

O(4)-Symmetrie und Stark-Effekt des H-Atoms

H. G. Becker und K. Bleuler

Institut für Theoretische Kernphysik der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. **31 a**, 517–523 [1976]; eingegangen am 22. April 1976)

O(4)-Symmetry and Stark-Effect of the H-Atom

Using the advantages of the $O(4)$ -symmetry the second order Stark-effect of the hydrogen atom is calculated by the Dalgarno-Lewis perturbation method in a purely algebraic manner. The Stark-effect provides the first quantum mechanical example in which the Dalgarno-Lewis equation relevant for second and third order perturbation theory of the whole spectrum can be exactly solved.

1. Einleitung

Vom theoretischen Standpunkt aus betrachtet spielte der Stark-Effekt des Wasserstoffatoms bei der Entwicklung der Quantenmechanik eine bedeutende Rolle. Er stellte nämlich eines der ersten quantenmechanischen Probleme dar, zu deren rechnerischer Behandlung störungstheoretische Methoden verwendet wurden. Ferner war er von Bedeutung beim Vergleich der Heisenbergschen Matrizenmechanik mit der Schrödingerschen Wellenmechanik. Die Ergebnisse für den Stark-Effekt 1. Ordnung, die Pauli¹ unter Verwendung von Matrixmethoden und Schrödinger² unter Verwendung seiner Differentialgleichung im Jahre 1926 erhielten, stimmten vollständig überein, was als ein weiteres Indiz für die Äquivalenz beider Theorien angesehen wurde.

Von Interesse ist natürlich der Stark-Effekt höherer Ordnung. Die 2. Ordnung wurde fast gleichzeitig (1926) von Epstein³, Waller⁴ und Wentzel⁵ berechnet, die 3. Ordnung von Ishida und Hiyama⁶, die 4. Ordnung von Basu⁷. Die ziemlich aufwendige Berechnung der höheren Ordnungen basiert in allen Fällen auf der Separation der Schrödinger-Gleichung in parabolischen Koordinaten und Anwendung der Störungstheorie. Eine weitere Methode besteht in der Anwendung der WKB-Näherung auf die in parabolischen Koordinaten separierte Schrödinger-Gleichung, wie Bekenstein und Krieger⁸ in neuerer Zeit gezeigt haben. Ihre Resultate stimmen mit den störungstheoretischen bis zur 4. Ordnung überein. Für eine ausführliche Diskussion des Stark-Effektes bis einschließlich 3. Ordnung und einen Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen ver-

weisen wir auf den Handbuchartikel von Bethe und Salpeter⁹.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, eine übersichtliche, rein algebraische Methode zur Berechnung der 2. und 3. Ordnung des Stark-Effektes zu entwickeln. Unsere Methode beruht auf der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie, verwendet aber die Version von Dalgarno und Lewis¹⁰ bzw. die allgemeine Formulierung der letzteren durch Schwartz¹¹, welche sich gerade für die algebraische Behandlung als sehr geeignet erweist. Die Methode von Dalgarno und Lewis wurde mit Erfolg auf Probleme der Atom- und Molekülphysik angewandt. Ihr Vorteil besteht darin, daß die im allgemeinen ziemlich umständliche Berechnung von Matrixelementen und unendlichen Summen, wie sie in der üblichen Formulierung der Störungstheorie auftreten, zurückgeführt wird auf die Bestimmung von Operatoren, was in vielen Fällen einfacher ist. Die Operatoren haben die Eigenschaft, daß sie bei Anwendung auf die ungestörten Zustände die entsprechenden Beiträge höherer Ordnung erzeugen. Gelingt es, solche Operatoren anzugeben, erhält man die Korrekturen höherer Ordnung zur Energie durch die Berechnung einiger Erwartungswerte. Die Methode von Dalgarno und Lewis ist bisher bei den meisten Problemen zur Berechnung eines einzelnen Niveaus, vornehmlich des gestörten Grundzustandes, verwendet worden (siehe hierzu den Übersichtsartikel von Dalgarno¹²). Wir werden am Beispiel des H-Atoms im homogenen elektrischen Feld zeigen, daß mit ihr auch sämtliche angeregten Niveaus gleichzeitig, also das gesamte gestörte Spektrum, in der 2. und 3. Ordnung berechnet werden kann. Damit haben wir ein erstes quantenmechanisches Beispiel, in dem sich die für die Berechnung der 2. und

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. G. Becker, Institut für Theoretische Kernphysik der Universität Bonn, Nußallee 14–16, D-5300 Bonn.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

