

Quantenmechanik

Wellenfunktion:

- Wahrscheinlichkeitsdichte: $|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*(x,t) \cdot \Psi(x,t)$
- Erwartungswert: $\langle \hat{Q} \rangle = \int_{\mathbb{R}} \Psi^* \hat{Q} \Psi dx$
- Varianz: $\text{var}(\hat{Q}) = \langle \hat{Q}^2 \rangle - \langle \hat{Q} \rangle^2$
- Standardabweichung: $\sigma_{\hat{Q}} = \sqrt{\langle \hat{Q}^2 \rangle - \langle \hat{Q} \rangle^2}$
- es gilt $\langle Q^2 \rangle \geq \langle Q \rangle^2$

Standardinterpretation:

$\int_a^b \Psi^* \Psi dx =$ Wahrscheinlichkeit das Teilchen im Intervall $[a,b]$ zur Zeit t zu finden

Bedingung für physikalisch sinnvolle Ψ :

- L^2 -Integrierbarkeit (square-integrability)
 $\int_{\mathbb{R}} \Psi^* \Psi dx < \infty$ (endlicher Wert)
 L^2 -Integrierbarkeit $\Rightarrow \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \Psi = 0$
 $\Rightarrow \lim_{x \rightarrow \pm\infty} \frac{\partial \Psi}{\partial x} = 0$
- Normalisiert $\int_{\mathbb{R}} \Psi^* \Psi dx = \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum |c_n|^2 = 1$
 Ψ normalisiert bei $t=0 \Leftrightarrow \Psi$ bleibt normalisiert $\forall t$
- stetig
- stetige erste Ableitung

Operatoren:

- Ort: $\hat{x} = x$
- Impuls: $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = m \langle v \rangle$
- Totale Energie (Hamiltonian): $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$
Kinetic Potential

Zusammenhänge: $\langle H \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n$ $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x)$

$\frac{\partial Q}{\partial t} = 0 \nRightarrow \frac{\partial \langle Q \rangle}{\partial t} = 0 \rightarrow$ hängt von $\langle [A, \hat{Q}] \rangle$ ab

Ehrenfests Theorem:

Erwartungswerte folgen klassischen Gesetzen

De Broglie-Beziehung:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \rightarrow \text{gilt für Licht \& Materie} \quad \frac{h}{2\pi} = \hbar$$

Zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi$$

Zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \hat{H} |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \rightarrow \text{Eigenwertproblem}$$

Herleitung:

- Annahme: V ist zeitunabhängig $\rightarrow V(x)$
- Separationsansatz: $\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot \varphi(t)$

Lösung:

Lösungen sind stationäre Zustände $|\Psi|^2 = |\psi|^2$ mit zeitunabhängiger Wahrscheinlichkeitsdichte & Erwartungswerten

$$\Psi_n(x,t) = \psi_n(x) \exp[-iE_n t / \hbar] = \psi_n(x) \exp[-i\omega_n t] = |\psi_n(x)|^2$$

Allgemeine Lösungen:

$$\Psi_{\text{general}}(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n \exp[-iE_n t / \hbar] = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \bar{\Psi}_n$$

Linear kombination: $\bar{\Psi}_n$ mit Wahrscheinlichkeit $|c_n|^2$
keine stationären Zustände, da Lösung der TDSE

Ableitung vom Erwartungswert von Operatoren:

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [A, \hat{Q}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle = 0, \text{ falls } \hat{Q} \text{ zeit-} \rightarrow \text{unabhängig ist}$$

Teilchenbewegung:

Free Particle: $V(x) \equiv 0$

Wellenpaket: $\rightarrow$ Linearkombination von ebenen Wellen

$$\Psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} g(k) \exp[i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)] dk$$
$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\mathbb{R}} \Psi(x,0) \exp[-ikx] dx$$

$g(k)$: shape function $\rightarrow$ normalisiert
 $\rightarrow$ Freies Teilchen hat keine eindeutige Energie
 $\hookrightarrow$ kontinuierlich

Wellenvektor k :

$k > 0 \Leftrightarrow$ rechtslaufend
 $k < 0 \Leftrightarrow$ linkslaufend

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}} = \frac{p}{\hbar}$$

Confined Particle: (bounded state)

Eigenschaften:

- Lösungen alternieren zwischen gerade & ungerade
- Ψ_{n+1} hat einen Knoten mehr als Ψ_n
- Lösungen sind paarweise orthogonal:
- Lösungen sind komplett:

Orthogonalität:

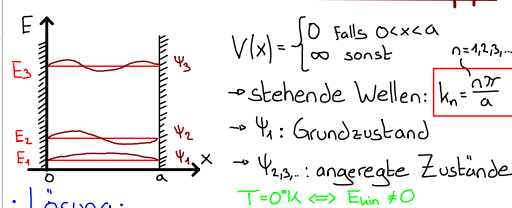
$$\int \Psi_m^* \Psi_n dx = \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = \delta_{mn} = \begin{cases} 1 & \text{falls } m=n \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Komplette Lösung:

Der Gesamtzustand des Teilchens Ψ^{gen} kann als Linearkombination der Operator Eigenfunktionen Ψ_n beschrieben werden

$$C_n = \int_{\mathbb{R}} \Psi_n^*(x) \Psi^{\text{gen}}(x,0) dx = \langle \Psi_n | \Psi^{\text{gen}} \rangle$$

unendlicher Potentialtopf:



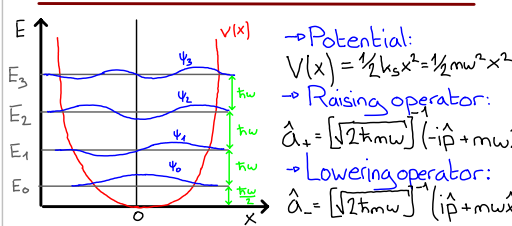
Lösung:

Ansatz: $\Psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$; $\Psi(0) = \Psi(a) = 0$

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \quad E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad n \geq 1$$
$$C_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right) \Psi^{\text{gen}} dx$$

Energie ist quantisiert

Harmonischer Oszillator:



Potential: $V(x) = \frac{1}{2} k_s x^2 = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$
Raising operator: $\hat{a}_+ = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \left(-i\hat{p} + m\omega\hat{x} \right)$
Lowering operator: $\hat{a}_- = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}} \left(i\hat{p} + m\omega\hat{x} \right)$
 $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$
 $\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{a}_- \hat{a}_+ + \frac{1}{2} \right)$
 $\hat{H}(\hat{a}_\pm \Psi_n) = (E \pm \hbar\omega) \hat{a}_\pm \Psi_n \rightarrow \Psi_0$ finden: $\hat{a}_- \Psi_0 = 0$

