Quantenmechanik I Üb. 11

WS 2011/12

Störungstheorie:

$$\left.\begin{matrix} H^0 \\ H^0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle \end{matrix}\right\} \longrightarrow \left\{\begin{matrix} H = H^0 + \lambda V \\ H|n\rangle = E_n|n\rangle \end{matrix}\right.$$

$$|n\rangle \equiv |n^0\rangle + \lambda|n^1\rangle + \lambda^2|n^2\rangle + \dots; \qquad E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$$

$$\mathcal{O}(\lambda): \quad |n^1\rangle = \sum_{k\neq n} \frac{V_{kn}}{E_n^0 - E_k^0}|k^0\rangle; \qquad E_n^1 = V_{nn} := \langle n^0|V|n^0\rangle$$

$$\mathcal{O}(\lambda^2): \quad E_n^2 = \sum_{k\neq n} \frac{|V_{kn}|^2}{E_n^0 - E_k^0}; \qquad V_{kn} := \langle k^0|V|n^0\rangle \quad \text{(ungestörte Zstde!)}$$

21 In natürlichen Einheiten lautet der Hamilton-Op.

$$H = H^0 + V^{(3)} + V^{(4)} = -\tfrac{1}{2}\left(d/dx\right)^2 + \tfrac{1}{2}x^2 - \alpha x^3 + \beta x^4$$

mit $\alpha = \frac{7}{2}\left(\frac{\hbar^2}{72\, m V_0 R_0^2}\right)^{1/4}$ und $\beta = \frac{1113}{72}\left(\frac{\hbar^2}{72\, m V_0 R_0^2}\right)^{1/2}$.

NB: Man vergewissert sich leicht, dass sich die Energie-Beiträge der beiden Störungsterme in erster & zweiter Ordnung addieren.

21.a) Der Beitrag erster Ordnung „$E_n^{(3,1)}$" verschwindet wegen Symmetrie.

Für $E_n^{(3,2)}$ benötigen wir $\langle k^0|x^3|n^0\rangle$; aus Üb. 4 ist bekannt

$$x^3 = 2^{-3/2}\left(a^3 + 3an + 3na^+ + a^{+3}\right),$$

mit $a|n^0\rangle = \sqrt{n}\,|(n-1)^0\rangle$, $a^+|n^0\rangle = \sqrt{n+1}\,|(n+1)^0\rangle$ zeigt man

$$\langle k^0|x^3|n^0\rangle = 2^{-3/2}\Big(\sqrt{n(n-1)(n-2)}\,\delta_{k,n-3} + 3\,n^{3/2}\,\delta_{k,n-1} + 3(n+1)^{3/2}\,\delta_{k,n+1} + \sqrt{(n+1)(n+2)(n+3)}\,\delta_{k,n+3}\Big),$$

somit
$$E_n^{(3,2)} = \frac{\alpha^2}{8}\sum_{k\neq n} \frac{|\langle k^0|x^3|n^0\rangle|^2}{(n+1/2)-(k+1/2)}$$

und schließlich

$$E_n^{(3,2)} = \begin{cases} -\frac{15}{4}\alpha^2\left(n^2+n+\frac{11}{30}\right) & n>2 \\ -\frac{191}{8}\alpha^2 & n=2 \\ -\frac{71}{8}\alpha^2 & n=1 \\ -\frac{11}{8}\alpha^2 & n=0 \end{cases}$$

21.b) $E_n^{(4,1)} = \beta \langle n^0 | x^4 | n^0 \rangle \overset{(\text{ü}8.4)}{=} \frac{3}{2}\beta\left(n^2+n+\frac{1}{2}\right)$

22 KUGELFLÄCHENFUNKTIONEN: $Y_\ell^m \propto P_\ell^m(\cos\vartheta)\, e^{im\phi}$

$\boxed{Y_\ell^{-m} = (-1)^m\, Y_\ell^{m\,*}}$

$Y_2^{\pm 1} = \mp \frac{1}{2}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin\vartheta\cos\vartheta\, e^{\pm i\phi}$