3. Ordnung relevante Operatorgleichung in voller Allgemeinheit lösen läßt.

Die algebraische Behandlung des Stark-Effektes mit der Methode von Dalgarno und Lewis wird allerdings nur möglich durch die konsequente Ausnutzung der O(4)-Symmetrie des Wasserstoffatoms. Schon in der oben erwähnten berühmten Arbeit aus dem Jahre 1926 verwendete Pauli das quantenmechanische Analogon des Runge-Lenz-Vektors, der eine im Keplerproblem zusätzlich zum Drehimpuls charakteristische Konstante der Bewegung darstellt, und es gelang ihm damit, das Wasserstoffspektrum im Rahmen der Heisenbergschen Matrizenmechanik abzuleiten. In späteren Arbeiten von Fock¹³ und Bargmann¹⁴ wurde dann gezeigt, daß die O(4)-Gruppe die Symmetriegruppe des H-Atoms ist und daß Pauli von einer Algebra von unendlichdimensionalen Matrizen ausgegangen war, die im wesentlichen nichts anderes als eine Darstellung der O(4)-Lie-Algebra bedeutete. (Für eine ausführliche Darstellung dieser Zusammenhänge verweisen wir auf den Review-Artikel von Bander und Itzykson¹⁵, für historische Einzelheiten sei McIntosh¹⁶ erwähnt.) Die rein algebraische Ableitung der Balmerterme wurde von Moshinsky¹⁷ gegeben.

Unsere Arbeit stellt in gewissem Sinne eine Fortsetzung der Arbeit von Pauli dar, in der er auch, wie wir schon bemerkten, den Stark-Effekt 1. Ordnung berechnete. Im 2. Abschnitt stellen wir die wichtigsten algebraischen Beziehungen zusammen, die zur Behandlung des H-Atoms benötigt werden. Der 3. Abschnitt enthält die Störungstheorie bis einschließlich 3. Ordnung nach Dalgarno-Lewis in der allgemeinen Formulierung von Schwartz und weitere wichtige Operatorbeziehungen für das H-Atom. Im 4. Abschnitt wird die Berechnung des Stark-Effektes 2. Ordnung, um die Vorteile und Besonderheiten unserer Methode aufzuzeigen, explizit durchgeführt. Auf die Berechnung der 3. Ordnung, die natürlich entsprechend komplizierter ist, verzichten wir, da sie ja im Prinzip nichts Neues liefert.

2. H-Atom und O(4)-Symmetrie

Es ist charakteristisch für das Coulomb-Problem, daß außer dem Drehimpuls $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ ein weiterer Vektoroperator mit dem Hamilton-Operator

$$H = (1/2 \mu) \mathbf{p}^2 - e^2/r \quad (2.1)$$

vertauscht, nämlich

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} - \frac{1}{2 \mu e^2} (\mathbf{p} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{p}), \quad (2.2)$$

der sein klassisches Analogon in dem Runge-Lenz-Vektor hat. Die Komponenten von \mathbf{A} genügen den Vertauschungsrelationen (im folgenden immer mit VR abgekürzt):

$$[A_i, A_j] = - (2 i \hbar / \mu e^4) \varepsilon_{ijk} H L_k. \quad (2.3)$$

Bezüglich der gebundenen Zustände des H-Atoms, für die wir uns nur interessieren, ist der Operator $-H$ ein positiv definierter Operator, und somit hat die Bildung $1/\sqrt{-H}$ einen Sinn. Gleichung (2.3) legt es nahe, anstelle von \mathbf{A} den Vektoroperator

$$\mathbf{K} = \sqrt{\frac{\mu e^4}{-2H}} \mathbf{A} \quad (2.4)$$

einzuführen. Die VR (2.3) gehen dann über in

$$[K_i, K_j] = i \hbar \varepsilon_{ijk} K_k. \quad (2.5)$$

Als Vektoroperator hat \mathbf{K} natürlich dieselben VR mit \mathbf{L} wie die Operatoren \mathbf{r} und \mathbf{p} , d. h.

$$[L_i, K_j] = i \hbar \varepsilon_{ijk} K_k. \quad (2.6)$$

Berücksichtigen wir noch die VR der Drehimpulskomponenten

$$[L_i, L_j] = i \hbar \varepsilon_{ijk} L_k, \quad (2.7)$$

so bildet die Gesamtheit der Operatoren \mathbf{K} und \mathbf{L} eine Lie-Algebra, die isomorph zur Lie-Algebra der 4-dimensionalen Drehgruppe O(4) ist. Zusätzlich gilt zwischen \mathbf{K} und \mathbf{L} die Beziehung

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{K} = \mathbf{K} \cdot \mathbf{L} = 0, \quad (2.8)$$

welche, klassisch gesehen, die Orthogonalität von Drehimpuls und Runge-Lenz-Vektor ausdrückt. Zur Berechnung der Eigenwerte von H führt man zweckmäßigerweise neue Operatoren

$$\mathbf{J}_a = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{K}) \quad \text{und} \quad \mathbf{J}_b = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{K}) \quad (2.9)$$

ein, für die man die VR

$$\begin{aligned} [J_{ai}, J_{bj}] &= 0; & [J_{ai}, J_{aj}] &= i \hbar \varepsilon_{ijk} J_{ak}; \\ [J_{bi}, J_{bj}] &= i \hbar \varepsilon_{ijk} J_{bk} \end{aligned} \quad (2.10)$$

findet. Es zeigt sich also, daß die O(4)-Lie-Algebra als eine direkte Summe von zwei Drehimpulsalgebren geschrieben werden kann. Wir können deshalb simultane Eigenvektoren von \mathbf{J}_a^2 , J_{a3} , \mathbf{J}_b^2 , J_{b3} konstruieren und diese als Basis für die Darstellungen der O(4)-Lie-Algebra verwenden:

$$\begin{aligned} J_a^2 |j_a m_a j_b m_b\rangle &= j_a(j_a + 1) \hbar^2 |j_a m_a j_b m_b\rangle, \\ J_{a3} |j_a m_a j_b m_b\rangle &= m_a \hbar |j_a m_a j_b m_b\rangle. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Die analoge Beziehung gilt für \mathbf{J}_b^2 und J_{b3} . Beim Kepler-Problem sind nicht alle Darstellungen reali-

siert. Aufgrund der Einschränkung

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{L} \equiv \mathbf{J}_a^2 - \mathbf{J}_b^2 = 0 \quad (2.12)$$

folgt nämlich

$$j_a = j_b \equiv j, \quad (2.13)$$

so daß nur die Darstellungen der Dimension $(2j+1)^2$ vorkommen. Hierbei nimmt j halb- oder ganzzahlige Werte einschließlich den Wert 0 an. Zu den Eigenwerten von H gelangen wir, indem wir den Hamilton-Operator mit Hilfe der Operatorbeziehungen

$$2(\mathbf{J}_a^2 + \mathbf{J}_b^2) = \mathbf{L}^2 + \mathbf{K}^2 = \mathbf{L}^2 - (\mu e^4/2H) \mathbf{A}^2 \quad (2.14)$$

und

$$\mathbf{A}^2 = (2/\mu e^4) H(\mathbf{L}^2 + \hbar^2) + 1 \quad (2.15)$$

ausdrücken in der Form

$$H = -\frac{\mu e^4}{4(\mathbf{J}_a^2 + \mathbf{J}_b^2) + 2\hbar^2} = -\frac{\mu e^4}{2(4\mathbf{J}_a^2 + \hbar^2)}. \quad (2.16)$$

Wenden wir H auf den Zustand

$$|j m_a j m_b\rangle \equiv |j m_a m_b\rangle \quad (2.17)$$

an, so folgt für die Eigenwerte

$$E_j = -\frac{e^2}{2a_0(2j+1)^2} \quad (2.18)$$

($a_0 = \hbar^2/\mu e^2$ Bohrscher Radius). Die Hauptquantenzahl n kann mit

$$2j+1 = n \quad (2.19)$$

identifiziert werden. Die hier skizzierte Ableitung der Balmer-Terme geht auf Moshinsky¹⁷ zurück.

Zur Berechnung des Stark-Effektes 1. Ordnung sind die Matrixelemente des Störoperators

$$V = -eFz, \quad (2.20)$$

der das Potential des homogenen elektrischen Feldes darstellt, zwischen den ungestörten Eigenzuständen $|j m_a m_b\rangle$ zu bestimmen. Daß dies in relativ einfacher Weise möglich ist, zeigte Pauli¹ durch explizite Rechnung unter Verwendung von Matrixmethoden. Er bewies, daß der Ortsoperator \mathbf{r} bezüglich eines Multipletts, d. h. eines n^2 -dimensionalen Eigenraumes $\mathfrak{G}^{(n)}$ von H zum Eigenwert E_n , gemäß

$$\mathbf{r} = -\frac{3e^2}{4E_n} \mathbf{A} = \frac{3a_0 n}{2\hbar} \mathbf{K} \quad (\text{in } \mathfrak{G}^{(n)}) \quad (2.21)$$

mit dem Runge-Lenz-Vektor identifiziert werden kann. Ein einfacher algebraischer Beweis ist in einer wenig bekannten Arbeit von Flamand¹⁸ zu finden,

den wir deshalb kurz andeuten wollen. Zunächst folgt aus der VR

$$[A_i, x_j] = \frac{3ia_0}{2\hbar} \varepsilon_{ijk} L_k + \frac{1}{2e^2} [H, \delta_{ij} r^2 - x_i x_j], \quad (2.22)$$

daß bei der Bildung von Matrixelementen zwischen den Zuständen eines Multipletts nur der erste Term auf der rechten Seite einen von Null verschiedenen Beitrag liefert, der zweite Term also innerhalb eines Multipletts keine Rolle spielt. Bei Beschränkung auf den Unterraum $\mathfrak{G}^{(n)}$ gilt daher

$$[A_i, x_j] = \frac{3ia_0}{2\hbar} \varepsilon_{ijk} L_k. \quad (2.23)$$

Führt man nun den Vektoroperator

$$\mathbf{\Omega} = \mathbf{r} + (3e^2/4E_n) \mathbf{A} \quad (\text{in } \mathfrak{G}^{(n)}) \quad (2.24)$$

ein, so lassen sich für diesen unter Berücksichtigung von Gl. (2.23) die VR

$$\begin{aligned} [J_{ai}, \Omega_j] &= \frac{1}{2} i \hbar \varepsilon_{ijk} \Omega_k, \\ [J_{bi}, \Omega_j] &= \frac{1}{2} i \hbar \varepsilon_{ijk} \Omega_k \end{aligned} \quad (\text{in } \mathfrak{G}^{(n)}) \quad (2.25)$$

ableiten. Die drei Matrizen Ω_i haben die Eigenschaft, daß sie die Komponenten eines Vektoroperators darstellen, der in gleicher Weise auf zwei verschiedene Drehimpulssysteme, d. h. zwei kommutierende Drehgruppen bezogen ist. Als solcher kann er nur der Nullvektor sein. Nach Flamand können wir somit das für unser Problem wichtige Theorem formulieren:

Theorem: Genügen drei $n^2 \times n^2$ -Matrizen Ω_i , die untereinander kommutieren mögen oder nicht, in einer $n^2 = (2j+1)^2$ -dimensionalen Darstellung $\mathfrak{D}^{(j,j)}$ von $O(4) \approx O(3) \times O(3)$ den Beziehungen (2.25), so sind sie notwendigerweise identisch mit der Nullmatrix.

