UNIVERSITÄT LEIPZIG
INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK

Quantenmechanik II

Übungsblatt 10

Solutions

27. Wenn die zeitabhängige Störung periodisch in der Zeit ist,

$$V = \alpha X \cos(\omega t),$$

mit einer Zahl α und einem zeitunabhängigen Operator X, dann gilt in der ersten Ordnung der Störungstheorie[1]

$$\lim_{T\to\infty} \frac{|W_{21}(T)|^2}{T} = |\langle 2|\alpha\, X|1\rangle|^2 \, \frac{\pi}{2}\delta(\omega - \Delta E),$$

wobei $\Delta E = E_2 - E_1$. Für einen harmonischen Oszillator, in der dimensionslosen Koordinaten ($x \to x/b$ mit $b = \sqrt{km}/\hbar$), und in der Dipolnäherung haben wir

$$V = -eE_0 z \cos(\omega t)$$

mit

$$z = \frac{a_z^* + a_z}{\sqrt{2}}.$$

Die Energieeigenzustände des Oszillators sind gegeben durch

$$|nkm\rangle = \frac{(a_x^*)^n}{\sqrt{n!}} \frac{(a_y^*)^k}{\sqrt{k!}} \frac{(a_z^*)^m}{\sqrt{m!}} \psi_0.$$

Für die Matrixelemente des $X = z$ ist die xy-Abhängigkeit der Wellenfunktion unwichtig (die Matrix ist diagonal bzgl. n und k). Wir erhalten

$$\langle nkm|z|nkm'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{m}\delta_{m,m'+1} + \sqrt{m'}\delta_{m',m+1} \right)$$

Die Dipolübergänge erfüllen also die Auswahlregeln: $\Delta m = \pm 1$, $\Delta n = 0$, $\Delta k = 0$. Für die Übergangsrate $m-1 \to m$ finden wir

$$\lim \frac{|W|}{T} = \frac{e^2 E_0^2\, m}{2} \, \frac{\pi}{2}\delta(\omega - \omega_0)$$

(Der Energieunterschied zwischen den beiden Zustände ist immer $\Delta E = \hbar\omega_0$.)

[1] Das ist die Fermis-Goldene-Regel. Zum Beweis, man beachte, dass $\lim_{T\to\infty} \sin^2(xT)/x^2T = \pi\delta(x)$

Verbotene Übergänge:
Für die verbotene Übergänge ist die Störung gegeben durch

$$V = eE_0 k\, zx\, \sin(\omega t). \tag{1}$$

Es müssen also die Matrixelemente von $X = zx$ bestimmt werden. Nun die Energieeigenfunktionen sind Produkten von Funktionen von x, y und z; deshalb

$$\langle nkm|zx|n'km'\rangle = \frac{1}{2}\left(\sqrt{m}\delta_{m,m'+1} + \sqrt{m'}\delta_{m',m+1}\right)\left(\sqrt{n}\delta_{n,n'+1} + \sqrt{n'}\delta_{n',n+1}\right),$$

wieder diagonal bzg. k. Die verbotene Übergänge erfüllen damit: $\Delta m = \pm 1$, $\Delta n = \pm 1$, $\Delta k = 0$. Nun die Übergänge $\Delta m = +1$, $\Delta n = +1$ und $\Delta m = -1$, $\Delta n = -1$ finden zwischen den Zustände mit $\Delta E = 2\hbar\omega_0$ statt und z.B. für den Übergang

$$|(n-1)k(m-1)\rangle \rightarrow |nkm\rangle$$

finden wir

$$\lim \frac{|W|}{T} = \frac{e^2 E_0^2\, m}{2}\left(\frac{k^2\, n}{2}\right)\frac{\pi}{2}\delta(\omega - \omega_0)$$

Diese Übergangsrate ist gleich der für den Dipolübergang

$$|nk(m-1)\rangle \rightarrow |nkm\rangle$$

multipliziert mit einem Faktor

$$\frac{k^2\, n}{2} = \frac{k^2}{2}|\langle n-1|x|n\rangle|^2.$$

Dieser Faktor kann als ein Quadrat eines Produkts des Wellenvektors mit dem maximalen Erwartungswert des x-Operators für Überlagerungen von $|n\rangle$ und $|n-1\rangle$ angesehen werden. Er ist klein wenn die Länge der elektromagnetischen Welle klein im Vergleich zu den möglichen Erwartungswerten von x ist. Man erwartet deshalb, dass die verbotene Übergänge werden nur bei hoch angeregten Zustände eine wichtige Rolle spielen.

