a_B}$ , also folgt

$$\langle \Psi_1^{(0)} | z^2 | \Psi_1^{(0)} \rangle = 2\pi \frac{2}{3} \frac{1}{\pi a_B^3} \int_0^\infty dr r^4 e^{-\frac{2r}{a_B}} = \frac{4}{3} \frac{1}{a_B^3} 2 \cdot 3 \cdot 4 \left( \frac{a_B}{2} \right)^5 = a_B^2.$$

Insgesamt erhalten wir für die *obere Schranke der Polarisierbarkeit* die Abschätzung

$$\alpha < \frac{2e^2}{\varepsilon_0 \delta E} a_B^2 = \frac{2e^2}{\varepsilon_0 \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_B}} a_B^2 = \frac{2 \cdot 8 \cdot 4\pi}{3} a_B^3 = \frac{64}{3} \pi a_B^3 \approx 67 a_B^3. \quad (11.17)$$

Der experimentelle Wert ist  $\alpha_{\text{exp}} \approx 57,8 a_B^3$ .

1-7-15

## 11.2 Zeitunabhängige Störungstheorie für entartete Zustände

Bei entarteten Energieniveaus  $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$  mit  $|\Psi_n^{(0)}\rangle \neq |\Psi_m^{(0)}\rangle$  scheint die Bedingung für die Anwendbarkeit der Störungstheorie

$$\left| \langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \right| \ll \left| E_n^{(0)} - E_m^{(0)} \right|$$

verletzt, da die Matrixelemente  $\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle$  i.a. verschieden von Null sind. In den Korrekturen 2. Ordnung zu den Energieniveaus entsprechend (11.13) treten Divergenzen auf. Die Lösung dieses `Dilemmas` liegt in der `richtigen` Wahl der „Startzustände“  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$  aus  $\hat{H}_0 |\Psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\Psi_n^{(0)}\rangle$ .

Wir nehmen an, das Energieniveau  $E_n^{(0)}$  sei  $g_n$ -fach entartet und stellen  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  als

Linearkombination

$$|\psi_n^{(0)}\rangle = \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle \quad (11.18)$$

der  $g_n$  zu  $E_n^{(0)}$  gehörenden Eigenfunktionen  $|\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle$  mit den zunächst unbekannt komplexen Koeffizienten  $a_\alpha$  dar.

Dieser Ansatz wird in (11.7)  $\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle$ , also in die  $\lambda^1$ -Gleichung (11.7) der Störungstheorie eingesetzt und letztere dann auf  $|\psi_{n\beta}^{(0)}\rangle$  projiziert. Es folgt

$$\hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha \hat{V} |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha |\psi_{n\alpha}^{(0)}\rangle, \quad |\cdot\rangle \langle \psi_{n\beta}^{(0)}|$$

$$\underbrace{\langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(1)} \rangle}_{E_n^{(0)} \langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle = 0} + \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha \langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \underbrace{\langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle}_0 + E_n^{(1)} \sum_{\alpha=1}^{g_n} a_\alpha \underbrace{\langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle}_{\delta_{\alpha\beta}}.$$

Der erste und der dritte Term verschwinden wegen der Normierungsvereinbarung (11.5).

Übrig bleibt das Eigenwertproblem

$$\sum_{\alpha=1}^{g_n} \langle \psi_{n\beta}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle a_\alpha = E_n^{(1)} a_\beta, \quad \alpha, \beta = 1, \dots, g_n \rightarrow \text{Entartungsgrad von } E_n^{(0)} \quad (11.19)$$

zur Bestimmung der  $g_n$  Korrekturen  $E_n^{(1)}$  zum Energieniveau  $E_n^{(0)}$  sowie der entsprechenden  $g_n$  Eigenvektoren  $\{a_\alpha\}$  aus Entwicklungskoeffizienten zur Bestimmung der zugehörigen Eigenfunktionen in Form der Linearkombination (11.18).

**Fazit:** Die äußere Störung hebt die Entartung entweder vollständig (wenn alle  $g_n$  Eigenwerte  $E_n^{(1)}$  verschieden sind) oder teilweise auf. Die Aufhebung der Entartung ist spektroskopisch als Aufspaltung von Spektrallinien überprüfbar.