Zum Beweis gehen wir von der VR

$$[J_{bi}[J_{aj}, \Omega_i]] = \frac{i\hbar}{2} \varepsilon_{jik} [J_{bi}, \Omega_k] = -\frac{\hbar^2}{4} \Omega_j \quad (2.26)$$

aus, wobei wir $i \neq j$ vorausgesetzt haben. Andererseits liefert die Jacobi-Identität

$$\begin{aligned} [J_{bi}[J_{aj}, \Omega_i]] + [J_{aj}[\Omega_i, J_{bi}]] + [\Omega_i[J_{bi}, J_{aj}]] \\ = [J_{bi}[J_{aj}, \Omega_i]] \equiv 0. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Hieraus schließt man unmittelbar auf $\Omega_i \equiv 0$. Aufgrund der soeben bewiesenen Beziehung (2.21) gestaltet sich die Berechnung des Stark-Effektes 1. Ordnung ziemlich einfach. Da wegen Gl. (2.9) die Zustände $|j m_a m_b\rangle$ Eigenzustände von L_3 und K_3

sind mit den Eigenwerten

$$\begin{aligned} L_3 |j m_a m_b\rangle &= m \hbar |j m_a m_b\rangle ; m = m_a + m_b, \\ K_3 |j m_a m_b\rangle &= k \hbar |j m_a m_b\rangle ; k = m_a - m_b \end{aligned} \quad (2.28)$$

folgt, daß der Störoperator des elektrischen Feldes in Gl. (2.20) bezüglich des Unterraumes $\mathfrak{G}^{(n)}$ diagonal ist. Wir erhalten für die 1. Ordnung explizit

$$E^{(1)} = \langle j m_a m_b | V | j m_a m_b \rangle = -3 e F a_0 n k / 2. \quad (2.29)$$

Die Basisvektoren $|j m_a m_b\rangle$ sind gerade die im störungstheoretischen Sinne „richtigen“ ungestörten Eigenzustände.

3. Störungstheorie nach Dalgarno-Schwartz

Um den Stark-Effekt 2. und 3. Ordnung auf eine rein algebraische Weise berechnen zu können, geht man zweckmäßigerweise von der Formulierung der Störungstheorie aus, die von Dalgarno-Schwartz^{10, 11} gegeben wurde. Es wird sich zeigen, daß letztere zusammen mit gewissen aufgrund der O(4)-Invarianz des H-Atoms bestehenden Beziehungen eine relativ einfache algebraische Behandlung ermöglicht.

Bekanntlich berechnet sich die Korrektur 1. Ordnung $|\psi^{(1)}\rangle$ zum Eigenzustand $|\psi\rangle$ des ungestörten Hamiltonoperators H aus der inhomogenen Gleichung

$$(H - E) |\psi^{(1)}\rangle + (V - E^{(1)}) |\psi\rangle = 0, \quad (3.1)$$

wobei $E^{(1)} = \langle \psi | V | \psi \rangle$ der Beitrag 1. Ordnung der Energie ist. Da $|\psi^{(1)}\rangle$ nur bis auf eine Lösung der zugehörigen homogenen Gleichung festgelegt ist, kann man $|\psi^{(1)}\rangle$ eine weitere Bedingung auferlegen. Zweckmäßigerweise verlangt man

$$\langle \psi | \psi^{(1)} \rangle = 0. \quad (3.2)$$

Unter dieser Voraussetzung erhält man für die Beiträge 2. und 3. Ordnung zur Energie die Ausdrücke

$$E^{(2)} = \langle \psi | V | \psi^{(1)} \rangle \quad (3.3)$$

$$E^{(3)} = \langle \psi^{(1)} | V | \psi^{(1)} \rangle - E^{(1)} \langle \psi^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle. \quad (3.4)$$