Der Fall $\Delta E = 0$
Für die Übergänge mit $\Delta m \cdot \Delta n = -1$, also $\Delta E = 0$, d.h. zwischen den Entarteten Energieeigenzustände des harmonischen Oszillatros, macht der Begriff der Übergangsrate wenig Sinn. Mit der Bezeichnung (nur n und m)

$$\begin{aligned} |n-1, m+1\rangle &= |-1\rangle \\ |n, m\rangle &= |0\rangle \\ |n+1, m-1\rangle &= |-1\rangle \end{aligned}$$

wir nehmen an, dass die Zeit-Entwiclung nur diese drei Zustände betrifft (gleichbedeutend mit der ersten Ordnung Rechnung in der Störungstheorie). Der Hamiltonoperator ist dann

$$V = (eE_0k)\sin(\omega t)\left[\epsilon_1\big(|0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|\big) + \epsilon_2\big(|0\rangle\langle -1| + |-1\rangle\langle 0|\big)\right],$$

mit

$$\epsilon_1 = \sqrt{(n+1)m}, \qquad \epsilon_2 = \sqrt{n(m+1)}.$$

Die Schrödingergleichung besitzt eine exakte Lösung für

$$\psi(t) = a(t)|0\rangle + b(t)|1\rangle + c(t)|-1\rangle$$

mit $\psi(0) = |0\rangle$. Wir finden

$$a(t) = \cos\left\{[\cos(\omega t) - 1]\frac{eE_0k\sqrt{\epsilon_1^2+\epsilon_2^2}}{\omega}\right\}.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das System den Anfangszustand *nicht* verlässt ist damit gleich

$$|a|^2 = \cos^2\left\{[\cos(\omega t) - 1]eE_0\sqrt{(n+1)(m+1)-1}\right\},$$

(wegen $\omega = ck$ für elektromagnetische Wellen). Sie weicht viel von 1 nur für starke Felder (E_0) und hoch-angeregte Zustände (m und n gross).

28. In dieser Aufgabe sind meistens die Matrixelemente des Störungsoperators zwischen verschiedenen Kugelflächenfunktionen wichtig. Wie man sich leicht überzeugen kann verschwindet das Integral, z.B. auf Grund der Parität,

$$\int_0^\pi \cos^n\theta\, \sin^m\theta\, d\theta,$$

(nur) für ungerade n (und beliebige m). Für die Dipol-Übergägne ist

$$V = -eE_0\, r\cos(\theta)\cos(\omega t).$$

Die (Winkel-)Matrixelemente

$$\int_0^\pi \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \overline{Y_{lm}} V Y_{l'm'}$$

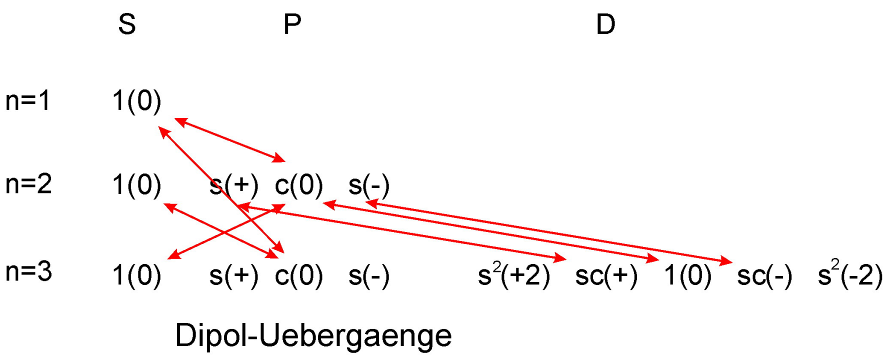
verschwinden wenn $m \neq m'$ oder wenn $l + l' + 1$ ungerade ist. Damit erhalten wir die Auswahlregeln für Dipol-Übergänge[2]: $\Delta m = 0$, Δl :ungerade.