Lösung:

$$\Psi_0 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \exp\left[-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2 \right] \quad E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega$$
$$\Psi_n = A_n (\hat{a}_+)^n \Psi_0 \quad A_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \quad n \geq 0$$
$$\hat{a}_+ \Psi_n = \sqrt{n+1} \Psi_{n+1} \quad \hat{a}_- \Psi_n = \sqrt{n} \Psi_{n-1}$$

$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_+ + \hat{a}_-)$ $\Delta E_{\text{max}} = E_{\text{tot}} / E_{\text{Differenz}}$

number operator: $\hat{N} = \hat{a}_+ \hat{a}_-; \langle \hat{N} \rangle = n$

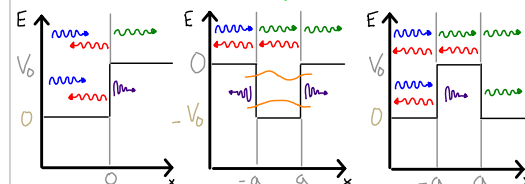
Eigenschaften:

- Energiedifferenz ist konstant $= \hbar\omega$
- Nullpunkternergie: Oszillator vibriert noch
- Wellenfunktion penetriert die Potentialbarriere

Potentialstufen:

Zustände:

Scattering state $\Leftrightarrow E > V(\pm\infty) \Leftrightarrow \Psi \notin \text{Hilbert}$
bound state $\Leftrightarrow E < V(\pm\infty) \Leftrightarrow \Psi \in \text{Hilbert}$



- einfallende Welle
- reflektierte Welle
- transmittede Welle
- Penetration durch Potentialbarriere mit exponentiellem Zerfall
- Stehende Welle (bound state)
- $E < \min(V) \Rightarrow$ keine physikalische Lösung

Tunneling: (violetter Fall)

Transmissionskoeffizient T :

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{V_0}{E} \right)^2 \exp(-2\kappa a)} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

- hohe & breite Barriere: $(\kappa a \gg 1)$
- Leichte Teilchen dringen tiefer in die Barriere ein
- Totale Energie bleibt erhalten

Formalismus:

Kommutatoren:

Definition:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = -[\hat{B}, \hat{A}] \rightarrow \text{mit Testfunktion berechnen: } [\hat{A}, \hat{B}]f(x)$$

$\hat{A} \& \hat{B}$ kommutieren $\Leftrightarrow [\hat{A}, \hat{B}] = 0 = [\hat{B}, \hat{A}]$

Beispiele:

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar; [\hat{x}, \hat{p}^2] = 2i\hbar\hat{p}; [\hat{x}, f(\hat{x})] = 0; [\hat{q}, c] = 0 \quad \forall c, \hat{q}$$
$$[f(\hat{x}), g(\hat{p})] \neq 0; [\hat{H}, \hat{x}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} = -i\hbar \hat{p}; [\hat{a}_+, \hat{a}_-] = 1$$
$$[\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \hat{x}] = 2 \frac{\partial}{\partial x}; [\hat{H}, \hat{Q}] = 0 \rightarrow \hat{Q} = \text{const}; [\hat{p}, \hat{p}^2] = 0$$

Dirac Notation:

Hilbert Raum:

Ψ existiert im Hilbert Raum (Vektorraum)
 $\Leftrightarrow \Psi$ ist normalisierbar & L^2 -Integrierbar

Vektornotation: $\rightarrow$ nur für endlichdimensionale Basis

$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \Psi_i \rightarrow |\Psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} = \text{"ket"}$$
$$\Psi^* = \sum_{i=1}^n c_i^* \Psi_i^* \rightarrow \langle \Psi | = (c_1^* \ c_2^* \ \dots \ c_n^*) = \text{"bra"}$$

ket $\Leftrightarrow$ Vektor im Hilbert-Raum $\Leftrightarrow |\Psi\rangle = \sum c_n |\Psi_n\rangle$
bra $\Leftrightarrow$ lineares Funktional $\Leftrightarrow$ Projektion eines Vektors auf $\langle \Psi |$

Zusammenhang Bra $\leftrightarrow$ Ket: $\langle a | \frac{1}{\langle a | a \rangle} | a \rangle$ komplexe Zahl
 $\langle a | b \rangle \Leftrightarrow$ komplexe Zahl; $|a\rangle \langle b| \Leftrightarrow$ quadratische Matrix

inneres Produkt:

$$\int_{\mathbb{R}} f^* g dx = \langle f | g \rangle$$
$$= (c_1^* \ c_2^* \ \dots \ c_n^*) \begin{pmatrix} \langle \Psi_1 | \Psi \rangle \\ \vdots \\ \langle \Psi_n | \Psi \rangle \end{pmatrix}$$

closure relation:

$$\sum_n |\Psi_n\rangle \langle \Psi_n| = \mathbb{I}$$

Schwarz-Ungleichung: $\langle f | f \rangle \langle g | g \rangle \geq |\langle f | g \rangle|^2$

Erwartungswert:

$$\langle \hat{Q} \rangle = \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle$$

Hermiteische Operatoren:

Jede beobachtbare Größe in QM wird durch einen hermiteschen Operator repräsentiert

Eigenschaften:

- Linearität: $\hat{Q}[af + bg] = a\hat{Q}f + b\hat{Q}g$
- Erwartungswert: $\langle \hat{Q} \rangle = \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle = \langle \hat{Q} | \Psi \rangle = \langle \hat{Q} \rangle^*$
 $\hookrightarrow$ Erwartungswert ist reell
- Hermiteisch: $\langle f | \hat{Q} g \rangle = \langle \hat{Q} f | g \rangle$

$\hat{A} \& \hat{B}$ sind hermitesch $\Leftrightarrow (\hat{A} + \hat{B})$ ist hermitesch
 $\Leftrightarrow (\hat{A} - \hat{B})$ ist hermitesch falls $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$

Messungen:

→ Deterministische Zustände:

Jede Messung von $\hat{Q}$ wird in q resultieren
 Zustand Ψ löst das Eigenwertproblem $\hat{Q}\Psi = q\Psi$
 $\Leftrightarrow \Psi$ ist ein deterministischer Zustand
 $\Leftrightarrow \hat{Q}\Psi = 0 \Leftrightarrow \Psi$ ist eine Eigenfunktion von $\hat{Q}$
 $\Leftrightarrow q$ ist ein Eigenwert von $\hat{Q}$

→ Probabilistische Zustände:

