

Zusammenfassung 16.6

Drehimpuls

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad , \quad [\hat{p}_i, \hat{x}_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{i,j} \quad , \quad \hat{\mathbf{L}}^+ = \hat{\mathbf{L}}$$

Kommutationsregeln

$$(1) \quad [\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \sum_{k=1}^3 \varepsilon^{i,j,k} \hat{L}_k$$

$$(2) \quad [\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_j] = 0$$

Def:

$$\begin{aligned} \hat{L}_+ &= \hat{L}_x + i\hat{L}_y \\ \hat{L}_- &= \hat{L}_x - i\hat{L}_y \end{aligned}$$

Eigenwertproblem. Sei: $|\psi\rangle$ mit $\hat{L}_z|\psi\rangle = \lambda|\psi\rangle$, $\hat{\mathbf{L}}^2|\psi\rangle = \beta|\psi\rangle$, und $\langle\psi|\psi\rangle = 1$

Möglich wegen (2) und es gilt: $\lambda \in \mathbb{R}$, $\beta \geq 0$

Aus Kommutationregeln folgt:

$$(3) \quad \hat{L}_z \hat{L}_{\pm} |\psi\rangle = (\lambda \pm \hbar) \hat{L}_{\pm} |\psi\rangle$$

$$(4) \quad \hat{\mathbf{L}}^2 \hat{L}_{\pm} |\psi\rangle = \beta \hat{L}_{\pm} |\psi\rangle$$

$$(5) \quad \text{Aus } \|\hat{L}_{\pm} |\psi\rangle\| > 0 \text{ folgt: } \beta \geq \lambda(\lambda \pm \hbar)$$

Mit ansatz: $\beta = \hbar^2 l(l+1)$, $l \geq 0$

$$\lambda = \hbar m$$

folgt aus (5) $|m| \leq l$

Konsequenzen. Sei l gegeben. Maximal (Minimal) Eigenwert von $\hat{L}_z$ ist $\hbar l$ ($-\hbar l$)

Sei:

$$\begin{aligned}\hat{L}_z |\psi_l\rangle &= \hbar l |\psi_l\rangle \\ \hat{L}_z |\psi_{-l}\rangle &= -\hbar l |\psi_{-l}\rangle\end{aligned}\quad \hat{\mathbf{L}}^2 |\psi_{\pm l}\rangle = \hbar l(l+1) |\psi_{\pm l}\rangle$$

Da $\hat{L}_z \hat{L}_+ |\psi_l\rangle = \hbar(l+1) \hat{L}_+ |\psi_l\rangle$ muss $\hat{L}_+ |\psi_l\rangle = 0$

Da $\hat{L}_z \hat{L}_- |\psi_{-l}\rangle = -\hbar(l+1) \hat{L}_- |\psi_{-l}\rangle$ muss $\hat{L}_- |\psi_{-l}\rangle = 0$

$$\begin{aligned}\hat{L}_z \hat{L}_- |\psi_l\rangle &= \hbar(l-1) \hat{L}_- |\psi_l\rangle & \hat{\mathbf{L}}^2 \hat{L}_- |\psi_l\rangle &= \hbar^2 l(l+1) \hat{L}_- |\psi_l\rangle \\ \hat{L}_z \hat{L}_-^2 |\psi_l\rangle &= \hbar(l-2) \hat{L}_-^2 |\psi_l\rangle & \hat{\mathbf{L}}^2 \hat{L}_-^2 |\psi_l\rangle &= \hbar^2 l(l+1) \hat{L}_-^2 |\psi_l\rangle \\ & \vdots & & \\ \hat{L}_z \hat{L}_-^n |\psi_l\rangle &= \hbar(l-n) \hat{L}_-^n |\psi_l\rangle & \hat{\mathbf{L}}^2 \hat{L}_-^n |\psi_l\rangle &= \hbar^2 l(l+1) \hat{L}_-^n |\psi_l\rangle\end{aligned}$$

Sei $-l+1 > l-n > -l \Rightarrow \hat{L}_- \hat{L}_-^n |\psi_l\rangle = 0$ so dass $\hat{L}_-^n |\psi_l\rangle \propto |\psi_{-l}\rangle$

$\Rightarrow l-n = -l \Rightarrow 2l = n, n \in \mathbb{N}$

$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$ Ganzzahlig

$l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \dots$ Halbzahlig.

