

## 11. Näherungsverfahren in der Quantenmechanik. Störungstheorie

Motivation: Wir haben gesehen, dass die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad \text{bzw.} \quad \hat{H} |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle \quad (11.1)$$

nur in wenigen Ausnahmefällen exakt lösbar ist. Dazu gehören stückweise konstante Potentialtöpfe und Potentialbarrieren, der harmonische Oszillator (1+3D) und die Bewegung im Coulomb-Potential (Wasserstoffatom).

Häufig liegt jedoch folgende "störungstheoretische Ausgangssituation" vor:

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\text{ungestörtes System}} + \lambda \underbrace{\hat{V}}_{\text{Stör-operator}}, \quad \lambda \ll 1, \quad \text{wobei} \quad \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad \text{bereits exakt gelöst ist.} \quad (11.2)$$

In (11.2) bezeichnen  $\hat{H}_0$  den Hamilton-Operator des ungestörten Systems (Eigenfunktionen  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  und Eigenwerte  $E_n^{(0)}$  bekannt),  $\hat{V}$  den Operator der Störung und  $\lambda \ll 1$  einen kleinen reellen Parameter. Wir betrachten Situationen, in denen unter dem Einfluss der Störung kleine Korrekturen gegenüber den  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  und  $E_n^{(0)}$  auftreten, etwa im Sinne von

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} E_n(\lambda) = E_n^{(0)}, \quad \lim_{\lambda \rightarrow 0} |\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Dazu gehören z.B. die Verschiebung der Energieniveaus oder deren Aufspaltung infolge der Aufhebung einer eventuell vorhandenen Entartung durch die Störung. Im Fall einer zeitabhängigen Störung kann diese Übergänge zwischen zwei Energiezuständen  $E_n^{(0)}$  und  $E_m^{(0)}$  auslösen. Konkrete Beispiele sind

- schwach anharmonische Schwingungen um eine stabile Gleichgewichtslage

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_0^2}{2} \hat{q}^2}_{\hat{H}_0} + \lambda \underbrace{\frac{\hat{q}^4}{4}}_{\hat{V}}, \quad \lambda \ll 1$$

- Wasserstoffatom in schwachen äußeren elektromagnetischen Feldern (s.u.)

## 11.1 Zeitunabhängige Störungstheorie für nichtentartete Zustände (Schrödinger)

Wir wollen die stationäre Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\psi_n\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda \hat{V})|\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle, \quad \lambda \ll 1 \quad (11.3)$$

unter folgenden drei Voraussetzungen/Annahmen lösen:

(i)  $\hat{H}$  sei nicht explizit zeitabhängig,

(ii) Eigenfunktionen  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  und Eigenwerte  $E_n^{(0)}$  sind aus  $\hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle$  bekannt und

(iii) der betrachtete Energieeigenwert  $E_n^{(0)}$  gehört zum diskreten Spektrum von  $\hat{H}_0$  und ist nicht entartet.

Zur Lösung von (11.3) probieren wir Potenzreihenansätze für  $|\psi_n\rangle$  und  $E_n$  gemäß

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n(\lambda)\rangle = |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots \\ E_n &= E_n(\lambda) = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (11.4)$$

Alle Fragen im Zusammenhang mit der Konvergenz der Reihen oder eventueller nicht-analytischer Abhängigkeiten von  $\lambda$  klammern wir aus. Die gesuchten Eigenfunktionen normieren wir zweckmäßigerweise nicht wie üblich über  $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$ , sondern verwenden die Normierungsbedingung  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$ . Daraus folgen wegen  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle = 1$  unter Berücksichtigung der Potenzreihenentwicklung für  $|\psi_n\rangle$  die sehr nützlichen Relationen

$$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(i)} \rangle = 0, \quad \text{für } i \geq 1. \quad (11.5)$$

$\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$  stellt keine Einschränkung der Allgemeinheit dar, denn  $|\psi_n\rangle$  ist als Lösung von (11.1) nur bis auf eine Konstante definiert, weshalb  $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n \rangle = 1$  ohne weiteres erfüllbar ist.