[2]Diese Regeln ändern sich natürlich, wenn die Polarisation der elektromagnetischen Welle anderes gewählt wird (z.B. Welle zirkular statt linear polarisiert).

Für die verbotenen Übergänge

$$V = eE_0 k \left(r^2 \sin\theta \cos\varphi \cos\theta \right) \sin(\omega t)$$

analoge Argumente (φ-Integration für Δm, und die Pariät für Δl) führen zu den Auswahlregeln: $\Delta m = 1$, Δl =gerade. Die Abbildung 1 zeigt die mögliche Übergänge.



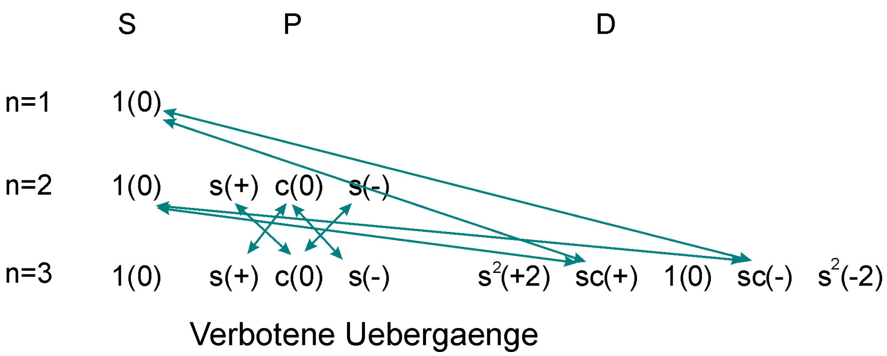


Abbildung 1: Dipol- und verbotene Übergänge für bestrahlung mit der linear in der z-Richtung polarisierten Welle aus der x-Richtung.

Die relative Übergangsraten ($3D - 2P$ (Dipol) gegen $3D - 2S$ (verb.)) lassen sich folgendermassen abschätzen: die Winkel-Integration liefert in beiden Fälle eine Zahl von der Grossenordnung 1; die radiale Funktionen sind immer Funktionen von r/a_0, wobei a_0 den Bohrschen Radius bezeichnet. Damit Matrixelemente von r von der Grossenordnung a_0, und die von r^2 von der Grossenordnung a_0^2 sind. Die Übergangswahrscheinlichkeiten erfüllen also

$$\frac{W_{3D-2P}}{W_{3D-2S}} \approx \frac{e^2 E_0^2 a_0^2}{e^2 E_0^2 k^2 a_0^4} = \frac{1}{(ka_0)^2}.$$

Die Wellenlängen bei diesen Übergänge sind grösser als 600nm, d.h. $k \leq 10^7 \frac{1}{m}$; mit $a_0 \approx 5 \cdot 10^{-11} m$ finden wir $ka_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ und damit sind die verbotenen Übergänge um ein Faktor von $\sim 10^6$ weniger Wahrscheinlich als die Dipol-Übergänge.

29. Wir betrachten die Wellenfunktion

$$\Psi(\vec{x}, \vec{y}) = N[\psi_1(\vec{x})\psi_2(\vec{y}) + \psi_2(\vec{x})\psi_1(\vec{y})]$$

zunähst mit $N = 1$. Zu berechnen ist die Erwartungswert des Hamilton-Operators

$$H = \frac{1}{2}(-\nabla_x^2 - \nabla_y^2) - \frac{\gamma}{|\vec{x}|} - \frac{\gamma}{|\vec{y}|} + \frac{\gamma}{|\vec{x} - \vec{y}|},$$

wobei $\gamma = 1/137$. Wir finden[3]

$$\langle -\nabla_x^2 \rangle_\Psi = \frac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2) + \frac{8^2 \alpha^4 \beta^4}{(\alpha + \beta)^6}$$

und

$$\langle \frac{1}{x} \rangle_\Psi = \frac{\alpha + \beta}{2} + \frac{1}{2} \frac{8^2 \alpha^3 \beta^3}{(\alpha + \beta)^5}.$$