Die Methode von Dalgarno-Schwartz besteht nun darin, die Berechnung von $|\psi^{(1)}\rangle$ auf die Bestimmung eines Operators zurückzuführen, der durch

$$|\psi^{(1)}\rangle = F_{op} |\psi\rangle \quad (3.5)$$

definiert ist. Gleichung (3.1) läßt sich damit schreiben

$$[H, F_{op}] |\psi\rangle = (E^{(1)} - V) |\psi\rangle. \quad (3.6)$$

Im vorliegenden Fall des Stark-Effektes bedeutet $|\psi\rangle$ ein Zustand des ungestörten H-Atoms. Wie sich aus den obigen Bemerkungen ergibt, können wir $E^{(1)}$ gemäß

$$\frac{3 e^2 F}{4 H} A_3 |j m_a m_b\rangle = E^{(1)} |j m_a m_b\rangle \quad (3.7)$$

als Eigenwert eines Operators darstellen und daher ist es naheliegend, $E^{(1)}$ in Gl. (3.6) durch den entsprechenden Operator zu ersetzen. Wenn es uns also gelingt, einen Operator F_{op} zu finden, welcher der VR

$$[H, F_{op}] = e F \left(\frac{3 e^2}{4 H} A_3 + z \right) \quad (3.8)$$

genügt, so ist damit die Berechnung von $E^{(2)}$ und $E^{(3)}$ auf die Auswertung von Erwartungswerten in den ungestörten Zuständen $|j m_a m_b\rangle$ reduziert – im Gegensatz zu den üblichen Formeln der Störungstheorie, in denen unendliche Summen auftreten.

Daß ein Operator F_{op} existieren muß, folgt schon aus der verwendeten Tatsache, daß der Ortsoperator \mathbf{r} innerhalb eines Multipletts gemäß Gl. (2.21) mit $-(3 e^2/4 H) \mathbf{A}$ identifiziert werden kann. Dies ist nur möglich, wenn sich $\mathbf{r} - (3 e^2/4 H) \mathbf{A}$ als Kommutator von H darstellen läßt. Um den Operator F_{op} zu bestimmen, bemerken wir, daß der Runge-Lenz-Vektor in der Form

$$\mathbf{A} = \frac{\mathbf{r}}{r} + \frac{i}{\hbar e^2} [H, \mathbf{L} \times \mathbf{r} - i \hbar \mathbf{r}] \quad (3.9)$$

geschrieben werden kann, wenn wir in Gl. (2.2) den Operator \mathbf{p} durch den Kommutator

$$\mathbf{p} = \frac{i \mu}{\hbar} [H, \mathbf{r}] \quad (3.10)$$

ersetzen. Ferner gibt es eine weitere alternative Form, nämlich

$$\mathbf{A} = \frac{i}{2 \hbar e^2} [H, r^2 \mathbf{p} + i \hbar \mathbf{r}] - \frac{2}{e^2} \mathbf{r} H - \frac{1}{2} \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (3.11)$$

die man leicht unter Verwendung von Gl. (3.10) und der Relation

$$[H, \mathbf{p}] = i \hbar e^2 \mathbf{r} / r^3 \quad (3.12)$$

beweist. Eliminieren wir \mathbf{r}/r , indem wir Gl. (3.9) und Gl. (3.11) addieren, so folgt

$$3 \mathbf{A} = \frac{i}{\hbar e^2} [H, \mathbf{L} \times \mathbf{r} + r^2 \mathbf{p}] - \frac{4}{e^2} \mathbf{r} H. \quad (3.13)$$

Multiplizieren wir mit H^{-1} , so erhalten wir die gesuchte Beziehung

$$\mathbf{r} = -\frac{3e^2}{4H}\mathbf{A} + \frac{i}{4\hbar}[H, \mathbf{L} \times \mathbf{r} + r^2 \mathbf{p}] \frac{1}{H}. \quad (3.14)$$

Damit ist auch die Behauptung in Gl. (2.21) nochmals auf eine einfache und direkte Art bewiesen. Bilden wir nämlich die Matrixelemente von (3.14) zwischen den Zuständen $|j m_a m_b\rangle$ eines Multipletts $\mathfrak{G}^{(n)}$, so liefert der Kommutator keinen Beitrag. Spezialisieren wir nun Gl. (3.14) auf die z -Komponente und vergleichen mit Gl. (3.8), dann ergibt sich für den Operator F_{op} der explizite Ausdruck

$$F_{op} = \frac{ieF}{4\hbar} \{ (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 + r^2 p_3 + \alpha \} \frac{1}{H}. \quad (3.15)$$

Es ist klar, daß F_{op} nicht eindeutig bestimmt ist, sondern nur bis auf einen Operator α , der mit H kommutiert. α kann auch eine Zahl sein, d. h. ein Vielfaches des Einheitsoperators. Wir versuchen α so zu bestimmen, daß in Übereinstimmung mit der Störungstheorie der Beitrag 1. Ordnung $|\psi^{(1)}\rangle$ zum ungestörten Zustand $|\psi\rangle$ orthogonal ist, d. h.

$$\langle \psi | F_{op} | \psi \rangle = \frac{ieF}{4\hbar E} \langle \psi | (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 + r^2 p_3 + \alpha | \psi \rangle \equiv 0. \quad (3.16)$$