Nach Abschluss des störungstheoretischen Verfahrens lassen sich die  $|\psi_n\rangle$  leicht über  $\langle\psi_n|\psi_n\rangle=1$  "nachnormieren". Die Relationen (11.5) vereinfachen unsere Rechnungen (s.u.).

Eingesetzt in (11.3) führt der Lösungsansatz (11.4) auf

$$\begin{aligned} &(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V}) (|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ &= (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) \end{aligned}$$

und nach Potenzen von  $\lambda$  geordnet ( $\rightarrow$  Identitätssatz für Potenzreihen)

$$\lambda^0 : \quad \hat{H}_0 |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(0)}\rangle \tag{11.6}$$

$$\lambda^1 : \quad \hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle \tag{11.7}$$

$$\lambda^2 : \quad \hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(1)}\rangle = E_n^{(0)} |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |\psi_n^{(0)}\rangle \tag{11.8}$$

usw.

In niedrigster Ordnung der Störungstheorie erhalten wir mit (11.6) das bereits gelöste Eigenwertproblem für  $\hat{H}_0$ . In erster Ordnung Störungstheorie folgt nach Projektion der  $\lambda^1$ -Gleichung auf  $|\psi_n^{(0)}\rangle$

$$\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle + \langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} \underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle}_0 + E_n^{(1)} \underbrace{\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle}_1 \quad \text{und wegen}$$

$$\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_0|\psi_n^{(1)}\rangle = \left\langle \underbrace{\hat{H}_0^+}_{\hat{H}_0 = \hat{H}_0} \psi_n^{(0)} \middle| \psi_n^{(1)} \right\rangle \stackrel{(11.6)}{=} \langle\hat{H}_0 \psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \underbrace{E_n^{(0)}}_{\text{reell}} \langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle \stackrel{(11.5)}{=} 0 \quad \text{schließlich}$$

$$\underline{E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle} \quad . \tag{11.9}$$

Die Korrektur erster Ordnung zum ungestörten Energieniveau  $E_n^{(0)}$  ist also gleich dem quantenmechanischen Erwartungswert des Störoperators im ungestörten Zustand  $|\psi_n^{(0)}\rangle$ .

Es kann vorkommen, dass das Matrixelement (11.9) identisch Null ist (oft aus Symmetriegründen, s.u.). In diesen Fällen wird  $E_n^{(2)}$  benötigt.

Projizieren wir die  $\lambda^2$ -Gleichung (11.8) auf  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  folgt

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_n^{(2)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(0)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Der erste Term auf der linken sowie der erste und der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung sind wegen (11.5) gleich Null, d.h.

$$\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle = E_n^{(2)}. \quad (11.10)$$

Die zunächst unbekannte Funktion  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  entwickeln wir zur Basis  $\{|\psi_k^{(0)}\rangle\}$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq n} c_{nk} |\psi_k^{(0)}\rangle.$$

In dieser Entwicklung fehlt der n-te Summand, da  $c_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle \stackrel{(11.5)}{=} 0$ . Für die anderen Entwicklungskoeffizienten  $c_{nk}$  folgt aus der  $\lambda^1$ -Gleichung (11.7)

$$\hat{H}_0 \sum_{k \neq n} c_{nk} |\psi_k^{(0)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk} |\psi_k^{(0)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(0)}\rangle$$

und nach Projektion auf  $|\psi_m^{(0)}\rangle$  ( $m \neq n$ )

$$\sum_{k \neq n} c_{nk} \langle \psi_m^{(0)} | \hat{H}_0 | \psi_k^{(0)} \rangle + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} c_{nk} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_k^{(0)} \rangle + E_n^{(1)} \langle \psi_m^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Unter Berücksichtigung der Orthogonalität der Eigenfunktionen  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  von  $\hat{H}_0$  ist

$$E_m^{(0)} c_{nm} + \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle = E_n^{(0)} c_{nm} \quad \text{also} \quad c_{nm} = \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (11.11)$$

Der Nenner von (11.11) ist ungleich Null, da das betrachtete Energieniveau  $E_n^{(0)}$  nach Voraussetzung nicht entartet ist.

