



**EINDIMENSIONALE PROBLEME**

Stationäre Zustände eines Teilchens im äusseren Potentialfeld:

$$\left[ \Delta + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(\vec{r})) \right] \psi(\vec{r}) = 0$$

$\psi$  und  $\psi'$  bzw. *grad*  $\psi$  müssen stetig sein.

$$V(x) = \infty \rightarrow \psi(x) = 0$$

Im ebenen Potential:  $\psi(x) = e^{iqx}$ ,  $q = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$

**KASTEN MIT UN DURCHLÄS I G E N W Ä N D E N**

Masse  $m$  im Potentialtopf:  $V(x) = \infty, \frac{L}{2} \leq x \text{ oder } x \leq -\frac{L}{2}$

$$V(x) = 0, -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$$

**Gesucht:** Energie Eigenwerte  
**PDE:**  $\left[ \frac{d^2}{dx^2} + k^2 \right] \psi(x) = 0$   
**RB:**  $\psi\left(-\frac{L}{2}\right) = \psi\left(\frac{L}{2}\right) = 0$   
**Lösung:**  $\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx)$   
 $\begin{cases} A \cos\left(k\frac{L}{2}\right) + B \sin\left(k\frac{L}{2}\right) = 0 \\ A \cos\left(-k\frac{L}{2}\right) + B \sin\left(-k\frac{L}{2}\right) = 0 \\ \int_{-L/2}^{L/2} |\psi(x)|^2 dx = 1 \end{cases}$   
**RB anwenden:**  $\begin{cases} A \cos\left(-k\frac{L}{2}\right) + B \sin\left(-k\frac{L}{2}\right) = 0 \\ \int_{-L/2}^{L/2} |\psi(x)|^2 dx = 1 \end{cases}$

Zwei Lösungssätze:  $B = 0, \cos\left(k\frac{L}{2}\right) = 0$   
 $A = 0, \sin\left(k\frac{L}{2}\right) = 0$

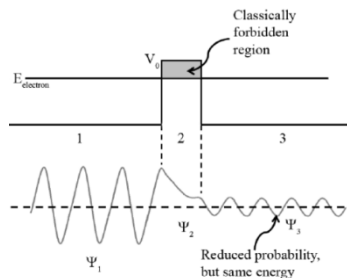
Daraus folgt:  $k_n = \frac{n\pi}{L}, n \text{ ungerade}, E_n^+ = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$   
 oder  $k_n = \frac{n\pi}{L}, n \text{ gerade}, E_n^- = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} n^2$   
 und  $\psi_n^+ = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{n\pi}{L} x\right), \psi_n^- = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$

Die möglichen **Energieniveaus**  $E_n$  sind **quantisiert**.  
 Vollständige Wellenfunktion:  $\psi^-(x, t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar} t}$

Anwendung: Bem.: Energieniveaus haben eine Unschärfe von ca.  $0.03eV$  in Molekülen.

Bem.: RB bei H-Atom: Wellenfkt verschwindet genügen schnell.

**TUNNELEFFEKT**



Schrödingergleichungen dieser Situation:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_{I,III}(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_{I,III}(x) = 0$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi_{II}(x) + \frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2} \psi_{II}(x) = 0$$

Fallunterscheidung  $E < V_0$  vs.  $E > V_0$

Wellengleichungen:  
 $\psi_I(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}$   
 $\psi_{II}(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}$   
 $\psi_{III}(x) = Fe^{i\alpha x} + Ge^{-i\alpha x}$   
 mit  $\alpha = \sqrt{2mE}/\hbar$  und  $\beta = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$

Randbedingungen Übergänge:  
 $Ae^{-i\alpha a} + Be^{i\alpha a} = Ce^{-\beta a} + De^{\beta a}$   
 $i\alpha(Ae^{-i\alpha a} - Be^{i\alpha a}) = \beta(Ce^{-\beta a} - De^{\beta a})$   
 $Ce^{\beta a} + De^{-\beta a} = Fe^{i\alpha a} + Ge^{-i\alpha a}$   
 $\beta(Ce^{\beta a} - De^{-\beta a}) = i\alpha(Fe^{i\alpha a} - Ge^{-i\alpha a})$

?????:  $G = 0, \frac{B}{A}, \frac{C}{A}, \frac{D}{A}, \frac{F}{A}$   
 Lösungen:

$$\frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{\frac{1}{4} \left( \frac{\alpha}{\beta} + \frac{\beta}{\alpha} \right)^2 \sinh^2(2\beta a)}{1 + \frac{1}{4} \left( \frac{\alpha}{\beta} + \frac{\beta}{\alpha} \right)^2 \sinh^2(2\beta a)}$$

$$\frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left( \frac{\alpha}{\beta} + \frac{\beta}{\alpha} \right)^2 \sinh^2(2\beta a)}$$