$Y_2^{\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2\vartheta\, e^{\pm 2i\phi}$

$Y_2^0 = \frac{1}{4}\sqrt{5/\pi}\,(3\cos^2\vartheta - 1)$

$Y_4^{\pm 4} = \frac{3}{16}\sqrt{\frac{35}{2\pi}} \sin^4\vartheta\, e^{\pm 4i\phi}$

$Y_4^0 = \frac{3}{16}\sqrt{1/\pi}\,(35\cos^4\vartheta - 30\cos^2\vartheta + 3)$

KUGELKOORDINATEN: $x = r\sin\vartheta\cos\phi \quad y = r\sin\vartheta\sin\phi \quad z = r\cos\vartheta$

22.a) $\langle m | H_{CF} | m' \rangle = \int d\Omega\, Y_2^{m\,*}\, H_{CF}\, Y_2^{m'}$

$$\sim \int_{-1}^{1} d(\cos\vartheta)\, P_4^0\, P_2^m\, P_2^{m'} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi\, e^{i(m'-m)\phi}}_{2\pi\,\delta_{mm'}}$$

$$+ \int d(\cos\vartheta)\, P_4^4\, P_2^m\, P_2^{m'} \Big(\underbrace{\int d\phi\, e^{i(m'-m+4)}}_{2\pi\,\delta_{m-m',+4}} + \underbrace{\int d\phi\, e^{i(m'-m-4)}}_{2\pi\,\delta_{m-m',-4}} \Big)$$

$\rightsquigarrow$ Auswahlregeln $m = m'$ oder $\Delta m = \pm 4$

$\hookrightarrow m = \pm 2 \quad m' = \mp 2$

$$\langle \pm 2 | H_{CF} | \pm 2 \rangle = \lambda \, \frac{21\sqrt{4\pi}}{\cancel{8}} \, \cancel{2\pi} \int_{-1}^{+1} dx \, \frac{\cancel{8}}{16} \frac{1}{\cancel{\sqrt{\pi}}} \left(35x^4 - 30x^2 + 3\right) \left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\pi}}\right)^2 (1-x^2)^2$$

$\hookrightarrow \frac{128}{315}$

$$= \lambda$$

$$\langle \pm 1 | H_{CF} | \pm 1 \rangle = \lambda \, \frac{21 \cdot \sqrt{4\pi}}{3} \, 2\pi \, \frac{3}{16} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(-\frac{1}{4}\right) \frac{15}{2\pi} \underbrace{\int_{-1}^{+1} dx \, \left(35x^4 - 30x^2 + 3\right)(1-x^2)\, x^2}_{128/315}$$

$$= -4\lambda$$

$$\langle 0 | H_{CF} | 0 \rangle = \lambda \quad \text{———} \;\; '' \;\; \text{———} \quad \frac{1}{16} \frac{5}{\pi} \underbrace{\int \text{———} \;\; '' \;\; \text{———} \; (3x^2-1)^2}_{128/35}$$

$$= 6\lambda$$

$$\langle \pm 2 | H_{CF} | \mp 2 \rangle = \lambda \, \frac{21\sqrt{4\pi}}{\cancel{8}} \, \cancel{2\pi} \sqrt{\frac{5}{14}} \, \frac{\cancel{8}}{16} \sqrt{\frac{35}{2\cancel{\pi}}} \left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{2\cancel{\pi}}}\right)^2 \underbrace{\int_{-1}^{+1} dx \, (1-x^2)^2 (1-x^2)^2}_{256/315}$$

$$= 5\lambda$$

NB: Die Integrale über 3 Kugelflächenfkt. sind nichts anderes als die Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle l_1 m_1 ; l_2 m_2 | L M \rangle$.