Aus (11.11) ergibt sich für die Korrektur 1. Ordnung zur Wellenfunktion in (11.4)

$$\underline{|\psi_n^{(1)}\rangle} = \sum_{m \neq n} c_{nm} |\psi_m^{(0)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle. \quad (11.12)$$

Für die Korrektur 2. Ordnung zum Energieniveau  $E_n^{(0)}$  erhalten wir

$$\underline{E_n^{(2)}} \stackrel{(11.10)}{=} \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle \stackrel{(11.12)}{=} \sum_{m \neq n} \underbrace{\frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}_{\text{Zahlen}} \underbrace{\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle}_{(\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle)^*} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (11.13)$$

**Fazit:** Der quantenmechanische Erwartungswert des Störoperators  $\hat{V}$  im Eigenzustand  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  des ungestörten Systems bestimmt die Korrektur 1. Ordnung  $E_n^{(1)}$  zum Energieniveau  $E_n^{(0)}$  entsprechend (11.9). Die Matrixelemente  $\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_m^{(0)} \rangle$  des Störoperators  $\hat{V}$  zur Basis  $\{|\psi_n^{(0)}\rangle\}$  bestimmen die Korrektur 1. Ordnung  $|\psi_n^{(1)}\rangle$  zur Wellenfunktion  $|\psi_n^{(0)}\rangle$  und die Korrekturen 2. Ordnung  $E_n^{(2)}$  zum Energieniveau  $E_n^{(0)}$  entsprechend (11.12) bzw. (11.13). Die Korrektur 2. Ordnung zur Grundzustandsenergie  $E_0^{(0)}$  ist wegen  $E_0^{(0)} < E_m^{(0)}$  stets negativ.

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

Im Grundzustand des Wasserstoffatoms sind Wellenfunktion und Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte 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 induziert. Der Koeffizient  $\alpha$  in

$$\underline{p} = \epsilon_0 \alpha \underline{E}^{\text{ext}} \quad (11.14)$$

heißt elektrische Polarisierbarkeit. Die Energie des induzierten Dipols im äußeren elektrischen Feld ist gleich

$$E = - \int_0^{E^{\text{ext}}} d\underline{E}' \cdot \underline{p} = - \frac{\alpha \epsilon_0}{2} (\underline{E}^{\text{ext}})^2 \quad (11.15)$$

(ein permanentes Dipolmoment besäße die Energie  $E = -\underline{p} \cdot \underline{E}^{\text{ext}}$ ).

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

$\hat{H}_0$  bezeichnet den Hamilton-Operator des Wasserstoffatoms 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

$$\hat{V} = e\phi^{\text{ext}} = eE^{\text{ext}}z. \quad (11.16)$$

Wir betrachten Feldstärken der Größenordnung  $E^{\text{ext}} \sim 10^5 \text{ V/m}$ , für die  $\hat{V}$  als kleine Störung aufgefasst werden kann, 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

$$E^{\text{C}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_{\text{B}}^2} \approx 10^{10} \frac{1.602 \cdot 10^{-19}}{(0.51 \cdot 10^{-10})^2} \frac{\text{V}}{\text{m}} \approx 5 \cdot 10^{11} \frac{\text{V}}{\text{m}} \text{ viel größer. Der Grundzustand des Wasser-$$

stoffatoms ist nicht entartet, deshalb wenden wir die zeitunabhängige Störungstheorie für nichtentartete Zustände aus Kap. 11.1 an (der Spin des Elektrons wird vernachlässigt).

- Wellenfunktionen und Energiespektrum in Abwesenheit eines äußeren Feldes,  $E^{\text{ext}} = 0$ .