Stromdichten:  
 $J_I = \frac{\hbar}{2im} \left[ \psi_I^*(x) \frac{d}{dx} \psi_I(x) - \left( \frac{d}{dx} \psi_I(x) \right)^* \psi_I(x) \right] = \dots = \frac{\hbar \alpha}{m} (A^* A - B^* B) = \frac{\hbar \alpha}{m} (|A|^2 - |B|^2) = J_I^e - J_I^r$   
 $J_{II} = \frac{\hbar \beta}{im} (D^* C - C^* D)$   
 $J_{III} = \frac{\hbar \alpha}{m} F^* F$   
 mit  $J^e$ : einfallender Strom,  $J^r$ : reflektierter Strom

**Neue Terminologie:**  
 Reflexionskoeffizient:  $R := J_I^r = \frac{|B|^2}{|A|^2}, R + D = 1$   
 Durchlasskoeffizient:  $D := \frac{J_{III}}{J_I^e} = \frac{|F|^2}{|A|^2} \sim e^{-\alpha \frac{\sqrt{m}}{\hbar} 4\sqrt{2(V_0 - E)}}$

**QM HARMONISCHER OSZILLATOR**

Für den eindimensionalen harm. Oszillator gilt:  
 $V(x) = \frac{k}{2} x^2 + V_0 = \frac{m\omega^2}{2} x^2 + V_0, \omega^2 = \frac{k}{m}$

Die zeitunabh. Schrödingergleichung lautet:  
 $\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E - \frac{m\omega^2}{2} x^2 - V_0 \right) \varphi(x) = 0$

Gesucht sind Lösungen der SG, die quadratisch integrierbar:

$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1$   
 Variablensubstitution:  
 $\epsilon = \frac{2(E - V_0)}{\hbar\omega}, \xi = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}, \rightarrow \frac{d^2 \varphi}{d\xi^2} + (\epsilon - \xi^2) \varphi = 0$

Ansatz:  $\varphi = v(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$   
 Daraus folgt:  $v'' - 2\xi v' + (\epsilon - 1)v = 0$   
 Ansatz für  $v(x)$ :  $v(x) = \sum_{v=0}^{\infty} c_v \xi^v$  (Potenzreihenansatz)  
 Aus der DG:  $\sum_{v=0}^{\infty} [C_{v+2}(v+2)(v+1) + C_v(-2v + \epsilon - 1)] \xi^v = 0$   
 Daher:  $\frac{C_{v+2}}{C_v} = \frac{2v+1-\epsilon}{(v+1)(v+2)} \forall v$   
 $\rightarrow$  zwei Klassen: mit oder ohne Vorzeichenwechsel (Parität)

Aus Tabelle:  $e^{2\xi^2} = \sum_{\mu=0}^{\infty} \xi^{2\mu} \frac{2\mu!}{\mu!}$   
 Also gilt:  $\varphi(\xi) \xrightarrow{\xi \text{ gross}} e^{2\xi^2} e^{-\frac{\xi^2}{2}}$   
 Lösung des Problems:

Wenn wir bei irgendeinem  $v$  stoppen, also irgendein  $C_{n+2} = 0$ , so ergibt sich eine Quantisierung, und jeder 2. Koeff. = 0

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) + V_0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Die dazugehörige Eigenfunktion ist:

$$\varphi_n(\xi) = A_n e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$$

mit  $H_n$  das hermitesche Polynom  $n$ -ten Grades:

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}$$

Die Normierbarkeit erzwingt eine Diskretisierung.

Eigenfunktionen zu  $E_n$ :  
 $\varphi_n(x) = \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n \left( \left( \frac{m\omega}{\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} x \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$

**HEISENBERG'SCHE UNSCHÄRFERELATION**

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}, \quad \Delta p = \sqrt{\langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle}$$

$$\Rightarrow \Delta x |_{n=0} \Delta p |_{n=0} = \frac{\hbar}{2}$$

Heisenberg'sche Unschärferelation:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

**DAS WASSERSTOFFATOM**

Coulomb-Potential bleibt:  
 $V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} q_{\text{elektron}} q_{\text{proton}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} q_{\text{elektron}}^2$

blablaba  
 Energie der stat. Zustände im H-Atom:  
 $E_n = \frac{me^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$

$E_n \Rightarrow n^2$ -fach entartet  
 mit **Hauptquantenzahl**  $n := n_r + \ell + 1$   
 $E_1 = -13.6eV$  für das H-Atom = 1 Rydberg =  $\frac{1}{2} Ha$

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}} P_{\ell}^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi}$$

mit  $P_{\ell}^m(???) = ???$   
**Quantenzahlen:**  
 $n$ : Hauptquantenzahl, Energie  $n = 1, 2, \dots$   
 $\ell$ : Bahn-Drehimpuls, Form  $\ell = 0, \dots, n-1$   
 $m_{\ell}$ : magn. Drehimpuls, Orientierung  $-\ell \leq m_{\ell} \leq \ell$

**Wellenfunktion:**  $\psi_{n,\ell,m_{\ell}} = R_{n,\ell} \Theta_{\ell,m_{\ell}} \Phi_{m_{\ell}} = R_{n,\ell} Y_{\ell}^{m_{\ell}}$   
 $E_n = \frac{me^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = \frac{E_1}{n^2}$