An dieser Stelle bemerken wir, dass für das Wasserstoffatom gilt

$$H = \frac{1}{2}(-\nabla_x^2) - \frac{\gamma}{|\vec{x}|},$$

und mit

$$\psi_1(\vec{x}) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha |\vec{x}|},$$

findet man

$$\langle H \rangle_\psi = \alpha^2/2 - \gamma\alpha$$

was ein Minimum bei $\alpha = \gamma$ hat, d.h. die obere Gränze für die Grundzustandsenergie ist

$$E = -\gamma^2/2 = 2.66397 \cdot 10^{-5}.$$

(Das ist eigentlich die Grundzustandsenergie, weil die Versuchsfunktion gerade die Form des Grundzustandswellenfunktion hat.)

Es bleibt noch die Erwartungswert des Operators $1/|\vec{x} - \vec{y}|$ zu berechnen und die Versuchsfunktion zu normieren. Wir finden

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{x} - \vec{y}|} \right\rangle_\Psi = \frac{\alpha\beta(\alpha^4 + 5\alpha^3\beta + 28\alpha^2\beta^2 + 5\beta^3\alpha + \beta^4)}{(\alpha + \beta)^5}$$

für die symmetrisierte Funktion und

$$\left\langle \frac{1}{|\vec{x} - \vec{y}|} \right\rangle_\chi = \frac{\alpha\beta(\alpha - \beta)^2(\alpha^2 + 7\alpha\beta + \beta^2)}{(\alpha + \beta)^5},$$

für die antisymmetrisierte Funktion.

---

[3] Für die antisymmetrische Funktion, $\chi(\vec{x}, \vec{y}) = N[\psi_1(\vec{x})\psi_2(\vec{y}) - \psi_2(\vec{x})\psi_1(\vec{y})]$ die letzte Terme bei diesen Erwartungswerten ändern ihre Vorzeichen.

Zum Normierung berechnen wir das Skalarprodukt:

$$(\Psi, \Psi) = 1 + \frac{8^2\alpha^3\beta^3}{(\alpha+\beta)^6}$$

und

$$(\chi, \chi) = 1 - \frac{8^2\alpha^3\beta^3}{(\alpha+\beta)^6},$$

sodass die Normierungskonstante kann a posteriori gleich $1/\sqrt{(\Psi, \Psi)}$ gewählt werden.

Optimierung der Versuchsfunktion im symmetrischen Fall

Die Erwartungswert der Energie,

$$\left\{\frac{1}{2}(\alpha^2+\beta^2) + \frac{8^2\alpha^4\beta^4}{(\alpha+\beta)^6} - \gamma\left[\frac{\alpha+\beta}{2} + \frac{1}{2}\frac{8^2\alpha^3\beta^3}{(\alpha+\beta)^5}\right] + \right.$$
$$\left. +\gamma\frac{\alpha\beta(\alpha^4+5\alpha^3\beta+28\alpha^2\beta^2+5\beta^3\alpha+\beta^4)}{(\alpha+\beta)^5}\right\}/(\Psi, \Psi)$$

muss nun bezüglich α und β minimiert werden. Diese Aufgabe lässt sich numerisch lösen. Wir finden zwei Minima, ein bei

$$\alpha = \gamma \cdot 1.039 = 0.00758394, \qquad \beta = \gamma \cdot 0.283 = 0.00206569$$

und das andere mit $\alpha \leftrightarrow \beta$. Die Energie des Grundzustandes ist kleiner als

$$E_{min} = -2.73478 \cdot 10^{-5},$$

also sie ist kleiner als E_0+0, d.h. es ist energetisch ungünstig einen von den beiden Elektronen zu entfernen. Ein solcher H^- Ion ist also stabil.