Obwohl die Berechnung der Matrixelemente nicht ganz trivial erscheint, gelingt dies mit Hilfe der Kommutatoren

$$[A, r^2] = -\frac{2ia_0}{\hbar} \mathbf{L} \times \mathbf{r} - 2a_0 \mathbf{r} \quad (3.17)$$

$$[H, r^2 \mathbf{r}] = \frac{2i\hbar}{\mu} \mathbf{L} \times \mathbf{r} - \frac{3i\hbar}{\mu} r^2 \mathbf{p} - \frac{\hbar^2}{\mu} \mathbf{r}, \quad (3.18)$$

aus denen man die Beziehungen

$$\langle (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 \rangle = i\hbar \langle z \rangle, \quad (3.19)$$

$$\langle r^2 p_3 \rangle = i\hbar \langle z \rangle \quad (3.20)$$

entnimmt. Hier und im folgenden benutzen wir für den Erwartungswert $\langle \psi | G_{op} | \psi \rangle$ eines Operators die Abkürzung $\langle G_{op} \rangle$. Wir sehen nun, daß es für die Bedingung in Gl. (3.16) hinreichend ist,

$$\alpha = -2i\hbar \langle z \rangle \quad (3.21)$$

zu setzen. Den Wert des Matrixelementes $\langle z \rangle$ kennen wir bereits. Damit haben wir die Gl. (3.8) zur Bestimmung des Operators F_{op} explizit gelöst. Unseres Wissens nach stellt der Stark-Effekt des H-Atoms das erste quantenmechanische Beispiel dar, für das

die exakte Lösung der Operatorgleichung, welche die Grundlage zur Berechnung der 2. und 3. Ordnung für das gesamte diskrete Spektrum bildet, angegeben werden kann. (Vergleiche hierzu die Bemerkung in der 1. Fußnote der Arbeit von Schwartz¹¹.)

4. Stark-Effekt 2. Ordnung

Daß die störungstheoretischen Ausdrücke für die Energie auf rein algebraische Weise ausgewertet werden können, zeigen wir nun am Beispiel der 2. Ordnung. Wir haben also

$$E^{(2)} = \langle \psi | V | \psi^{(1)} \rangle = \langle \psi | V F_{op} | \psi \rangle, \quad (4.1)$$

$$E^{(2)} = -\frac{ie^2 F^2}{4\hbar E} \langle z (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 + r^2 z p_3 \rangle - \frac{e^2 F^2}{2E} \langle z \rangle^2$$

zu berechnen, was wir in mehreren Schritten durchführen wollen. Zunächst werden wir $E^{(2)}$ als Funktion der Erwartungswerte $\langle r^2 \rangle$, $\langle z^2 \rangle$ und $\langle z \rangle$ ausdrücken. Dies geschieht mit Hilfe geeigneter Vertauschungsrelationen.

Unter Verwendung der VR in Gl. (3.17) und

$$[A_i, x_j] = \frac{ia_0}{\hbar} \varepsilon_{ijk} L_k + \frac{ia_0}{\hbar} p_j x_i + \delta_{ij} \left(a_0 - \frac{ia_0}{\hbar} \mathbf{p} \cdot \mathbf{r} \right) \quad (4.2)$$

beweist man

$$[A_3, z r^2] = \frac{ia_0}{\hbar} r^2 z p_3 - \frac{2ia_0}{\hbar} z (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 + 2a_0 r^2 - \frac{ia_0}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) r^2. \quad (4.3)$$

Den Operator $(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) r^2$ eliminieren wir unter Verwendung von

$$[H, r^4] = -\frac{4i\hbar}{\mu} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) r^2 + \frac{10\hbar^2}{\mu} r^2. \quad (4.4)$$

Ferner brauchen wir noch eine weitere Beziehung, die wir aus Gl. (3.18) erhalten:

$$[H, r^2 z^2] = -\frac{4i\hbar}{\mu} r^2 z p_3 + \frac{2i\hbar}{\mu} z (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 - \frac{3\hbar^2}{\mu} z^2 - \frac{\hbar^2}{\mu} r^2. \quad (4.5)$$

Für die gesuchten Erwartungswerte ergibt sich

$$\langle r^2 z p_3 \rangle = \frac{i\hbar}{2} \langle r^2 \rangle + i\hbar \langle z^2 \rangle, \quad (4.6)$$

$$\langle z (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 \rangle = \frac{i\hbar}{2} \langle r^2 \rangle + \frac{i\hbar}{2} \langle z^2 \rangle, \quad (4.7)$$

und für $E^{(2)}$ folgt:

$$E^{(2)} = \frac{e^2 F^2}{8 E} (2 \langle r^2 \rangle + 3 \langle z^2 \rangle - 4 \langle z \rangle^2). \quad (4.8)$$

Damit ist die Berechnung von $E^{(2)}$ auf die Bestimmung von $\langle r^2 \rangle$ und $\langle z^2 \rangle$ zurückgeführt.

a) Berechnung von $\langle r^2 \rangle$

Hierzu benötigen wir den Erwartungswert $\langle r \rangle$, den wir als erstes bestimmen wollen. Zunächst folgt aus Gl. (2.2)

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{A} = r - \left(\frac{a_0}{\hbar^2} \right) (\mathbf{L}^2 - i \hbar \mathbf{r} \cdot \mathbf{p}). \quad (4.9)$$