Ψ ist keine Eigenfunktion/-zustand von $\hat{Q} \Leftrightarrow$
 eine Messung wird einen der Eigenwerte q_n mit
 Wahrscheinlichkeit $|c_n|^2$ ergeben
 $\Leftrightarrow$ Wellenfunktion Ψ (Superposition von vielen Ψ_n)
 kollabiert in eine der Eigenfunktionen Ψ_n

→ Messreihe:

• Kompatible Observables:

$\hat{A}$ & $\hat{B}$ kommutieren $\Leftrightarrow$
 $\hat{A}$ & $\hat{B}$ teilen die gleichen Eigenfunktionen $\Psi_n \Leftrightarrow$
 $\hat{A}$ & $\hat{B}$ können beide zur selben Zeit exakt
 bestimmt werden $\Leftrightarrow$
 wiederholte Messungen bleiben deterministisch

• Inkompatible Observables:

$\hat{A}$ & $\hat{B}$ kommutieren nicht $\Leftrightarrow$
 $\hat{A}$ & $\hat{B}$ haben verschiedene Eigenfunktionen $\Psi_n \Leftrightarrow$
 $\hat{A}$ & $\hat{B}$ können nicht zur gleichen Zeit beliebig exakt
 bestimmt werden $\Leftrightarrow$
 abwechselndes Messen von $\hat{A}$ & $\hat{B}$ ist
 probabilistisch

→ Eigenfunktionen: von Hermiteschen Operatoren

Eigenschaften:

- Eigenwerte sind reell $\hat{Q}\Psi = \lambda\Psi$
- Eigenfunktionen von verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal (Dirac Orthogonalität)
- Eigenfunktionen bilden ein komplettes Set (orthonormale Basis)
- Eigenfunktion Ψ_n sind in Hilbert Raum
 $\hookrightarrow$ gilt nicht für kontinuierliche Zustände, da nicht normalisierbar & L^2 -integrierbar

Spektrum:

Menge der Eigenwerte von q für $\hat{Q}$

• Entartete Zustände: (degenerate states)

2 oder mehr Eigenfunktionen Ψ haben den
 gleichen Eigenwert q $\Psi_1, \Psi_2 \rightarrow q$

Bsp.: $\hat{Q} = \hat{H}, q = E$

• Kontinuierliche Eigenfunktionen:

Ort: $\hat{x}g_x = x'g_x \rightarrow x'$: spezifischer Wert von x
 $g_x = \delta(x - x')$

Impuls: $\hat{p}f_p = p'f_p \rightarrow p'$: spezifischer Wert von p
 $f_p = (\frac{1}{2\pi\hbar})^{1/2} \exp(-\frac{ipx}{\hbar})$

• Dirac Orthogonalität:

$$\int_{\mathbb{R}} f_p^* f_{p'} dx = \langle f_p | f_{p'} \rangle = \int_{\mathbb{R}} \delta(p-p') \delta(p-p') dx = \delta(p-p')$$

→ Unschärfe Relation:

• Allgemeine Unschärfe Relation: (GUP)

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2$$

Ort-Impuls Unschärfe: $\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$

Energie-Zeit Unschärfe: $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$

$$\Delta E = \sigma_A \quad \Delta t = \frac{\sigma_B}{\left| \frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} \right|}$$

$\hookrightarrow$ kommt nicht von GUP
 $\hookrightarrow$ ist die unabhängige Variable, wir messen sie nicht

Δt : Zeit, die vergeht, damit der Erwartungswert von $\hat{Q}$ sich um eine Standardabweichung verändert
 → stationäre Zustände: $\Delta E = 0$ & $\Delta t = \infty$

H-Atom:

→ QM in 3D:

• Operatoren:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + V(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$$

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \left(\vec{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \vec{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \vec{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \right) = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}^{\text{del}}$$

→ Laplace: $\nabla^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

• TDSE: $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + \hat{V} \Psi$

• TISE: $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_n + \hat{V} \Psi_n = E_n \Psi_n$

• Sphärische Koordinaten:

$$x = r \sin(\theta) \cos(\varphi) \quad y = r \sin(\theta) \sin(\varphi) \quad z = r \cos(\theta)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad \theta = \arccos\left(\frac{z}{r}\right) \quad \varphi = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$$

$$d^3\vec{r} = dx dy dz = r^2 \sin(\theta) dr d\theta d\varphi$$

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

• Separierbare Gleichung: → Separationskonstante:
 $\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$
 $\ell(\ell+1)$ & m_ℓ^2

→ Spherical Harmonics: $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$

Winkelabhängiger Teil der Wellenfunktion in einem sphärisch symmetrischen Potential

• Winkelabhängige Gleichung:

$$-\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] = \ell(\ell+1)$$

→ erneut separierbar: $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi)$

→ Polare Gleichung: Φ

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = m_\ell^2 \rightarrow \text{R.B.: } \Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

→ Lösung: $\Phi(\varphi) = \exp(i m_\ell \varphi)$

→ Beschränkung: $\exp(i 2\pi m_\ell) = 1 \Rightarrow m_\ell = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

→ Azimutale Gleichung: Θ

$$\frac{1}{\Theta} \left[\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} \right) \right] + \ell(\ell+1) \sin^2(\theta) = m_\ell^2$$

→ Lösung: $\Theta(\theta) = A P_\ell^{m_\ell} \cos(\theta)$

$P_\ell^{m_\ell}$: assoziierte Legendre Funktionen

→ Beschränkung: physikalisch sinnvoll $\Rightarrow \ell = 0, 1, 2, \dots$ & $|m_\ell| \leq \ell$

→ Lösung Winkelabhängige Gleichung:

$$Y_\ell^{m_\ell} = \mathcal{N} \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m_\ell)!}{4\pi(\ell+m_\ell)!}} \exp(i m_\ell \varphi) P_\ell^{m_\ell}(\cos(\theta))$$

$\mathcal{N}$: Normierungsfaktor

→ spherical harmonics sind orthogonal $\mathcal{E} = \begin{cases} (-1)^{m_\ell} & \text{für } m_\ell > 0 \\ 1 & \text{für } m_\ell \leq 0 \end{cases}$
 $\hookrightarrow$ Entartung von $2\ell+1$

• Radiale Gleichung:

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

→ definiere $u(r) = rR(r)$

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

$\hookrightarrow$ gleich wie TISE in 1D
 $\hookrightarrow$ Zentrifugaler Term

$$R_{n\ell}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]}} \exp\left(-\frac{r}{na}\right) \left(\frac{r}{na} \right)^{\ell} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}\left(\frac{2r}{na} \right)$$