Optimierung der Versuchsfunktion im antisymmetrischen Fall

Für die antisymmetrische Wellenfunktion (d.h. für den symmetrischen Spin-Anteil des Zustandes) ist die Erwartungswert der Energie gleich

$$\left\{\frac{1}{2}(\alpha^2+\beta^2) - \frac{8^2\alpha^4\beta^4}{(\alpha+\beta)^6} - \gamma\left[\frac{\alpha+\beta}{2} - \frac{1}{2}\frac{8^2\alpha^3\beta^3}{(\alpha+\beta)^5}\right] + \gamma\frac{\alpha\beta(\alpha-\beta)^2(\alpha^2+7\alpha\beta+\beta^2)}{(\alpha+\beta)^5}\right\}/(\chi, \chi).$$

Diese Funktion besitzt Minima nur am Rande, d.h. für $\alpha = 0$ oder $\beta = 0$, was gleichbedeutend mit der Bedinung dass einer von den Elektronen gerade in einem Streuzustand mit verschwindenden Impuls und der andere im Grundzustand des Wasserstoffatoms sich befindet. Wir finden also ein Minimum bei

$$\alpha = 0, \qquad \beta = \gamma$$

mit

$$E_{min} = E_0.$$

Elektronen mit symmetrischen Spin-Anteil des Zustandes besitzen also keine stabilen Bindungszustände im Coulomb-Feld eines Protons.

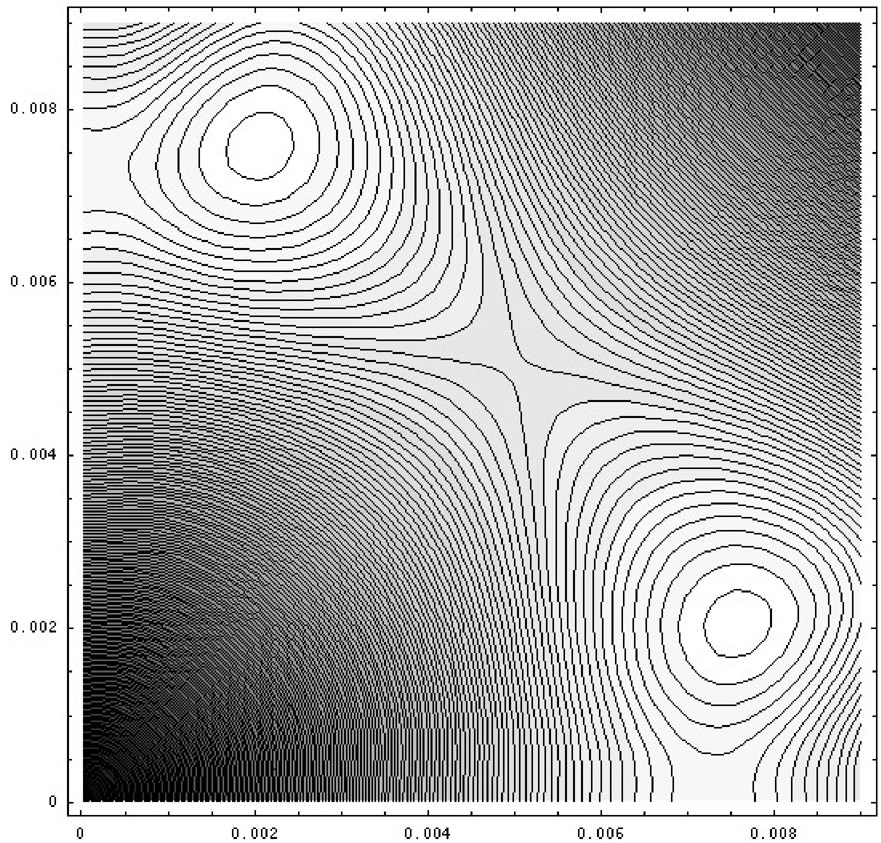


Abbildung 2: Contourplot der Energie ($\alpha - \beta$ Ebene) für die symmetrische Wellenfunktion, Ψ.