Multiplizieren wir Gl. (3.14) mit \mathbf{A} und beachten wir, daß \mathbf{A} mit dem Hamilton-Operator H kommutiert, so ergibt sich

$$\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{A} \rangle = - \frac{3 e^2}{4 E} \langle \mathbf{A}^2 \rangle, \quad (4.10)$$

und wenn wir den Erwartungswert $\langle \mathbf{A}^2 \rangle$ mit Hilfe von Gl. (2.15) durch den Erwartungswert von \mathbf{L}^2 ausdrücken:

$$\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{A} \rangle = - \frac{3 e^2}{4 E} - \frac{3 a_0}{2 \hbar^2} \langle \mathbf{L}^2 + \hbar^2 \rangle. \quad (4.11)$$

Der Kommutator

$$[H, x_i^2] = - \frac{\hbar^2}{\mu} - \frac{2 i \hbar}{\mu} x_i p_i \quad (4.12)$$

liefert

$$\langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} \rangle = 3 i \hbar / 2. \quad (4.13)$$

Wenn wir alles einsetzen, erhalten wir das Zwischenergebnis:

$$\langle r \rangle = - \frac{3 e^2}{4 E} - \frac{a_0}{2 \hbar^2} \langle \mathbf{L}^2 \rangle. \quad (4.14)$$

Den Wert für $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$ werden wir erst weiter unten angeben. Der Ausgangspunkt zur Berechnung von $\langle r^2 \rangle$ bildet die Darstellung des Runge-Lenz-Vektors \mathbf{A} in Gleichung (3.11). Skalare Multiplikation mit \mathbf{r} und Anwendung der allgemeinen Kommutatorregel

$$B[A, C] = [A, B C] - [A, B] C \quad (4.15)$$

führt auf

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} \cdot \mathbf{A} \rangle &= - \frac{1}{2 \mu e^2} \langle r^2 p^2 - i \hbar \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + 3 \hbar^2 \rangle \quad (4.16) \\ &\quad - \frac{2 E}{e^2} \langle r^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle r \rangle. \end{aligned}$$

Berücksichtigen wir

$$r^2 p^2 = 2 \mu (r^2 H + e^2 r) \quad (4.17)$$

und die bisherigen Ergebnisse in den Gln. (4.11), (4.13) und (4.14), so bekommen wir

$$\langle r^2 \rangle = \frac{5 e^4}{8 E^2} - \frac{a_0 e^2}{4 E} \left(1 - \frac{3}{\hbar^2} \langle \mathbf{L}^2 \rangle \right). \quad (4.18)$$

b) Berechnung von $\langle z^2 \rangle$

Zu diesem Zweck schlagen wir den folgenden Weg ein. Wir multiplizieren die für unsere algebraische Methode grundlegende Gl. (3.14) von links mit z und benutzen die Formel (4.15). Dies führt auf

$$\langle z^2 \rangle = - \frac{3 e^2}{4 E} - \langle z A_3 \rangle \quad (4.19)$$

$$- \frac{1}{4 \mu E} \langle p_3 (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 + p_3 r^2 p_3 \rangle.$$

Aus den Beziehungen

$$[H, z (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3] = \frac{\hbar}{i \mu} p_3 (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 + \frac{\hbar}{i \mu} z (\mathbf{L} \times \mathbf{p})_3 \quad (4.20)$$

und

$$p_3 (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 - z (\mathbf{L} \times \mathbf{p})_3 = \mathbf{L}^2 - L_3^2 + 2 \hbar^2 \quad (4.21)$$

entnehmen wir unmittelbar

$$\langle p_3 (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 \rangle = - \langle z (\mathbf{L} \times \mathbf{p})_3 \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{L}^2 - L_3^2 \rangle + \hbar^2. \quad (4.22)$$

Es bleibt noch die Berechnung des Erwartungswertes $\langle p_3 r^2 p_3 \rangle$. Werten wir deshalb die Beziehung

$$p_3 (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 + z (\mathbf{L} \times \mathbf{p})_3 = i \hbar \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} + p_3 r^2 p_3 \quad (4.23)$$

$$- z^2 p^2 + 3 i \hbar z p_3 + 2 \hbar^2$$

aus, so ergibt sich mit Gl. (4.12) und (4.13)

$$\langle p_3 r^2 p_3 \rangle = \langle z^2 p^2 \rangle + \hbar^2. \quad (4.24)$$

Den Operator p^2 können wir eliminieren, indem wir ihn durch den Hamilton-Operator H ausdrücken:

$$\langle p_3 r^2 p_3 \rangle = 2 \mu E \langle z^2 \rangle + 2 \mu e^2 \langle z^2 / r \rangle + \hbar^2. \quad (4.25)$$

Die Berechnung von $\langle z^2 / r \rangle$ aber gelingt mit der Definitionsgleichung (2.2) von \mathbf{A} , wenn diese mit z multipliziert wird:

$$\left\langle \frac{z^2}{r} \right\rangle = \langle z A_3 \rangle - \frac{a_0}{2} - \frac{a_0}{\hbar^2} \langle z (\mathbf{L} \times \mathbf{p})_3 \rangle. \quad (4.26)$$