$L_{q-p}^p(x)$: assoziierte Laguerre Polynome

• Finale Lösung: $\Psi_{n\ell m_\ell}(r, \theta, \varphi) = R_{n\ell}(r) \cdot Y_\ell^{m_\ell}(\theta, \varphi) |s, m_s\rangle$

→ Wasserstoffatom: Infos

• Coulomb-Potential:

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

• Energiewerte:

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{me^4}{32\pi^2\epsilon_0^2\hbar^2} \right) = Z^2 \frac{E_1}{n^2} \quad E_1 = -13.6 \text{ eV}$$

→ Energie hängt nur von n ab

→ Energiewerte sind entartet

• Energieentartung: • Erlaubte Radien:

$$\#_{\text{max}} = \sum_{\ell=0}^{n-1} 2(2\ell+1) = 2n^2$$

$$r_n = \frac{n^2}{Z} \left(\frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \right) = \frac{n^2}{Z} a$$

→ Drehmoment:

• klassisch: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

• QM: → kartesisch

$$\hat{L}_x = y\hat{p}_z - z\hat{p}_y; \hat{L}_y = z\hat{p}_x - x\hat{p}_z; \hat{L}_z = x\hat{p}_y - y\hat{p}_x$$

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

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

$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$ $[\hat{L}_x, \hat{L}_x] = 0$ $[\hat{L}_x, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{p}_z$ $[\hat{L}_x, \hat{p}_y] = 0$
 $\hookrightarrow$ bilden ein Rechtssystem

→ Herleitung:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [\hat{L}_x, y\hat{p}_z - z\hat{p}_y] = [\hat{L}_x, y\hat{p}_z] - [\hat{L}_x, z\hat{p}_y]$$

$$= (y\hat{p}_z - z\hat{p}_y)(\hat{L}_x \hat{p}_z - \hat{p}_z \hat{L}_x) - (z\hat{p}_y - y\hat{p}_x)(\hat{L}_x \hat{p}_y - \hat{p}_y \hat{L}_x)$$

$$= [\hat{L}_x, \hat{p}_z] y - [\hat{L}_x, \hat{p}_y] z = i\hbar \hat{p}_x$$

→ Zylindrisch:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} (-\sin(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos(\varphi) \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi}) \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} (\cos(\varphi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin(\varphi) \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial \varphi})$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

• Eigenwertproblem:

$$\hat{L}^2 Y_\ell^m = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_\ell^m \quad Y_\ell^m: \text{spherical harmonics}$$

$$\hat{L}_z Y_\ell^m = \hbar m_\ell Y_\ell^m \quad \ell = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad m_\ell = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell$$

→ Herleitung: Leiter Methode

$$\hat{L}_\pm = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \rightarrow \text{erhöht/erniedrigt } L_z \text{ um } \hbar$$

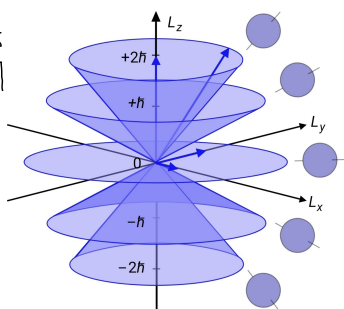
• Eigenschaften:

$$|\vec{L}| = \sqrt{\hat{L}^2} = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar$$

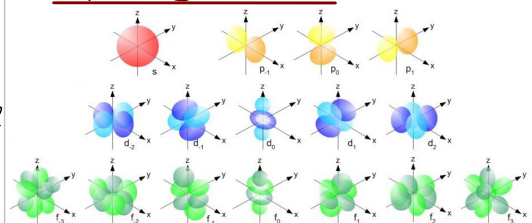
$$L_z = m_\ell \hbar; L_z < |\vec{L}|$$

→ $\vec{L}$ kann nie exakt in z -Richtung zeigen

→ Grundzustand im H-Atom hat keine Winkelabhängigkeit



→ Quantenzahlen:



n : Hauptquantenzahl (1, 2, 3, ...)

ℓ : azimutale QZ (0, 1, 2, ..., n-1)

m_ℓ : magnetische QZ (-\ell, -\ell+1, ..., \ell-1, \ell)

m_s : Spin-QZ (-s, -s+1, ..., s-1, s)

$n \rightarrow$ Hauptschale $m_\ell \rightarrow$ Orientierung

$\ell \rightarrow$ Unterschale (Form) $m_s \rightarrow$ Spinzustand

$\ell = \#$ winkelbehafteter Knoten

$n - \ell - 1 = \#$ radialer Knoten $2\ell + 1$ pro Orbital

Orbitaltabelle: $a = \#$ Orbitale pro Unterschale $= 2\ell + 1$

$b = \#$ Orbitale pro Hauptschale $= n^2$

n	l	m _l	a	b
1 K	0 1s	0	1	1
2 L	0 2s 1 2p	0 -1, 0, 1	1 3	4
3 M	0 3s 1 3p 2 3d	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2	1 3 5	9
4 N	0 4s 1 4p 2 4d 3 4f	0 -1, 0, 1 -2, -1, 0, 1, 2 -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	1 3 5 7	16

Eigenschaften spherical harmonics:

→ Orthogonalität:

$$\int_{\mathbb{R}^3} \Psi_{n\ell m_\ell}^* \Psi_{n'\ell' m'_\ell} d\tau = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{m_\ell m'_\ell} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\Psi|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi$$

→ Normierung: $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\Psi|^2 \sin(\theta) d\theta d\varphi = 1$

→ H im Grundzustand: $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3 \langle x^2 \rangle$
 $\langle x^2 \rangle = 0$ $\langle x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r^2 \rangle$ $\langle r^2 \rangle = 3a^2$

Spin:

Phänomen:

→ Teilchen in QM verhalten sich, als ob sie um ihre eigene Achse rotieren, obwohl sie es in Realität nicht tun
→ intrinsisches Drehmoment wird Spin $\vec{S}$ genannt

Eigenschaften:

→ jedes Teilchen in QM hat einen fixen Wert von s
→ Operatoren von $\vec{S}$ sind analog zu $\vec{L}$

Fermionen:

Teilchen mit halbzahligem Spin
→ z.B. Elektron ($s=1/2$), Neutrinos, Quarks, Proton, Neutron

Bosonen:

Teilchen mit ganzzahligem Spin
→ Photon ($s=1$), Graviton

Dirac-Notation:

Definition:

→ Eigenzustände von $\vec{S}$ sind keine Funktionen von x, y, z
 $|s, m_s\rangle = |s, m_s\rangle$ $Y_{1/2}^{1/2} = |1/2, 1/2\rangle$ $Y_{1/2}^{-1/2} = |1/2, -1/2\rangle$

spin-up $\Leftrightarrow F_{1/2}^{1/2} \Leftrightarrow |1/2, 1/2\rangle \Leftrightarrow |1\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
spin-down $\Leftrightarrow F_{1/2}^{-1/2} \Leftrightarrow |1/2, -1/2\rangle \Leftrightarrow |0\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$
→ relativ zur z-Achse definiert

Allgemeiner Zustand:

$$|X\rangle = a|1/2, 1/2\rangle + b|1/2, -1/2\rangle = a|1\rangle + b|0\rangle = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Wahrscheinlichkeit $|1\rangle$ zu messen = $|a|^2$ (Betrags der komplexen Zahl)
Wahrscheinlichkeit $|0\rangle$ zu messen = $|b|^2$

$|1\rangle$ & $|0\rangle$ sind keine Eigenfunktionen von $\hat{S}_x$ & $\hat{S}_y$, weil $\hat{S}_x$ & $\hat{S}_y$ nicht mit $\hat{S}_z$ kommutieren

Operatoren in Matrix-Form:

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$\hat{S}_+ |1\rangle = |0\rangle$ $\hat{S}_- |1\rangle = |0\rangle$ $\hat{S}_+ |0\rangle = 0$ $\hat{S}_- |0\rangle = 0$
→ $\hat{S}_z$ erhöht/erniedrigt S_z um $\hbar$
→ $\hat{S}_z$ ist nicht hermitisch $m_s > 0 \Leftrightarrow \uparrow$

Stern-Gerlach Experiment:



Multivariables Integral:

$$\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \int \left[\Psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi \right] d\tau = \int \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi \right)^* \Psi + \Psi^* V(\vec{r}) \Psi \right] d\tau$$

Mehrteilchen-System:

2 Teilchen-System:

Unterschiede zum Einteilchensystem:

→ Ψ ist eine Funktion des Ortes von beiden Teilchen
→ $\hat{H}$ beinhaltet die Interaktion zwischen beiden Teilchen → Potential bleibt zeitinvariant

Hamiltonian:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_2^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

→ Wahrscheinlichkeit Teilchen 1 in $d^3\vec{r}_1$ & Teilchen 2 in $d^3\vec{r}_2$ zu finden:
 $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)|^2 d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2$

Separation:

→ Schwerpunkt: → Totale Masse:
 $\vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$ $M = m_1 + m_2$

→ relative Bewegung: $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

→ reduzierte Masse: $m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

Permutationssymmetrie:

→ Elektronen in QM sind nicht unterscheidbar
→ Lösung ist eine Linearkombination
→ wären sie unterscheidbar → Produkt

$$\Psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = C [\Psi_a(\vec{r}_1) \Psi_b(\vec{r}_2) \pm \Psi_b(\vec{r}_1) \Psi_a(\vec{r}_2)]$$

$C = 1/\sqrt{2} \Leftrightarrow \Psi_a \perp \Psi_b$; $C = 1/2 \Leftrightarrow \Psi_a = \Psi_b$ (Ψ_a & Ψ_b normalisiert)
 $\Psi_a = \Psi_b \Leftrightarrow$ nur Ψ_{+} ist eine physikalische Lösung

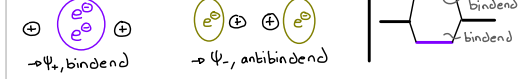
Permutationsoperator (exchange operator)

$$\hat{P} \Psi_{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{\pm}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

→ Eigenwerte von $\hat{P}$ sind ± 1 für die Eigenfunktionen $\Psi_{\pm}$
→ für 2 identische Teilchen ($m_1 = m_2$ & $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$) → $[\hat{P}, \hat{H}] = 0$
 $[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{P} \rangle = 0 \Leftrightarrow$ Symmetrie des System ist zeitinvariant

⚠ Permutationssymmetrie $\neq$ räumliche Symmetrie

Interpretation:



Axiom:

Die Permutationssymmetrie der gesamten Wellenfunktion für identische Bosonen/Fermionen ist

symmetrisch/antisymmetrisch für 2 beliebig Teilchen

→ gesamte Wellenfunktion: $\Psi_{\text{gesamt}} = \Psi(\vec{r}) \chi(s)$ a: räumlich b: Spin

Kombinationen von $\chi(s)$:

→ Triplet: $11, 10, 00$ → symmetrisch → $S = 1$
→ Singlet: $\frac{1}{\sqrt{2}}(10 - 01)$ → antisymmetrisch → $S = 0$
 $E(\text{Triplet}) < E(\text{Singlet})$

Pauli-Prinzip:

2 Fermionen können nicht den gleichen quantenmechanischen Zustand aufweisen → verschiedene Quantenzahlen
sonst würden sie nicht antisymmetrische Wellenfunktionen aufweisen → gilt nicht für Bosonen & ununterscheidbare Fermionen

Fermionen:



Atom:

Hamiltonian:

$$\hat{H} = \sum_{j=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_j} \right] + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

a: KE + Interaktion zwischen e^- und Nukleus
b: Repulsive coulombische Interaktion zwischen e^- & e^- → Faktor $1/2$ verhindert doppeltes zählen

Erster Ansatz:

→ vernachlässigen des Term b, da nicht analytisch lösbar → wasserstoffähnliches Atom

Elektronenkonfiguration:

Grundprinzip:

→ Orbitale werden mit aufsteigender Energie gefüllt
→ Multielektronenatome haben keine entarteten Unterschalen wegen screening-Effekten (Abschirmung der Kern-Ladung) & $e^- - e^-$ Abstossung

Madelung's Regel:

→ Ausnahmen:

1s	[Ar] 4s ¹ 3d ⁵	[Mo] [Kr] 5s ¹ 4d ⁵
2s 2p	[Cu] [Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	[Ag] [Kr] 5s ¹ 4d ¹⁰
3s 3p 3d	[Pd] [Kr] 4d ¹⁰	[Au] [Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰
4s 4p 4d 4f	[Pt] [Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ⁹	[Na] [Kr] 5s ¹ 4d ⁴
5s 5p 5d 5f	[Ru] [Kr] 5s ¹ 4d ⁷	[Rh] [Kr] 5s ¹ 4d ⁸
6s 6p 6d 6f		
7s 7p 7d 7f		

Reaktivität:

→ Reaktivität wird durch die # Valenzelektronen bestimmt
→ Inertgase haben vollbesetzte Schalen & sind reaktionsträge
→ Übergangsmetalle können Valenzelektronen in einer inneren Schale haben