**Bedeutung der Quantenzahlen:**  
 Es gelten:  $(\hat{L})^2 Y_{\ell}^m = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell}^m$  und  $L_z Y_{\ell}^m = m \hbar Y_{\ell}^m$   
 $\hbar^2 \ell(\ell+1)$  sind die mögl. EW des Quadrates des Drehimpulses.  
 $\ell = 0 \rightarrow s, \ell = 1 \rightarrow p, \ell = 2 \rightarrow d, \ell = 3 \rightarrow f$   
 $\hbar m$  sind die möglichen EW der  $z$ -Komponente des Drehimpulses,  $m$  die sogenannten „magn. Quantenzahlen“

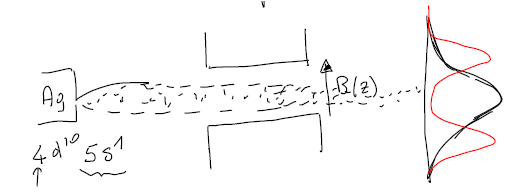
Bem.:  $\hat{L} = \hat{x} \times \hat{p}, \hat{p} = -i\hbar \nabla, L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$   
**Wieso sind Orbitale Überlagerungen von Kugelfunktionen?**  
 Bsp.:  $\langle Y_{1,1}^2 | Y_{1,1}^2 \rangle = \langle Y_{1,1}^2 | L_z Y_{1,1}^2 \rangle = \langle Y_{1,1}^2 | \hbar Y_{1,1}^2 \rangle = \hbar \langle Y_{1,1}^2 | Y_{1,1}^2 \rangle = \hbar$

**ENERGIE IM H-ATOM**

$L_z = \hbar m, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$   
 Diskrete Energieniveaus:  $E_{v,\ell}, \quad v = 0, 1, 2, \dots, \ell = 0, 1, 2, \dots$   
 $E_{\ell,v} = \frac{-me^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 (v + \ell + 1)^2}, \quad v, \ell = 0, 1, 2, \dots$   
 $v$ : Potenzstop,  $\ell$ : Drehimp.-QZ, Haupt-QZ:  $n := v + \ell + 1$   
**Beim H-Atom:**  $E_{0,0} = E_1 = -E_a \frac{Z^2}{2} = \frac{-me^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 1^2} = -13.6eV = -1Ry = -\frac{1}{2} Ha, Ry: \text{Rydberg}, Ha: ???$

**ATOME, MOLEKÜLE, FESTKÖRPER**

Stern-Gerlach Experiment:



$F_z = \mu_z \frac{dB_z}{dz}$  weil  $\vec{F} = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B})$   
 $M_z = q\mu_B S_z$  mit  $S_z$  Spin des Elektrons, falls es existiert.  
 Schrödinger:  $(2\ell + 1)$ -Werte für  $\ell_z$   
 $\Rightarrow 2\ell + 1 = 2 \Rightarrow \ell = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{5}{2}, \dots$  in Gegensatz Schrödinger  
 $\Rightarrow$  Spin des Elektrons ist  $\frac{1}{2} \hbar$

**REPETITION LICHTWELLEN**

$u: \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{C}, u(r, \theta) = \frac{1}{iA} \cos(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} e^{ikx \sin(\alpha)} dy dx$   
**Intensität:**  $I = |u|^2$ , **Kreiswellenzahl:**  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$   
 (evtl. ergänzen, Physik I S. 118)  
 Kirchhoff'sche Näherung = sehr weit weg

**MATH**

**Laplace Operator:**  $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \Lambda$   
 mit  $\Lambda = \left[ \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$   
**Hermiteischer Operator:** wenn  $(u, Av) = (Au, v)$   
**Erwartungswert:**  $\frac{\sum \text{Messwerte}}{\# \text{Messwerte}}$   
**Bedingungen Skalarprodukt:**  
 1.  $(\vec{u}, \alpha \vec{v}_1 + \beta \vec{v}_2) = \alpha (\vec{u}, \vec{v}_1) + \beta (\vec{u}, \vec{v}_2)$   
 2.  $(\vec{u}, \vec{v}) = (\vec{v}, \vec{u})^*$   
 3.  $(\vec{u}, \vec{u}) > 0$

**TIPPS SERIE 2**

$\hat{A}$ : Operator stellt Messgröße dar.  
 Bsp.:  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \hat{L} = \frac{\vec{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \hat{x} = x$

$\hat{A} \psi_a = a \psi_a$  (Eigenwertgleichung)  
 $a$ : Eigenwert  
 $\psi_a$ : Eigenfunktion zum Eigenwert  $a$

**A4:** Skalarprodukt  
 Für Vektoren:  $(\vec{u}, \vec{v}) = \sum_i u_i^* v_i$



$$\Psi^i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{iak_{ij}} \psi_j, \quad i = 1, \dots, N$$

$N$ : Anzahl Protonen

Insgesamt  $2N$  versch. Lösungen (wegen Spin)

Zugehörige Energien:  $E_i = E_0 - 2A \cos(k_i a)$ ,  $k_i = \frac{2\pi}{Na} i$

Betrachte  $n$  Elektronen in einem  $H_N$ -Molekül.