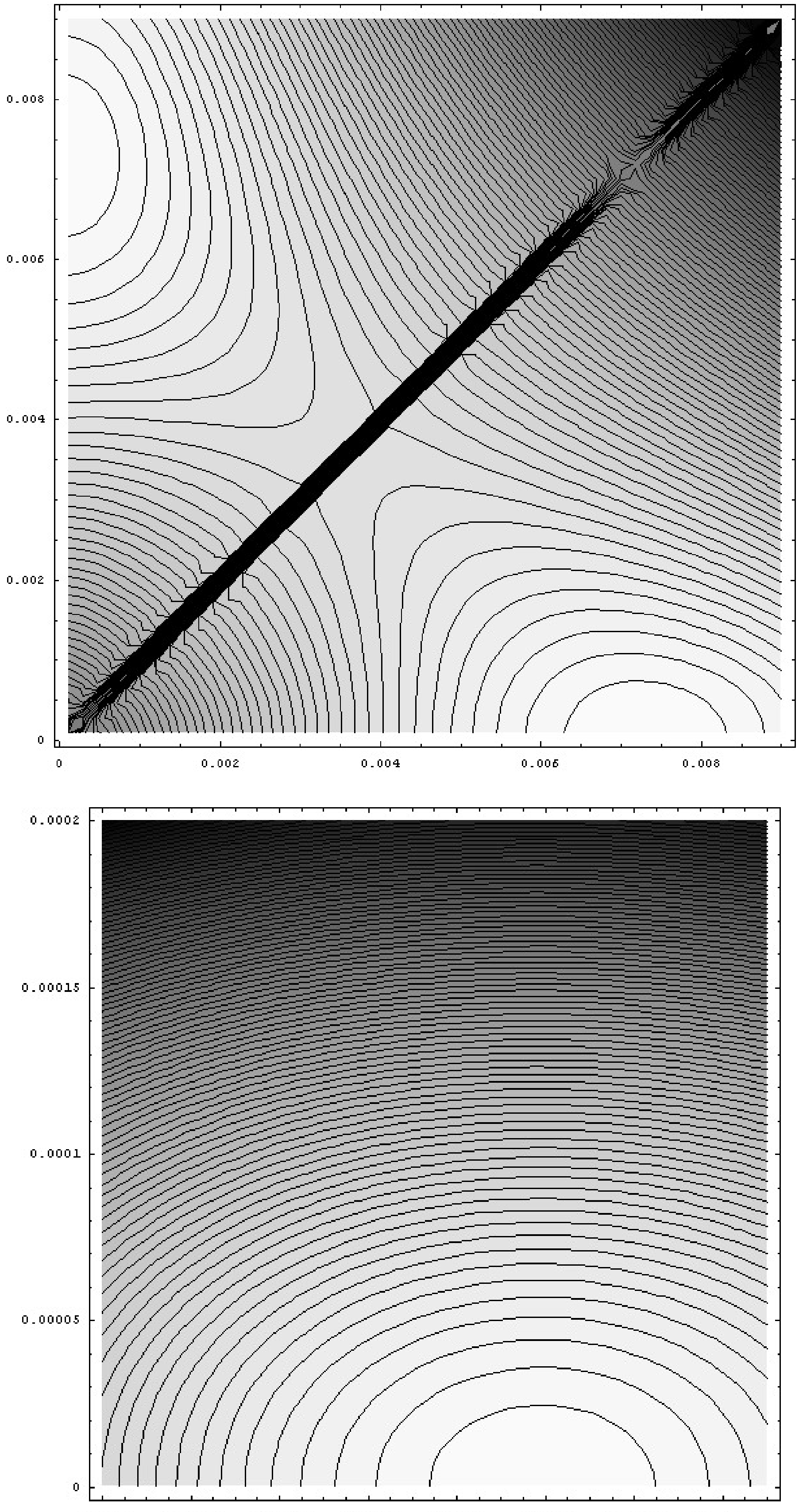


Abbildung 3: Contourplot der Energie (in der $\alpha - \beta$ Ebene) für die antisymmetrische Wellenfunktion, χ. Die Vergrößerung zeigt, dass die Minima wirklich am Rande liegen. (Die Struktur auf der Diagonale ist ein Artefakt.)