■ **Stark-Effekt für H-Atom im ersten angeregten Zustand (1913)**

Als Beispiel untersuchen wir störungstheoretisch den Einfluss eines schwachen homogenen elektrostatischen Feldes in z-Richtung auf ein H-Atom im ersten angeregten Zustand (Energie  $E_2^{(0)}$ )

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_0 + eE^{\text{ext}} z = \hat{H}_0 + eE^{\text{ext}} r \cos \vartheta.$$

Dieser Zustand ist (ohne Spin)  $g_2 = 2^2 = 4$ -fach entartet. Die dazugehörigen 4 Eigenzustände von  $\hat{H}_0$  sind  $|200\rangle$ ,  $|210\rangle$ ,  $|211\rangle$ , und  $|21-1\rangle$ . Die entsprechenden Wellenfunktionen in Ortsdarstellung lauten

$$\begin{aligned} \Psi_{200}^{(0)}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}}, \\ \Psi_{210}^{(0)}(\mathbf{r}, \vartheta) &= \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \frac{r}{2a_B} \cos \vartheta e^{-\frac{r}{2a_B}}, \\ \Psi_{21\pm 1}^{(0)}(\mathbf{r}, \vartheta, \varphi) &= \mp \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} \frac{r}{8a_B} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi} e^{-\frac{r}{2a_B}}. \end{aligned}$$

Das Eigenwertproblem (11.19)

$$\sum_{\alpha=1}^4 \langle \Psi_{n\beta}^{(0)} | eE^{\text{ext}} r \cos \vartheta | \Psi_{n\alpha}^{(0)} \rangle a_{\alpha} = E_n^{(1)} a_{\beta}, \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3, 4$$

enthält 16 Matrixelemente, die bis auf  $\langle 200 | \hat{V} | 210 \rangle = \langle 210 | \hat{V} | 200 \rangle^* = \langle 210 | \hat{V} | 200 \rangle$  (denn  $\hat{V}$  und die EZ mit  $m = 0$  sind reell) alle aus Symmetriegründen gleich Null sind.

Beweis:

(i)  $\langle n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle = 0$  für  $m \neq m'$ , denn in der Ortsdarstellung ergibt die Auswertung der Integrale der Integration über  $\varphi$  Null.

Darstellungsunabhängig wird der Beweis über  $[\hat{V}, \hat{L}_z] = e E^{\text{ext}} [z, \hat{L}_z] = 0$  geführt:

$$\begin{aligned}
 0 &= \langle n\ell m | [\hat{V}, \hat{L}_z] | n'\ell' m' \rangle = \langle n\ell m | \hat{V} \hat{L}_z | n'\ell' m' \rangle - \langle n\ell m | \hat{L}_z \hat{V} | n'\ell' m' \rangle = \\
 &= m' \hbar \langle n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle - \langle \hat{L}_z n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle = (m' - m) \hbar \langle n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle.
 \end{aligned}$$

Dieser Beweis zeigt, dass das Verschwinden der Matrixelemente  $\langle n\ell m | \hat{V} | n'\ell' m' \rangle$  eine Konsequenz der Tatsache ist, dass das angelegte Feld zwar die Zentralsymmetrie des ungestörten Problems, nicht jedoch die Rotationssymmetrie um die z-Achse bricht.

(ii) Alle vier Diagonalelemente der Störmatrix sind Null, denn

$$\langle 2\ell m | \hat{V} | 2\ell m \rangle \sim \dots \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \begin{Bmatrix} 1 \\ \cos^2 \vartheta \\ \sin^2 \vartheta \end{Bmatrix} \cos \vartheta = \begin{Bmatrix} 1/2 \cos^2 \vartheta \Big|_0^\pi \\ 1/4 \cos^4 \vartheta \Big|_0^\pi \\ 1/4 \sin^4 \vartheta \Big|_0^\pi \end{Bmatrix} = 0.$$