Auffüllen der Energieniveaus nach Schalenmodell.

(Beginnen mit kleinster Energie, Pauli-Prinzip (2 pro Niveau))

**Wichtig:**  $n = \dots$ , Nentspricht nicht der Reihenfolge der Energiezustände.

Meist  $\Delta E = E_i - nE_0$  (negativ)

**Aufgabe 2:**

$$E_n = \frac{E_{tot} - NE_0}{N}, \quad n = N$$

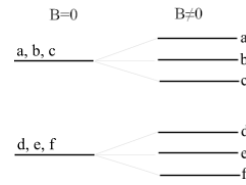
mit  $n$ : Anzahl Elektronen,  $N$ : Anzahl Protonen

„normalisierte Bindungsenergie“

Zu zeigen:  $H_2$  und  $H_6$  besonders stabil

**Aufgabe 3:** Ritz'sche Ungleichung

$$E_0 \leq \int \psi^* H \psi dV$$



**Aufgabe:** Berechne:  $(\psi, H_{para}\psi)$  und  $(\psi, H_{dia}\psi)$  für  $\psi =$  Wasserstoff  $1s \uparrow \downarrow$  im konst. B-Feld:  $(0, 0, B_z)$

$$(\psi, H_{dia}\psi) = \frac{e^2 B^2}{8m} (\psi, (x^2 + y^2)\psi) = \frac{e^2 B^2}{8m} \frac{2}{3} (\psi, r^2\psi)$$

weil keine Winkelabhängigkeit im  $1s$ -Zustand.

$$(\psi, x^2\psi) = (\psi, y^2\psi) = (\psi, z^2\psi) = \frac{1}{3} (\psi, r^2\psi)$$

## VORBESPRECHUNG SERIE 9

**Aufgabe 1:** 2-Niveau-System

Definiere:  $\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Gegeben:  $(\psi_1, \hat{H}\psi_1) = E_0, (\psi_2, \hat{H}\psi_2) = E_0$

$(\psi_1, \hat{H}\psi_2) = -A, (\psi_2, \hat{H}\psi_1) = -A$

$$\Rightarrow H = \begin{pmatrix} E_0 & -A \\ -A & E_0 \end{pmatrix} \rightarrow EW: E = E_0 \pm A$$

a) Eigenvektoren und Eigenwerte bestimmen.

b) Zeitabhängige SG:  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = H\psi(x, t)$

Zeitunabhängige SG:  $H\psi(x) = E\psi(x)$

Lösung der ZASG ist trivial, wenn ZUSG gelöst ist.

Sei  $\psi_1(x), \psi_2(x), \dots$  mit EW  $E_1, E_2, \dots$  Lösung der ZUSG.

AB: Der Anfangszust. sei gegeben:  $\psi(x, t=0) = c_1\psi_1(x) + \dots$

(meist ein bestimmter Eigenzustand)

Lösung der ZASG:

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{E_1}{\hbar}t} c_1\psi_1(x) + e^{-\frac{E_2}{\hbar}t} c_2\psi_2(x) + \dots$$

Zeitabhängige Entwicklungskoeffizienten:

$$\psi(x, t) = c_1(t)\psi_1(x) + c_2(t)\psi_2(x) + \dots$$

mit  $c_1(t) = e^{-\frac{E_1}{\hbar}t} c_1, \dots$

Wahrscheinlichkeit zur Zeit  $t$  den Zustand  $i$  zu messen:

$\text{Prob}(i) = |c_i(t)|$ .

**Aufgabe 2:**

Ladung  $q$  im EM Feld. Herleitung Hamiltonian:

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A}_{\text{vektorpotential}} \right)^2 + \underbrace{q\phi}_{\text{Energie im E-Feld}}$$

mit  $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$  und  $\vec{E} = -\text{grad } \phi$

Spezialfall:  $B = \text{konst.}, \phi = 0 \Rightarrow \vec{A} = -\frac{1}{2}(\vec{r} \times \vec{B})$

$$H = \frac{1}{2m} \left( \vec{p} + \frac{q}{2c}(\vec{r} \times \vec{B}) \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \frac{q}{2mc}(\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B} +$$

$$\frac{q^2 B^2}{8mc^2} \begin{pmatrix} yB_z \\ xB_z \\ 0 \end{pmatrix}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 - \underbrace{\frac{q}{2mc} \vec{L} \cdot \vec{B}}_{\text{paramagn. Term}} + \underbrace{\frac{q^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2)}_{\text{Diamagnet. Term}} \\ \text{Zeemann-Effekt}$$





### Bahndrehimpulsoperator:

$\hat{L} = \hat{X} \times \hat{P}$  mit  $\hat{X}$  der Orts-Op und  $\hat{P} = -i\hbar\nabla$  der Impuls-Op  
 Vertauschungsrelationen der Drehimpuls-Op:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