Somit haben wir bei Berücksichtigung von Gl. (4.21)

$$\begin{aligned} \langle p_3 r^2 p_3 \rangle &= 2 \mu E \langle z^2 \rangle + 2 \mu e^2 \langle z A_3 \rangle \quad (4.27) \\ &\quad + 2 \langle p_3 (\mathbf{L} \times \mathbf{r})_3 \rangle \end{aligned}$$

und für den Erwartungswert $\langle z^2 \rangle$ erhalten wir schließlich

$$\langle z^2 \rangle = -\frac{5e^2}{6E} \langle z A_3 \rangle - \frac{1}{4\mu E} \langle \mathbf{L}^2 - L_3^2 \rangle - \frac{\hbar^2}{2\mu E}. \quad (4.28)$$

c) Berechnung von $\langle \mathbf{L}^2 \rangle$

Als letztes ist der Erwartungswert von \mathbf{L}^2 zu berechnen, was relativ einfach ist. Wenn wir \mathbf{L}^2 durch die „Drehimpulsoperatoren“ \mathbf{J}_a und \mathbf{J}_b ausdrücken, haben wir

$$\mathbf{L}^2 = 2\mathbf{J}_a^2 + 2\mathbf{J}_a \cdot \mathbf{J}_b. \quad (4.29)$$

In der Basis $|j m_a m_b\rangle$, in der die Komponenten J_{a3} und J_{b3} diagonal sind, verschwinden die Erwartungswerte bzw. die Diagonalelemente der 1- und 2-Komponenten von \mathbf{J}_a und \mathbf{J}_b , so daß in Gl. (4.29) außer \mathbf{J}_a^2 nur der Term

$$J_{a3} J_{b3} = \frac{1}{4} (L_3^2 - K_3^2) \quad (4.30)$$

einen Beitrag liefert. Verwendet man Gl. (2.16), um \mathbf{J}_a^2 durch den Hamilton-Operator H zu ersetzen, so folgt

$$\langle \mathbf{L}^2 \rangle = -\frac{\mu e^4}{4E} - \frac{\hbar^2}{2} + \frac{1}{2} \langle L_3^2 - K_3^2 \rangle. \quad (4.31)$$

Damit sind sämtliche Erwartungswerte, die wir zur Berechnung der Störungsenergie in Gl. (4.8) benötigen, explizit bestimmt. Wir haben nur noch die entsprechenden Ausdrücke einzusetzen, und gelangen schließlich nach einigen Umformungen zu der gesuchten Formel

$$E^{(2)} = -\frac{a_0 e^4 F^2}{64 E^2} \times \left\{ 19 - \frac{17 e^2}{a_0 E} - \frac{9}{\hbar^2} \langle L_3^2 \rangle - \frac{3}{\hbar^2} \langle K_3^2 \rangle \right\} \quad (4.32)$$

bzw. unter Beachtung von Gl. (2.18) und den Gln. (2.28)

$$E^{(2)} = -\frac{F^2 a_0^3 n^4}{16} (17 n^2 - 9 m^2 - 3 k^2 + 19). \quad (4.33)$$

Unser Ergebnis stimmt mit dem in der Literatur angegebenen (siehe z. B. Bethe-Salpeter⁹) überein. Rückblickend können wir feststellen, daß die Berechnung des Stark-Effektes 2. Ordnung auch bei Verwendung von algebraischen Methoden noch relativ aufwendig ist, obwohl die Rechnungen wesentlich einfacher und übersichtlicher werden als bei Verwendung von analytischen Methoden.

¹ W. Pauli, Z. Physik **36**, 336 [1926].

² E. Schrödinger, Ann. Phys. Leipzig **80**, 437 [1926].

³ P. S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 695 [1926].

⁴ J. Waller, Z. Physik **38**, 640 [1926].

⁵ G. Wentzel, Z. Physik **38**, 518 [1926].

⁶ Y. Ishida and S. Hiyama, Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokio **9**, 1 [1928] (die Resultate sind in Ref. 9 zu finden).

⁷ K. Basu, Z. Physik **98**, 576 [1935].

⁸ J. D. Bekenstein and J. B. Krieger, Phys. Rev. **188**, 130 [1969].

⁹ H. A. Bethe and E. E. Salpeter, Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms, Handbuch der Physik, Vol. 35 (ed. S. Flügge), Springer-Verlag, Berlin 1957.

¹⁰ A. Dalgarno and J. T. Lewis, Proc. Roy. Soc. London **A 233**, 70 [1955].

¹¹ C. Schwartz, Ann. Phys. New York **6**, 156 [1959].

¹² A. Dalgarno, Stationary Perturbation Theory in Quantum Theory, Vol. 1 (ed. D. R. Bates), Academic Press, New York 1961.

¹³ V. Fock, Z. Physik **98**, 145 [1935].

¹⁴ V. Bargmann, Z. Physik **99**, 576 [1936].

¹⁵ M. Bander and C. Itzykson, Rev. Mod. Phys. **38**, 330 [1966].

¹⁶ H. V. McIntosh, "Symmetry and Degeneracy" in Group Theory and Its Applications (ed. E. M. Loebl), Academic Press, New York 1971.

¹⁷ M. Moshinsky, Phys. Rev. **126**, 1880 [1962].

¹⁸ G. Flamand, J. Math. Phys. **7**, 1924 [1966].