(iii) Für die verbleibenden beiden Matrixelemente ergibt die Auswertung der Integrale in der Ortsdarstellung

$$\begin{aligned}
 \langle 200 | \hat{V} | 210 \rangle &= \langle 210 | \hat{V} | 200 \rangle = \\
 &= e E^{\text{ext}} \underbrace{\int_0^\pi \sin \vartheta \cos^2 \vartheta d\vartheta}_{2/3} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi}_{2\pi} \underbrace{\int_0^\infty r^2 dr \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \left(1 - \frac{r}{2a_B}\right) e^{-\frac{r}{2a_B}} r \frac{1}{\sqrt{8\pi a_B^3}} \frac{r}{2a_B} e^{-\frac{r}{2a_B}}}_{\text{nutze } \int_0^\infty dx x^k e^{-\beta x} = k!/\beta^{k+1} \text{ für } \beta > 0, k=1,2,\dots} = \dots = -3e a_B E^{\text{ext}}.
 \end{aligned}$$

Das EWP im Unterraum des entarteten Zustands  $E_2^{(0)}$  hat also folgende Form

$$\begin{pmatrix} 0 & -3e a_B E^{\text{ext}} & 0 & 0 \\ -3e a_B E^{\text{ext}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix} = E_2^{(1)} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_4 \end{pmatrix}$$

mit der charakteristischen Gleichung

$$\det \begin{pmatrix} -E_2^{(1)} & -3ea_B E^{\text{ext}} & 0 & 0 \\ -3ea_B E^{\text{ext}} & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{pmatrix} = (E_2^{(1)})^2 [(E_2^{(1)})^2 - 9e^2 a_B^2 (E^{\text{ext}})^2] = 0.$$

Daraus ergibt sich

$$E_2 = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} + O(E^{\text{ext}})^2 \quad \text{mit} \quad E_2^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 3ea_B E^{\text{ext}} \\ -3ea_B E^{\text{ext}} \end{pmatrix}.$$

**Fazit:** Im schwachen homogenen elektrostatischen Feld spaltet sich der erste angeregte Zustand in drei Zustände auf (*linearer Stark-Effekt*).

Ohne angelegtes Feld ist ein Übergang zwischen dem angeregten und dem Grundzustand mit  $\hbar \omega = E_2^{(0)} - E_1^{(0)}$  möglich, mit Feld dagegen könnten drei Übergänge mit Frequenzen entsprechend  $\hbar \omega = E_2^{(0)} + E_2^{(1)} - E_1^{(0)}$  im Spektrum nachgewiesen werden.

Die Entartung ist nur unvollständig aufgehoben, da das angelegte Feld Zentralsymmetrie bricht, jedoch die Rotationssymmetrie um die z-Achse erhält.

Die Koeffizienten  $a_\alpha$   $\alpha=1,2,3,4$  zu den Eigenwerten  $E_2^{(1)}$  ergeben sich aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} -E_2^{(1)} a_1 - 3ea_B E^{\text{ext}} a_2 &= 0 \\ -3ea_B E^{\text{ext}} a_1 - E_2^{(1)} a_2 &= 0 \\ -E_2^{(1)} a_3 &= 0 \\ -E_2^{(1)} a_4 &= 0 \end{aligned}$$

Das führt auf folgende, 'richtig gewählte' "Startzustände" in nullter Ordnung Störungstheorie:

(i) Für  $E_2^{(1)} = 0$  folgt  $a_1 = a_2 = 0$  und  $a_3, a_4 \neq 0$ . Die allgemeinste WF für die unverschobenen Niveaus ist  $|\varphi_0\rangle = a_3 |211\rangle + a_4 |21-1\rangle$ ; die Koeffizienten  $a_3$  und  $a_4$  sind (bis auf Normierung) unbestimmt, die Entartung ist nicht aufgehoben.

(ii) Für  $E_2^{(1)} = \pm 3ea_B E^{\text{ext}}$  folgt  $a_3 = a_4 = 0$  und  $\frac{a_1}{a_2} = \frac{3ea_B E^{\text{ext}}}{E_2^{(1)}} = \frac{a_2}{a_1}$ , d.h.  $a_1^2 = a_2^2$ ,  $a_1 = \pm a_2$ .

Unter Berücksichtigung der Normierung ergeben sich die gesuchten Linearkombinationen:

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle - |210\rangle) \quad \text{für} \quad E_2 = E_2^{(0)} + 3ea_B E^{\text{ext}} + O(E^{\text{ext}})^2$$

$$|\varphi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle + |210\rangle) \quad \text{für} \quad E_2 = E_2^{(0)} - 3ea_B E^{\text{ext}} + O(E^{\text{ext}})^2$$