### Drehimpulsebetragsquadrat $\hat{L}^2$ :

$$\hat{L}^2 := \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}] = 0$$

### Auf- und Absteiger $\hat{L}_+, \hat{L}_-$ :

$$\hat{L}_- := \hat{L}_x - i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_+ := \hat{L}_x + i\hat{L}_y$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_+] = \hbar\hat{L}_+, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_-] = -\hbar\hat{L}_-$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = 2\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_\pm] = [\hat{L}_\pm, \hat{L}^2] = 0$$

### Spektrum der Operatoren $\hat{L}^2, \hat{L}_z$

### Eigenwertgleichung zu $\hat{L}^2, \hat{L}_z$ :

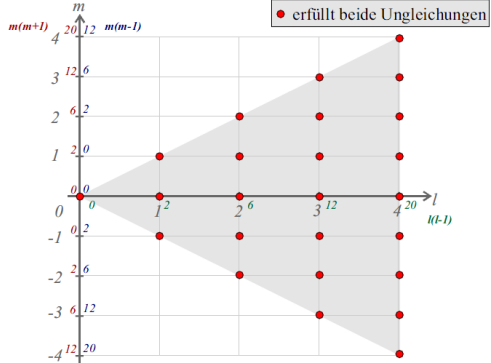
$\hat{L}^2|n, \ell, m\rangle = \ell(\ell+1)\hbar^2|n, \ell, m\rangle, \quad \hat{L}_z|n, \ell, m\rangle = m\hbar|n, \ell, m\rangle$   
 wobei  $|n\ell m\rangle$  den gemeinsamen Eigenvektor der Operatoren  $\hat{L}^2, \hat{L}_z$  und  $\hat{H}$  bezeichnet. Dabei ist  $n$  das Energieniveau (=EW des Hamilton-Op),  $\ell$  der Eigenwert  $\ell(\ell+1)\hbar^2$  von  $\hat{L}^2$  und  $m$  der Eigenwert  $m\hbar$  der Operators  $\hat{L}_z$ . Es gilt die Konvention  $j \geq 0$ .

### Eigenschaften der Operatoren $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{L}_+, \hat{L}_-$ :

Sei  $|n, \ell, m\rangle$  ein gemeinsamer Eigenvektor von  $\hat{L}^2$  und  $\hat{L}_z$  mit den Eigenwerten  $\ell(\ell+1)\hbar^2$  und  $m\hbar$

- Es gilt:  $-\ell \leq m \leq \ell$
- Für  $\hat{L}_-|n, \ell, m\rangle$  gilt:
  - $m = -\ell \Rightarrow \hat{L}_-|n, \ell, -\ell\rangle = 0$
  - $m > -\ell \Rightarrow \hat{L}_-|n, \ell, m\rangle$  ist Eigenvektor ungleich null zu den Eigenwerten  $\ell(\ell+1)\hbar^2$  und  $(m-1)\hbar$
- Für  $\hat{L}_+|n, \ell, m\rangle$  gilt:
  - $m = \ell \Rightarrow \hat{L}_+|n, \ell, \ell\rangle = 0$
  - $m < \ell \Rightarrow \hat{L}_+|n, \ell, m\rangle$  ist Eigenvektor ungleich null zu den Eigenwerten  $\ell(\ell+1)\hbar^2$  und  $(m+1)\hbar$
- $\ell$  kann nur ganz- oder halbzahlige, positive Werte annehmen.

Ist  $\ell$  ganz(halb-)zahlig, so ist auch  $m$  ganz(halb-)zahlig.



### DREHMOMENT

### Kugelflächenfunktion $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ :

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} P_\ell^m(\cos(\theta)) e^{im\phi}$$

**Legendre-Polynome**  $P_\ell(x)$ :  $\ell$  gibt die Form,  $m$  die Orientierung

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dx^n} (x^2 - 1)^n$$

### EIGENZUSTÄNDE IM ORTSRAUM

### PHYSIKALISCHE DISKUSSION

### SPIN 1/2

**Definition:** Halbzahliges Drehmoment, also  $\ell = \frac{1}{2}, m = \pm \frac{1}{2}$

$$\hat{S}_z|\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\uparrow\rangle, \quad \hat{S}_z|\downarrow\rangle = \frac{\hbar}{2}|\downarrow\rangle, \quad |\psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle$$

Den Spin stellt man in der Basis  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  dar, als „Spinor“. Also:

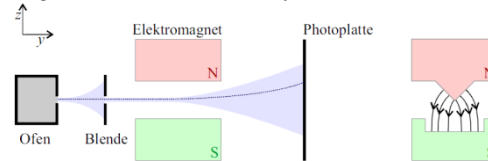
$$|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\psi\rangle = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{S}_+|\uparrow\rangle = 0, \quad \hat{S}_+|\downarrow\rangle = \hbar|\uparrow\rangle, \quad \hat{S}_-|\uparrow\rangle = \hbar|\downarrow\rangle, \quad \hat{S}_-|\downarrow\rangle = 0$$