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

$$\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}} \quad (11.17)$$

beschrieben. Die Eigenwerte von  $\hat{H}_0$ , also das Energiespektrum des Wasserstoffatoms 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  $E_n^{(0)} = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0) a_B} \frac{1}{n^2}$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots, \ell - 1$ , d.h.,

$$E_1^{(0)} = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0) a_B} \quad (11.18)$$

für die Energie des Grundzustandes.

- Aus (11.9), (11.16) folgt für die Korrektur erster Ordnung in  $E^{\text{ext}}$  zur Grundzustandsenergie

$$E_1^{(1)} = \langle \psi_1^{(0)} | \hat{V} | \psi_1^{(0)} \rangle = e E^{\text{ext}} \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle. \quad (11.19)$$

Das Matrixelement ist gleich Null

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

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, vgl. (11.15). Wir können deshalb vom *quadratischen* Stark-Effekt sprechen.

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

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

Durch Vergleich mit (11.15) finden wir den gesuchten *quantenmechanischen* Ausdruck für die Polarisierbarkeit Wasserstoffatoms im Grundzustand unter Einwirkung eines schwachen homogenen elektrostatischen Feldes

$$\alpha = -\frac{2e^2}{\epsilon_0} \sum_{m>1} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (11.20)$$

Über die (numerische) Berechnung der Matrixelemente im Zähler und der Energiedifferenzen im Nenner kann  $\alpha$  beliebig genau aus (11.20) berechnet werden.

- Um die elektrische Polarisierbarkeit von oben abzuschätzen, verwenden wir

$$E_m^{(0)} - E_1^{(0)} > E_2^{(0)} - E_1^{(0)} =: \delta E > 0, \quad m > 2 \quad \text{mit} \quad \delta E = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0)a_B} \left( \frac{1}{2^2} - 1 \right) = \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B} \quad (11.21)$$

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

Dann erhalten wir

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

Im ersten Schritt haben wir die Summe  $\sum_{m>1} \dots$  auf  $\sum_m \dots$  erweitert und dabei (11.19)

verwendet, im zweiten Schritt  $\langle \psi_m^{(0)} | z | \psi_1^{(0)} \rangle = \langle \psi_1^{(0)} | z | \psi_m^{(0)} \rangle^*$  für die Matrixelemente des hermiteschen Operators  $z$  ausgenutzt. Die dritte Umformung basiert darauf, dass die Eigenfunktionen  $\{|\psi_m^{(0)}\rangle\}$  von  $\hat{H}_0$  eine Basis im Hilbert-Raum bilden und deshalb

$$\sum_m |\psi_m^{(0)}\rangle \langle \psi_m^{(0)}| = \hat{1} = \underline{\underline{1}} \quad \text{gilt.}$$



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

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

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

$$\alpha < \frac{2e^2}{\epsilon_0 \delta E} \langle \psi_1^{(0)} | z^2 | \psi_1^{(0)} \rangle = \frac{2e^2}{\epsilon_0 \delta E} \cdot a_B^2 \stackrel{(11.21)}{=} \frac{2e^2}{\epsilon_0 \frac{3}{8} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_B}} a_B^2 = \frac{2 \cdot 8 \cdot 4\pi}{3} a_B^3 = \frac{64}{3} \pi a_B^3, \quad (11.22)$$

als  $\alpha \approx 67 a_B^3$ . Der experimentelle Wert ist  $\alpha_{\text{exp}} \approx 57,8 a_B^3$ .

Eine gute Übung ist die Bestimmung von  $|\psi_1^{(1)}\rangle$  und damit verbunden der Nachweis, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Grundzustand bei angelegtem elektrischen Feld nicht mehr zentralsymmetrisch ist. Im Atom wird ein Dipolmoment in Feldrichtung induziert. Quantenmechanisch wird das durch Beimischung angeregter Zustände zum ungestörten Grundzustand

entsprechend  $|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle$  beschrieben.