Kombiniertes Drehmoment:

→ Gesamtes Drehmoment ist eine konservierte Grösse

Multi- e^- -Quantenzahlen:

L: totales Orbital-AM $M_L = \sum m_l$
S: totales Spin-AM $M_S = \sum m_s$
J: totales AM $M_J = M_L + M_S$

Additionsregeln:

→ volle (Unter-)Schalen leisten keinen Beitrag an L, S, J
 $J, L, S = \{ (j_1 + j_2), (j_1 + j_2 - 1), \dots, |j_1 - j_2| \}$

Term Symbol:

→ Notation von L: $0 \rightarrow S, 1 \rightarrow P, 2 \rightarrow D, 3 \rightarrow F$
Bsp: Term-Symbol von C: $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 2$ Valenz- $e^- \rightarrow \ell_1 = \ell_2 = 1$ & $s_1 = s_2 = 1/2 \rightarrow [L(2,1), S(1,1)]$

→ OAM & SAM interagieren → e^- Konfiguration ist nicht ausreichend
→ Permutationssymmetrie wird nicht berücksichtigt
→ unpassende Zustände müssen gestrichen werden
→ erfüllt Pauli-Prinzip nicht unbedingt

Hund'sche Regeln:

Bestimmen des stabilsten Zustandes: tiefste Energie
1) grösster S-Wert → 2) grösster L-Wert
→ 3) Unterschale $\leq$ halbvoll → kleinster J-Wert
Unterschale $>$ halbvoll → grösster J-Wert

Festkörper:

Freies Elektronen Modell:

→ Modellierung des Festkörpers als 3D ISW
→ Abstand zwischen 2 Energieniveaus ΔE :

$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x + n_y}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y + n_z}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z + n_x}{L_z} \right)^2 \right] = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L_x^2} (n_x + 1)$
→ numerische Analyse für eine grosse # $e^- = N_A$ & eine grosse Box mit $\ell = 1 \text{ cm} \rightarrow \Delta E = 10^{-6} \text{ eV} \ll k_B T_{\text{Raum}} \approx 25 \text{ meV}$
→ Zustände formen praktisch ein kontinuierliches Band

K-Raum:

k = Wellenvektor $k_i = \frac{n_i \pi}{L_i}$
Punkte repräsentieren eine spezifische Kombination von n_x, n_y, n_z und somit ein Energieniveau
→ Gitter ist periodisch
→ Energie: $E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
 $\frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = N_A \frac{1}{2} \frac{\pi^3}{V} = N_A \frac{1}{2} \frac{\pi^3}{L_x L_y L_z}$

a: Volumen des Kugelsegments $\hookrightarrow 1/2$ Spin
b: totale # e^- Zustände, $N = \# \text{ Atome}, q = \# \text{ Valenz-}e^-$
c: Volumen im k-Raum pro e^- Zustand

Fermi-Level: höchstes besetztes Energieniveau

$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N_A}{V} \right)^{1/3}$; $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N_A}{V} \right)^{2/3}$; $S(E) = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2}$
→ $S(E)$: # Zustände mit Energie $< E$ → m: e^- Masse

Zustandsdichte:

$D(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}$ # 1- e^- Niveaus pro Einheitsenergie
Zustandsdichte am Fermiiveau bestimmt die Leitfähigkeit

Block's Theorem:

$\Psi(x+a) = e^{ik_a} \Psi(x)$ $|\Psi(x+a)|^2 = |\Psi(x)|^2 \rightarrow |\Psi|^2$ ist periodisch
→ die Lösungen im Gitter unterscheiden sich nur in einem Phasenanteil, falls $V(x) = V(x+a)$ gilt (periodisch)

displacement operator:

$\hat{D}(x) = F(x+a)$ $[\hat{D}, \hat{H}] = 0$
→ Beweis: $\hat{D} \Psi(x) = \lambda \Psi(x) \rightarrow \Psi(x+a) = \lambda \Psi(x) \rightarrow \lambda = e^{ik_a}$

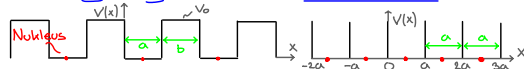
periodische Randbedingungen:

$K = \frac{2\pi j}{Na}$; $j = 0, \pm 1, \pm 2$ $\Psi(x) = e^{ikNa} \Psi(x) \rightarrow e^{ikNa} = 1$

Isolatoren, Halbleiter & Metalle:

- Freies Elektronenmodell funktioniert nicht für Isolatoren
- Isolatoren haben ein periodisches Potential

Kronig-Penney:



Dirac Comb:

Lösung für Dirac Comb:

$$V(x) = \alpha \sum_{j=0}^{N-1} [\delta(x-ja) + \delta(x+j a)]$$

Lösung für eine Zelle: $(0 < x < a)$ → TISE: $\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = E \psi$
→ $\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$ mit $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

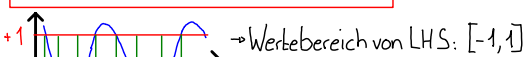
RB: Stetigkeitsbedingungen → vgl.: $\psi \rightarrow -a < x < 0$

Bloch: $\psi(x) = e^{-ika} [A \sin(k(x+a)) + B \cos(k(x+a))]$

stetig bei $x=0$: $B = e^{-ika} [A \sin(ka) + B \cos(ka)]$

$$\cos(ka) = \cos(ka) + \frac{m\alpha}{\hbar^2 k} \sin(ka)$$

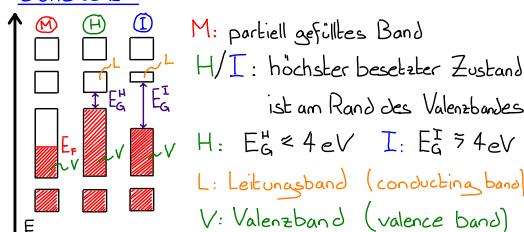
LHS RHS



→ Wertebereich von LHS: $[-1, 1]$
→ RHS weist aber Werte
→ erlaubte Lösungen ausserhalb von $[-1, 1]$ auf

→ Lösung weist Lücken auf → nur gewisse Bereiche von k & E sind erlaubt

Bandlücken:



Folgerung:

E -Feld → e^- bewegen sich → e^- nehmen kinetische E auf
→ Gesamtenergie der e^- erhöht sich → e^- brauchen um Strom zu leiten freie Energieniveaus über ihrem Eigenen