### Magn. Momente, Stern-Gerlach-Experiment:



Ofen mit ca. 1000K,  $v \approx 500 \frac{m}{s}$ ,  $q = 0$

Magnetisches Moment:  $\vec{M} = \gamma \vec{S}$ , wobei gyromagn. Mom.  $\gamma \approx 2$

Das führt zur potentiellen Energie  $W = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -\gamma(\vec{S} \cdot \vec{B})$

Auf die Atome wirkt Kraft  $\vec{F} = -\nabla W = \nabla(\vec{M} \cdot \vec{B}) = \gamma \nabla(\vec{S} \cdot \vec{B})$

und das Drehmoment  $\vec{D} = \vec{M} \times \vec{B} = \gamma(\vec{S} \times \vec{B})$

Daraus folgt  $\frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma(\vec{S} \times \vec{B})$ , also eine Präzession um z-Achse

Mit  $\langle M_x \rangle = \langle M_y \rangle = 0$  folgt:  $\vec{F} = \nabla(M_z B_z) = \gamma S_z \nabla B_z$

Klassisch erwartetes Ergebnis: quantenmechanisches Ergebnis:

### ADDITION VON DREHMIMPULSEN

### WASSERSTOFFATOM

### ZWEIKÖRPERPROBLEM

### KLASSISCHE PROBLEMSTELLUNG

### HAMILTON-OPERATOR

### LÖSUNG DER RADIALGLEICHUNG

Separationsansatz, dann:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{2\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} + V(r) \right] R(r) = E \cdot R(r)$$

Substitution:  $R(r) = \frac{1}{r} u(r)$  und einsetzen  $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] u(r) = E \cdot u(r)$$

Randbed.:  $u(r=0) = 0$ . Es folgen die „Bahnradien“

$$r_n = n^2 a_0 \text{ mit Bohrradius } a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$$

Es ergeben sich auch die Energien  $E_n = \frac{1}{n^2} E_1$ ,  $E_1 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$

Es gilt  $\mu = m$  (Quantenzahl), glaube ich...

Lösung mit Potenzreihenansatz

### EXPLIZITE LÖSUNGEN

**Eigenzustände des Coulomb-Potentials:**

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_n = -\frac{E_1}{n^2}, \quad E_1 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2}$$

$$n > 0, \quad \ell < n, \quad -\ell \leq m \leq \ell$$

Damit ergeben sich die Lösungen:

$$\langle \vec{x} | n, \ell, m \rangle = \psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi)$$

$$= Y_\ell^m(\theta, \phi) \frac{a_0 e^{-r/(a_0 n)}}{r} \sum_{j=0}^{n-\ell-1} c_j \left( \frac{r}{a_0} \right)^{\ell+1+j}$$

mit den Koeffizienten:

$$c_j = (-1)^j \frac{\binom{2j}{n} (n-\ell-1)!}{(n-\ell-j-1)! j! (j+2\ell+1)!}$$

### ZEEMAN-EFFEKT

$$\hat{H} = \hat{H}_{Atom} + \hat{H}_{Zeeman} = \hat{H}_{Atom} - \frac{eB_z}{2mc} \hat{L}_z$$

Selbe Eigenfunktionen wie  $\hat{H}_{Atom}$ , aber andere EW:

$$E'_{n,\ell,m} = E_n - \hbar m_\ell \frac{eB_z}{2m_e}$$

Die Entartung des EW  $\ell$  wird dabei aufgehoben!

### FESTKÖRPERPHYSIK

Mit der adiabatischen & ein-Elektron-Näherung

$$SG: -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \Rightarrow \psi(\vec{r}) = \frac{1}{N} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \text{ mit } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

RB bel. wählbar, z.B. periodisch:  $\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$

Es folgen diskrete Werte für  $k_i = \frac{2\pi}{L} m_i$ ,  $m_i \in \mathbb{Z}$

$$\text{Volumen pro Zustand: } V_{\text{Zustand}} = \frac{1}{V_{\text{Zust}}} = \frac{L^d}{(2\pi)^d}$$

Dichte der Zust. im k-Raum:  $\rho_k = \frac{1}{V_{\text{Zust}}} = \frac{L^d}{(2\pi)^d}$  mit d: Dimension

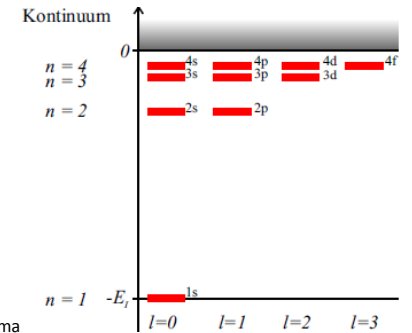
$$\text{Zustandssumme in 3D: } Z(E) = \frac{V_{\text{Kugel}}}{V_{\text{Zustand}}} = \frac{\frac{4\pi}{3} k^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \frac{V k^3}{6\pi^2}$$

und mit  $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$  folgt:  $Z(E) = \frac{V}{6\pi^2} \left( \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}$

$$\text{Zustandsdichte 3D: } D(E) = \frac{dZ}{dE} = \frac{(2m)^{3/2} V}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$$

$$\text{für 2D: } D(E) = \frac{L^2 m}{2\pi \hbar} \text{ und 1D: } D(E) = \frac{L \sqrt{2m}}{\pi \hbar} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