22.b) Störungstheorie erster Ordnung im entarteten Unterraum

$\hat{=}$

Diagonalisiere Störung im Unterraum

21.c)

Als Matrix:

$$H_{CF} \;\hat{=}\; \lambda \begin{array}{c} \begin{matrix} m= & -2 & +2 & -1 & 0 & +1 \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 5 & & & \\ 5 & 1 & & & \\ & & -4 & & \\ & & & 6 & \\ & & & & -4 \end{pmatrix} \end{array} \;\rightsquigarrow\; \begin{array}{ll} \varepsilon_1 = +6\lambda, & v_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^{-2} + Y_2^{+2}\right) \\ \varepsilon_2 = -4\lambda, & v_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(Y_2^{-2} - Y_2^{+2}\right) \\ \varepsilon_3 = -4\lambda, & v_3 = Y_2^{-1} \\ \varepsilon_4 = +6\lambda, & v_4 = Y_2^{0} \\ \varepsilon_5 = -4\lambda, & v_5 = Y_2^{+1} \end{array}$$

22.d) Der Unterraum zu $\varepsilon = -4\lambda$ heißt „t_{2g}", jener zu $\varepsilon = 6\lambda$ „e_g".

Reelle Basisfunktionen und deren Abhängigkeit von den kart. Koord.:

e_g

- $v_1^{e_g} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^{-2} + Y_2^{+2}) \sim \sin^2\vartheta \cos 2\phi \sim \sin^2\vartheta(\cos^2\phi - \sin^2\phi)$
  $\sim x^2 - y^2$ „$d_{x^2-y^2}$"
- $v_2^{e_g} = Y_2^0 \sim 3\cos^2\vartheta - 1 \sim 3z^2 - r^2$ „d_{z^2}"

t_{2g}

- $v_1^{t_{2g}} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^{-2} - Y_2^{-2}) \sim \sin^2\vartheta \sin 2\phi \sim \sin^2\vartheta \sin\phi\cos\phi$
  $\sim xy$ „d_{xy}"
- $v_2^{t_{2g}} = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_2^{-1} + Y_2^{+1}) \sim \sin\vartheta\cos\vartheta\cos\phi \sim xz$ „d_{xz}"
- $v_3^{t_{2g}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^{-1} - Y_2^{+1}) \sim \sin\vartheta\cos\vartheta\sin\phi \sim yz$ „d_{yz}"

Aus der x,y,z-Abhängigkeit ergibt sich eine einfache physikalische Interpretation der Kristallfeldaufspaltung:

- die t_{2g}-Orbitale zeigen zwischen die O^{2-} (die auf den x,y,z-Achsen sitzen) und sind daher energetisch günstiger;
- die e_g-Orbitale zeigen auf die O^{2-}
  $\Rightarrow$ energetisch ungünstiger

$\boxed{21}$ — ERGÄNZUNG

"Natürliche Einheiten": Energie $\hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{72 V_0}{m R_0^2}}$, Länge $X_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} = \left(\frac{\hbar^2 R_0^2}{72\, m V_0}\right)^{1/4}$

NB: $\alpha = -252 \frac{V_0}{R_0^3} X_0^3/\hbar\omega$ $\beta = 1113 \frac{V_0}{R_0^4} X_0^4/\hbar\omega$

Die Beiträge aus Störungstheorie N-ter Ordnung gehen wie

$\hbar\omega \cdot \alpha^N$ bzw. $\hbar\omega\, \beta^N$

Speziell für die oben berechneten:

$$\left.\begin{aligned} E^{(3,2)} &\sim \hbar\, m^{-1/2}\, \cancel{V_0^{-1/2}}\, R_0^{-1}\, \hbar\, \cancel{V_0^{1/2}}\, m^{-1/2} R_0^{-1} = \hbar^2/mR_0^2 \\ E^{(4,1)} &\sim \hbar^2/mR_0^2 \end{aligned}\right\}\ \text{unabhängig von } V_0!$$

Man vergleiche mit den in ÜB 4 versuchten Abschätzungen.