## Einschub: Variationsmethoden

Sei  $\hat{H}$  der Hamilton-Operator eines quantenmechanischen Systems im Hilbert-Raum  $H$  mit der Basis  $\{|n\rangle\}$ , wobei  $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$ . Für den quantenmechanischen Erwartungswert von

$\hat{H}$  in einem beliebigen, u. U. nichtnormierten Zustand  $|\psi\rangle \in H$  gilt wegen

$$E = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_n E_n \langle \psi | n \rangle \langle n | \psi \rangle = \sum_n E_n |\langle \psi | n \rangle|^2 \geq E_0 \langle \psi | \psi \rangle$$

die Abschätzung

$$E_0 \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (11.23)$$

Darauf basiert das Ritz'sches Variationsverfahren: Man wähle einen Zustand  $|\psi(\mu)\rangle$ , der von einem Parameter  $\mu$  abhängt, und bestimme das Minimum der Funktion des Erwartungswertes  $E(\mu) = \langle \psi(\mu) | \hat{H} | \psi(\mu) \rangle$  bezüglich  $\mu$ . Daraus ergibt sich eine obere Schranke für die Energie des Grundzustandes  $E_0$ . Bei der Wahl der Testfunktion  $|\psi(\mu)\rangle$  ist die Symmetrie des Problems zu berücksichtigen. Schrittweise kann so die Testfunktion weiter "verbessert" werden.

Eine Abweichung der Größenordnung  $|\varepsilon\rangle$  von der Eigenfunktion  $|n\rangle$  wirkt sich erst in quadratischer Ordnung  $O(\varepsilon^2)$  auf die Bestimmung des Energieeigenwerts  $E_n$  aus. Sei nämlich  $|\psi\rangle = |n\rangle + |\varepsilon\rangle$  mit  $\langle n | \varepsilon \rangle = 0$ , dann folgt

$$\frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{E_n + \langle \varepsilon | \hat{H} | \varepsilon \rangle}{\langle n | n \rangle + \langle \varepsilon | \varepsilon \rangle} = E_n + O(\varepsilon^2)$$

→ Die Energieniveaus werden mit dem Variationsprinzip genauer abgeschätzt als die Eigenfunktionen.

□ Beispiele

**1.** Grundzustandsenergie des 1D harmonischen Oszillators: Die Wellenfunktion des Grundzustandes ist gerade und hat keinen Knoten. Als Ansatzfunktion wählen wir die Wellenfunktion für den Grundzustand im unendlich tiefen Potenzialtopf (Breite  $2a$ )

$$\psi(x; a) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right), & |x| \leq a \\ 0, & |x| > a \end{cases}$$

und fassen  $a$  als Parameter auf.

Wir erhalten (prüfen; nutze  $\int dx x^2 \cos^2 x = \frac{x^3}{6} + \left(\frac{x^2}{4} - \frac{1}{8}\right) \sin(2x) + \frac{x \cos(2x)}{4}$  usw.)

$$\langle \hat{H} \rangle \equiv \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \frac{1}{a} \int_{-a}^a dx \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8ma^2} + m\omega^2 a^2 \left( \frac{1}{6} - \frac{1}{\pi^2} \right).$$

Aus  $\frac{d\langle \hat{H} \rangle}{da} = 0$  folgt

$$-\frac{\hbar^2 \pi^2}{4ma^3} + 2m\omega^2 a \left( \frac{1}{6} - \frac{1}{\pi^2} \right) = 0, \text{ also } a = a_{\min} = \pi \left[ \frac{3}{4(\pi^2 - 6)} \right]^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \approx 2,08 \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}.$$

Das ergibt schließlich als obere Schranke für die Grundzustandsenergie

$$\langle \hat{H} \rangle \Big|_{a_{\min}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi^2 - 6}{3}} \hbar\omega \approx 0,568 \hbar\omega. \text{ Die Abweichung vom exakten Wert } E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} \text{ beträgt}$$

14 %; die Genauigkeit kann, wie oben gezeigt, weiter verbessert werden.