Leitfähigkeit von Halbleitern:

e^- müssen in das Leitungsband angeregt werden
→ sowohl e^- als auch Löcher (holes) tragen zur Leitung bei
→ optisch (Photon): $h\nu \gtrsim E_g$

thermisch (Arrhenius): $n_e = N_i \exp(-\frac{E_g}{k_B T})$

n_e = freie Elektronendichte; E_0 = Bindungsenergie
 N_i = effektive intrinsische Trägerdichte

Doping: → kleine Ionisierungsenergie

Fremdatom mit mehr e^- ↔ Donor ↔ n-doping

Fremdatom mit weniger e^- ↔ Akzeptor ↔ p-doping

$E_g \rightarrow E_D$, $N_i \rightarrow N_D$ = Fremdatomkonzentration

$k_B T \gg E_D \Leftrightarrow n_e = N_D$

↔ alle Donor- e^- im LB

↔ alle Donoren sind ionisiert

→ starke elektrische Felder

Näherungsverfahren:

Variationsmethode:

Ziel: obere Grenze für die Energie des Grundzustandes finden

Theorem: $E_{\text{ges}} \leq \langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle$

Beweis: Ψ_{trial} ist normalisiert

→ $\langle \Psi_{\text{trial}} | \hat{H} | \Psi_{\text{trial}} \rangle = \langle \sum c_n \Psi_n | \hat{H} | \sum c_n \Psi_n \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m \langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_m \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m E_n \delta_{nm} = \sum_n |c_n|^2 E_n$

Definition: $E_n \geq E_{\text{ges}} \Rightarrow \langle H \rangle = \sum E_n |c_n|^2 \geq E_{\text{ges}} \sum |c_n|^2 = E_{\text{ges}}$

Bemerkungen: Ψ_{trial} ist komplett & normalisiert

→ wir wissen nicht wie nahe wir zu E_{ges} herangekommen sind

→ Ψ_{trial} anhand von Erfahrung wählen & parametrisieren, um die optimale Lösung des Ansatzes zu finden

Störungstheorie:

→ bekanntes Problem wird mit einer Störung erweitert

→ neues Problem mit Störung: $\hat{H} \Psi_n = E_n \Psi_n$

→ bekanntes Problem ohne Störung: $\hat{H}^{(0)} \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} \rightarrow \hat{H}^{(1)} = \text{Störung}$$

Reihenentwicklung:

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad \Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots$$

→ Korrektur 1. Ordnung

→ Korrektur 2. Ordnung

Nicht-entartete Störungstheorie:

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_m^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} c_{nm} \Psi_m^{(0)}$$

$$c_{nm} = \frac{\langle \Psi_m^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

Entartete Störungstheorie:

→ modifizierte Formeln, da der Nenner sonst 0 wird

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} [W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{(W_{aa} - W_{bb})^2 + 4|W_{ab}|^2}]$$

$$W_{ij} = \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_j^{(0)} \rangle$$

→ "Perturbation splits the degeneracy"

$$E_{+}^{(1)} = W_{aa} = \langle \Psi_a^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_a^{(0)} \rangle \quad E_{-}^{(1)} = W_{bb} = \langle \Psi_b^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_b^{(0)} \rangle$$

Störungstheorie erzeugt exakte Lösungen ↔ $\hat{H} = C = \text{const}$

Symmetrie:

Erhaltungssätze:

Grösse $\hat{Q}(\hat{x}, \hat{p})$ ist erhalten

$$\Leftrightarrow \langle \hat{Q} \rangle \text{ ist zeitinvariant} \Leftrightarrow \frac{d\langle \hat{Q} \rangle}{dt} = 0 \Leftrightarrow [\hat{H}, \hat{Q}] = 0$$

↔ Wahrscheinlichkeit q_n zu messen ist zeitinvariant

Translation:

$$\hat{T}(a) = \exp[-\frac{ia}{\hbar} \hat{p}]$$

$$\hat{T}(s) \approx 1 - \frac{is}{\hbar} \hat{p}$$

$$\hat{T}(a) \Psi(x) = \Psi(x-a) \quad \hat{T} \text{ ist unitär: } \hat{T}^\dagger = \hat{T}^{-1} = \hat{T}(-a) = \hat{T}^\dagger(a)$$

$$\hat{x}' = (\hat{x} + a); \quad \hat{p}' = \hat{p}; \quad \hat{Q}'(\hat{x}', \hat{p}') = \hat{T}^\dagger \hat{Q}(\hat{x}, \hat{p}) \hat{T} = \hat{Q}(\hat{x}, \hat{p}) = \hat{Q}(\hat{x} + a, \hat{p})$$

System ist invariant bezüglich Translation ↔ System ist

$$\text{symmetrisch bzgl. Translation} \Leftrightarrow \hat{H}' = \hat{T}^\dagger \hat{H} \hat{T} = \hat{H} \Leftrightarrow [\hat{H}, \hat{T}] = 0$$

$$\Leftrightarrow V(x) = V(x+a) \Leftrightarrow \text{Impulserhaltung}$$

Diskrete Werte: displacement operator bei Bloch's Theorem

→ "Momentum is generator of translation" $\hookrightarrow a$ kann auch kontinuierlich sein

Parität:

Punktspiegelung am Ursprung

$$\hat{T} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r}); \quad \hat{p}' = -\hat{p}; \quad \hat{p}' = -\hat{p}; \quad \hat{Q}(\hat{r}, \hat{p}) = \hat{Q}(-\vec{r}, -\hat{p})$$

→ $\hat{T}$ ist hermitisch & unitär

System ist inversionssymmetrisch ↔ $\hat{H}$ ist invariant

$$\text{bezüglich Parität} \Leftrightarrow [\hat{H}, \hat{T}] = 0 \Leftrightarrow V(\vec{r}) = V(-\vec{r})$$

Parity (even/odd), z.B.: $(1SW, H0)$ bleibt erhalten → "Selection rules"

→ $\Psi_{\text{nem}}: (-1)^l \rightarrow s, d = \text{even}; p, f = \text{odd}$

Rotation:

$$\hat{R}_n(\varphi) = \exp[-\frac{i\varphi}{\hbar} \hat{L}_n]$$

$$\hat{R}_n(s) \approx 1 - \frac{is}{\hbar} \hat{L}_n$$

→ "angular momentum is generator of rotations"

$$\hat{H} \text{ ist invariant bzgl. Rotation} \Rightarrow \hat{V}(\vec{r}) = \hat{V}(\vec{r}') \Rightarrow [\hat{H}, \hat{R}_n] = 0$$

$$\Rightarrow [\hat{H}, \hat{L}_n] = 0 \Rightarrow \langle \hat{L}_n \rangle = 0 \quad (\text{"central potential"}) \quad \odot - V$$