### MEHRTEILCHENSYSTEME



Termschema

**Energie der stat. Zustände im H-Atom:**

$$E_n = \frac{me^4 Z^2}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

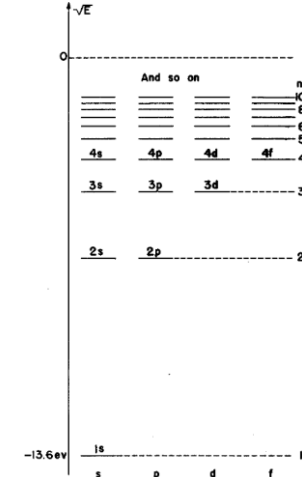
$E_n \Rightarrow n^2$ -fach entartet

mit **Hauptquantenzahl**  $n := n_r + l + 1$

$E_1 = -13.6\text{eV}$  für das H-Atom = 1 Rydberg =  $\frac{1}{2} \text{ Ha}$

$l = 0 \Rightarrow s$ -Zustand,  $l = 1 \Rightarrow p$ -Zustand, ... d, f, ...

Termschema:



→ 2s und 2p sind zweifach-entartet, 3s, 3p und 3d sind 3-fach entartet

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\varphi}$$

mit  $P_l^m(???) = ???$

$n$ : Hauptquantenzahl, Energie  $n = 1, 2, \dots$

$l$ : Bahn-Drehimpuls, Form  $l = 0, \dots, n-1$

$m_l$ : magn. Drehimpuls, Orientierung  $-l \leq m_l \leq l$

Wellenfunktion:  $\psi_{n,\ell,m_\ell} = R_{n,\ell} \theta_{\ell,m_\ell} \Phi_{m_\ell} = R_{n,\ell} Y_{\ell,m_\ell}$

$$E_n = \frac{me^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

## DAS $H_2^+$ -MOLEKÜL

Hamilton-Matrix:

$$H \begin{pmatrix} C_I \\ C_{II} \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} C_I \\ C_{II} \end{pmatrix}, \quad H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, \quad E\vec{C} = H\vec{C}$$

$$H_{AA} = E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \int \psi_A^2 \frac{e^2}{r_B} dV, \quad H_{BB} = E_{1s} + \frac{e^2}{R} - \int \psi_B^2 \frac{e^2}{r_A} dV$$

$$H_{AB} = -e^2 \int \frac{\psi_A \psi_B}{r_A} dV + E_{1s} S + \frac{e^2}{R} S$$

$$H_{BA} = -e^2 \int \frac{\psi_A \psi_B}{r_B} dV + E_{1s} S + \frac{e^2}{R} S$$

$$H_{ij} = \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle$$

$$H_{AB} = \left\langle \psi_A \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - e^2 \dots \text{blabla} \dots \right| \psi_B \right\rangle$$

Daraus entsteht das Eigenwertproblem:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E(R) & H_{AB} - E(R) \cdot S \\ H_{BA} - E(R) \cdot S & H_{BB} - E(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = 0$$

durch Symmetrie des  $H_2^+$ -Moleküls gilt:

$$\begin{pmatrix} E_{1s} + \frac{e^2}{R} - V_{AA} & -V_{AB} \\ -V_{AB} & E_{1s} + \frac{e^2}{R} - V_{AA} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_I \\ C_{II} \end{pmatrix} = 0$$

Dabei ist  $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A}\right) \psi_A = E_{1s} \psi_A$  und  $-\int \psi_A \psi_B \frac{e^2}{r_B} dV = -V_{AA}$  der Mittelwert der Coulomb-Wechselwirkung des Atomkerns  $B$  mit dem Elektron mit der Elektronendichte

$-e\psi_A(\vec{r})^2$ . Weiters gibt  $-\int \psi_A \psi_B \frac{e^2}{r_A} dV = -V_{AB}$  die Amplitude

dass das Elektron mit Zustand  $\psi_B$  unter der Wirkung es Hamiltonoperators in der Nähe von  $A$  zu finden ist.