**2.** Untere Schranke für die Polarisierbarkeit von Wasserstoff im Grundzustand

Die obere Schranke für die Polarisierbarkeit,  $\alpha < \frac{64}{3} \pi a_B^3$ , entspricht wegen (11.15),

$$E = -\frac{\alpha \varepsilon_0}{2} (E^{\text{ext}})^2, \text{ der unteren Schranke für die Energie. Wenn wir umgekehrt eine obere}$$

Schranke für  $E$  berechnen können, finden wir gleichzeitig eine untere Schranke für  $\alpha$ .

Das elektrische Feld verschiebt das Proton in, das Elektron gegen die Feldrichtung. Daher ist es wahrscheinlicher, das Elektron bei negativen und nicht bei positiven  $z$ -Werten aufzufinden. Eine einfache (nichtnormierte!) Ansatzfunktion mit dieser Eigenschaft ist  $\psi_{100}(r)(1-\beta z)$  mit dem kleinen positiven reellen Parameter  $\beta$ . Der Erwartungswert von  $\hat{H}$  in diesem Zustand hängt von  $\beta$  ab und ist gleich ( $\psi_{100}(r)$  reell!)

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{\int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{100}(r)(1-\beta z) (\hat{H}_0 + e E^{\text{ext}} z) \psi_{100}(r)(1-\beta z)}{\int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{100}^2(r)(1-\beta z)^2}$$

Die Ausrechnung der Integrale unter Berücksichtigung von (11.17),  $\psi_{100}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-\frac{r}{a_B}}$ , und

$z = r \cos\vartheta$  vereinfacht sich, wenn wir bedenken, dass

$$(i) \hat{H}_0 \psi_{100}(r) = E_1^{(0)} \psi_{100}(r) \quad \text{mit (11.17)} \quad E_1^{(0)} = -\frac{e^2}{2(4\pi\epsilon_0) a_B},$$

(ii) alle Integrale, die ungerade Potenzen von  $z$  enthalten, aus Symmetriegründen (Integration über den Winkel  $\vartheta$ ) gleich Null sind,

$$(iii) \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{100}^2(r) = 1 \quad \text{und} \quad \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \psi_{100}^2(r) z^2 = \langle \psi_1^{(0)} | z^2 | \psi_1^{(0)} \rangle = a_B^2$$

ist. Insgesamt folgt

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{E_0 - 2e E^{\text{ext}} \beta a_B^2}{1 + \beta^2 a_B^2} \approx (E_0 - 2e E^{\text{ext}} \beta a_B^2) (1 - \beta^2 a_B^2) = E_0 (1 - \beta^2 a_B^2) - 2e E^{\text{ext}} \beta a_B^2 + O(\beta^3)$$

Ableitung nach  $\beta$  gibt  $-2\beta a_B^2 E_0 - 2e E^{\text{ext}} a_B^2 = 0$ , also  $\beta = \beta_{\min} = -\frac{e E^{\text{ext}}}{E_0}$ . Eingesetzt in  $\langle \hat{H} \rangle$

finden wir als obere Schranke für die Grundzustandsenergie

$$\langle \hat{H} \rangle \Big|_{\beta_{\min}} = E_0 + \frac{e^2 (E^{\text{ext}})^2}{E_0} a_B^2 = E_0 - 8\pi \epsilon_0 a_B^3 (E^{\text{ext}})^2.$$

Wegen (11.15),  $E = -\frac{\alpha \varepsilon_0}{2} (E^{\text{ext}})^2$ , folgt daraus als untere Schranke für  $\alpha$  der Wert  $16 \pi a_B^3$ ,  
insgesamt also

$$\underline{16 \pi a_B^3} \leq \alpha \leq \frac{64}{3} \pi a_B^3 .$$

Die Vorhersage für die Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms im Grundzustand ist  
 $\alpha \approx (18,8 \pm 2,8) \pi a_B^3$ ; der experimentelle Wert liegt bei  $\alpha_{\text{Exp}} \approx 18,4 \pi a_B^3$ .