→ Drehimpulserhaltung folgt aus der Invarianz bzgl. Rotation

→ Eigenzustände Ψ_{nem} für ein 0-V sind eindeutig bestimmt durch $\hat{H}, \hat{L}_n, \hat{L}^2$

Zusammenhang Entartung & Symmetrie:

$\hat{H}$ ist invariant bezüglich min. 2 Symmetrieparametern

$$\rightarrow [\hat{H}, \hat{Q}] = 0, [\hat{H}, \hat{Q}'] = 0, [\hat{Q}, \hat{Q}'] \neq 0$$

multiple nicht-kommutierende Symmetrieparametern bewirken

Energieentartung

→ Symmetrie ist eine Quelle für Entartung

→ nur ein Operator bewirkt keine Entartung, da es sich um den gleichen Zustand handelt

Matrix-Mechanik:

TISE lösen ↔ Eigenwertproblem lösen ↔ $\hat{H}$ diagonalisieren
↔ $\det[\hat{H} - E\mathbb{I}] = 0$ ↔ charakteristische Gleichung

Matrixelemente:

$$\hat{Q}_{ij} = \langle F_i | \hat{Q} | F_j \rangle \quad \rightarrow \text{Operatoren sind Matrizen in Dirac-Notation}$$

Diagonalisieren:

Eigenzustände von $\hat{Q}$ als Basis ↔ $\hat{Q}$ ist diagonal

↔ Eigenwerte q_n von $\hat{Q}$ sind auf der Diagonale

$$\langle \Psi_m | \hat{H} | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_m | E_n | \Psi_n \rangle = E_n \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle = E_n \delta_{mn}$$

TISE E_n ist skalar Orthogonalität

$$\hat{H}_{\text{diagonal}} = \hat{U} \hat{H}^{\text{nicht diagonal}} \hat{U}^\dagger \quad \hat{U} \text{ ist unitär}$$

Koordinatentransformation:

$$|\Psi_{\text{neu}}\rangle = \hat{U} |\Psi_{\text{alt}}\rangle; \quad \langle \Psi_{\text{neu}} | = \langle \Psi_{\text{alt}} | \hat{U}^\dagger; \quad \hat{A}_{\text{neu}} = \hat{U} \hat{A}_{\text{alt}} \hat{U}^\dagger$$

$$|\Psi_{\text{alt}}\rangle = \hat{U}^\dagger |\Psi_{\text{neu}}\rangle; \quad \langle \Psi_{\text{alt}} | = \langle \Psi_{\text{neu}} | \hat{U}; \quad \hat{A}_{\text{alt}} = \hat{U}^\dagger \hat{A}_{\text{neu}} \hat{U}$$

Nützlich:

Raising & Lowering Operatoren:

$$\hat{a}_\pm^\dagger \Psi_n = \hat{a}_\pm^\dagger \hat{a}_\pm \Psi_n = \hat{a}_\pm^\dagger (\sqrt{n+1}) \Psi_{n+1} = \sqrt{n+1} \sqrt{n+2} \Psi_{n+2}$$

$$\hat{a}_\pm^\dagger \Psi_n = \hat{a}_\pm^\dagger \hat{a}_\pm \Psi_n = \hat{a}_\pm^\dagger (\sqrt{n}) \Psi_{n-1} = \sqrt{n} \sqrt{n-1} \Psi_{n-2}$$

$$\hat{a}_\pm \hat{a}_\pm \Psi_n = \hat{a}_\pm (\sqrt{n}) \Psi_{n-1} = \sqrt{n} \sqrt{n} \Psi_n = n \Psi_n$$

$$\hat{a}_\pm \hat{a}_\pm \Psi_n = \hat{a}_\pm (\sqrt{n+1}) \Psi_{n+1} = \sqrt{n+1} \sqrt{n+1} \Psi_n = (n+1) \Psi_n$$

Unendlicher Potentialtopf in 3D:

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & \text{falls } x, y, z \in [0, a] \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

→ separierbare Lösungen: $\Psi(x, y, z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

$$\Psi(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{a} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{a} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{a} z\right)$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{a^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \langle H \rangle = (c_1 E_1)^2 + (c_2 E_2)^2 + \dots$$

Harmonischer Oszillator in 3D:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \hbar \omega_x (n_x + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_y (n_y + \frac{1}{2}) + \hbar \omega_z (n_z + \frac{1}{2}), \quad n_i \geq 0$$

$$\Psi_{n_x, n_y, n_z} = \Psi_{n_x}(x) \cdot \Psi_{n_y}(y) \cdot \Psi_{n_z}(z)$$

Kommutatorregeln:

$$\text{Produktregel: } [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \quad \text{Linearität: } [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}]$$

Jacobi-Identität:

$$[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$$

Eigenwertproblem:

$$\hat{A}x = \lambda x$$

→ Eigenwert:

$$\det(\hat{A} - \lambda \mathbb{I}) = 0$$

→ Eigenvektor:

$$(\hat{A} - \lambda \mathbb{I})x = 0$$

Reihenentwicklung:

$$f(x_0) = f'(x_0)(x-x_0) + \frac{1}{2} f''(x_0)(x-x_0)^2 + \frac{1}{3!} f'''(x_0)(x-x_0)^3 + \dots$$

Hermiteische Polynome:

$$H_0(x) = 1; H_1(x) = 2x; H_2(x) = 4x^2 - 2; H_3(x) = 8x^3 - 12x; H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$$

Aussagen:

→ Operatoren von klassischen dynamischen Grössen können als

Funktion von $\hat{x}$ & $\hat{p}$ geschrieben werden

→ Screening reduziert die Anziehung zum Kern &

führt zu höheren GS-Energien

→ Ableitung des Hamiltonian betrifft das differentielle Volumenelement nicht

→ Grundzustand im finiten Potentialtopf hat eine tiefere Energie

als im ISW, weil a sozusagen grösser ist

→ Wellenfunktion von nicht-interagierenden Bosonen: Produkt

Dirac Delta Funktion:

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & \text{falls } x = 0 \\ 0 & \text{falls } x \neq 0 \end{cases} \quad \int_{\mathbb{R}} \delta(x) dx = 1$$

$$f(x) \delta(x-a) = f(a) \delta(x-a)$$

$$\int_{\mathbb{R}} f(x) \delta(x-a) dx = \int_{\mathbb{R}} f(a) \delta(x-a) dx = f(a)$$

→ $\delta(x)$ erfüllt nicht L2-Integrierbarkeit → nicht hermitesch