## FESTKÖRPER

Möglichkeiten zur Diagonalisierung der Matrix:

- brute-force-lösen der Determinantengleichung
- erraten der EZ, dann EW berechnen

Translationssymmetrie:

$$|c_1^i|^2 = |c_2^i|^2 = \dots = |c_N^i|^2 = \frac{1}{N}$$

Das bedeutet, die Koeff.  $\frac{c_{j+1}^i}{c_j^i} = e^{ik^i a}$  mit  $a$ : Atomabstand. D.h.:

$$c_j^i = \left(e^{ik^i a}\right)^j = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ik^i a j}$$

wobei  $k^i$  für jeden Eigenzustand  $\psi^i$  charakteristisch ist. Aus

$C_{j+N} = C_j$  folgt eine Bestimmungsgleichung für  $k^i$ :  $e^{ik^i a(j+N)} = e^{ik^i a j}$  mit den Lösungen  $k^i = \frac{2\pi}{aN} i$  mit  $i \in [0, N]$  oder

equivalent  $k^i = \frac{\pi}{aN} i$  mit  $i \in \left[-\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right]$ . Jeder EW ist durch eine bestimmte Wellenzahl  $k^i$  gezeichnet, d.h.  $k^i$  ist eine zur Klassifizierung der EW brauchbare Quantenzahl. Die zu  $k^i$

gehörige Eigenfunktion  $\psi^i$  lautet  $\psi^i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{ik^i a j} \psi_j$ . Diese Form ist in der Festkörperphysik als **Blochsche** Konstruktion der Eigenzustände bekannt. Die EW lassen sich jetzt direkt best.:

$$\frac{1}{\sqrt{N}} [E_0 - E_i] e^{ik^i a} - \frac{1}{\sqrt{N}} A e^{ik^i 2a} - \frac{1}{\sqrt{N}} A e^{ik^i a N} = 0$$

Die Lösung dieser Gleichung ist:

$$E_i = E_0 - 2A \cos(k^i a) \text{ mit } k^i = \frac{\pi}{Na} i.$$

Diese sind die Energie-Niveaus eines einzelnen Elektrons in einem Ring mit  $N$  Ionen in der. sog. **Tight Binding Approximation**.

Das Matrixelement  $-A$  bewirkt, dass sich das atomare Energieniveau der freien Atome zu einem Energieband  $E(k)$  verbreitert. Im 3D-Gitter werde die  $k$ -Werte zu  $\vec{k}$ -Vektoren, die innerhalb eines bestimmten Polyeders im  $\vec{k}$ -Raum verteilt sind (die sog. (erste) Brillouin-Zone) und  $E(k)$  zu  $E(\vec{k})$ .

**Beispiel Natrium:**

Na hat die Elektronenkonfiguration  $[Ne]3s^1 = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

Wir müssen nur die Valenzelektronen beachten. Die mögl.

Basiszustände für das Einelektronenproblem am Gitterplatz  $\vec{R}$  lautet  $\psi_{\vec{R}}$ . Und somit  $E(k) = E(3s^1) - 2A \cos(ka)$

Die Eigenzustände sind die **Blochsummen**:

$\psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{x}} \psi_{\vec{R}}(\vec{x})$ . Die Matrixelemente des Hamilton-

Operators sind:  $H_{\vec{R},\vec{R}} = E_{3s^1}$ ,  $H_{\vec{R},\vec{R}+\vec{a}_j} = -A$ .  $\vec{a}_j$  verbinden  $\vec{R}$  mit den nächsten Nachbarn. Die Bestimmungsgleichung für die Energie-Eigenwerte  $E_{\vec{k}}$  lautet:

$$E_{3s^1} - E_{\vec{k}} - A \left( e^{ia\vec{k}(1,0,0,1)} + e^{ia\vec{k}(-1,0,0,0)} \right) - A \left( e^{ia\vec{k}(0,1,0,1)} + e^{ia\vec{k}(0,-1,0,0)} \right) - A \left( e^{ia\vec{k}(0,0,1)} + e^{ia\vec{k}(0,0,-1)} \right) = 0$$

Die Lösung dieser Gleichung ergibt das  $s$ -Energieband des Na-Kristalls:  $E_{\vec{k}} E_{3s^1} - 2A(\cos(\vec{k}\vec{a}_x) + \cos(\vec{k}\vec{a}_y) + \cos(\vec{k}\vec{a}_z))$

Füllt man das Band mit weiteren Elektronen auf, so muss berücksichtigt werden, wieviele Elektronen pro Atom jedes Na-Atom zum Kristall beiträgt. In diesem Fall trägt jede Na-Atom 1 Elektron bei. Jedes Band hätte auf Grund des Pauli-Prinzips Platz für  $2N$  Elektronen. Da wir jedoch nur  $N$  Elektronen haben, ist das Band nur bis zur Hälfte gefüllt, und somit bis zum Schwerpunkt des Energiebandes, der mit  $E_{3s^1}$  übereinstimmt.

Dieser Energiewert, der die Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen darstellt, heisst **Fermi-Niveau** und wird meist mit  $E_F$  bezeichnet. Hätten wir zwei  $3s$ -Elektronen pro Atom, wäre  $E_F$  das Bandmaximum. Sind andere Valenzelektronen ( $p, d, \dots$ ) vorhanden, erwartet man weitere Bänder, die dann auch gefüllt werden müssen. Bandstrukturen von Festkörpern können deshalb sehr kompliziert werden, da noch Bandüberlapp vorkommt.

Prüfung: evtl. quadratisches Gitter