Notation:

Eigenzustände von $\hat{\mathbf{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ werden wir durch $|l, m\rangle$ bezeichnen.

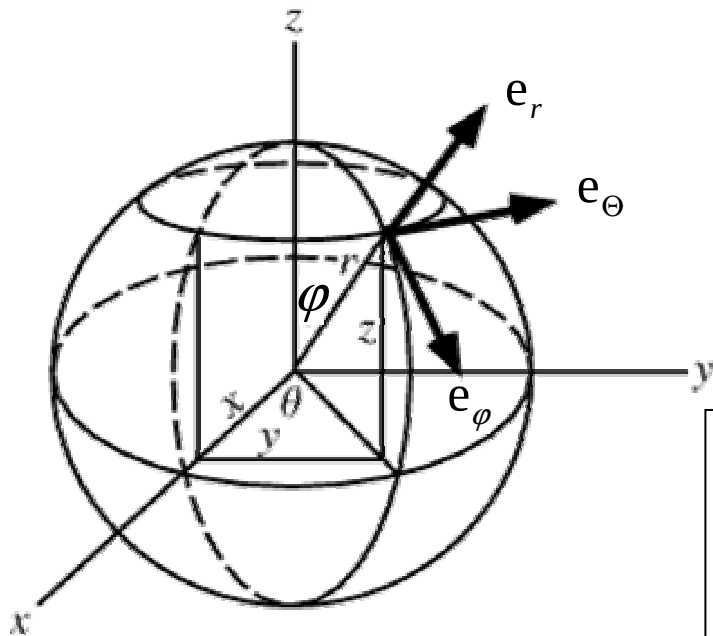
$$\hat{\mathbf{L}}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle, \quad \hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle$$

$$\langle l, m | l', m' \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'} \quad l = 0, 1, 2, 3 \dots, \quad l = 1/2, 3/2, 5/2 \dots \quad |m| \leq l$$

$$\hat{L}_+ |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} |l, m+1\rangle$$

$$\hat{L}_- |l, m\rangle = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} |l, m-1\rangle$$

Zusammenfassung 19.6 Ortsraum Darstellung von $|l,m\rangle$ und $\hat{\mathbf{L}}$



$$\mathbf{x} = r(\sin(\theta) \cos(\varphi), \sin(\theta) \sin(\varphi), \cos(\theta))$$

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\mathbf{e}_r = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial r} \bigg/ \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial r} \right|, \quad \mathbf{e}_\theta = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \theta} \bigg/ \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \theta} \right|, \quad \mathbf{e}_\varphi = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \varphi} \bigg/ \left| \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \varphi} \right|$$

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{X}} \times \hat{\mathbf{P}} = \frac{\hbar}{i} \mathbf{x} \times \nabla = \frac{\hbar}{i} \left[\mathbf{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \mathbf{e}_\theta \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

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

Gesucht:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m \rangle \quad \text{mit:}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \langle \theta, \varphi | l, m \rangle = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} (-1)^{(m+|m|)/2} e^{im\varphi} P_{l,|m|}(\cos(\theta))$$

Kugelflächenfunktionen

$$P_{l,|m|}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_{l,0}(x) \quad \text{Assoziiertem Legendre Polynome}$$

$$P_{l,0}(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \quad \text{Legendre Polynome}$$

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots \quad m = -l, -l+1, \dots, l$$

Eigenschaften:..

1) **Orthonormal**

$$\overbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\Theta \sin(\Theta)}^{=\int_S d\Omega} Y_{lm}^*(\Theta, \varphi) Y_{l'm'}(\Theta, \varphi) = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

2) **Vollständig**

$$\forall f : S \rightarrow \mathbb{C} \quad f(\Theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{l,m} Y_{l,m}(\Theta, \varphi) \quad \text{mit } a_{l,m} = \int_S d\Omega Y_{lm}^*(\Theta, \varphi) f(\Theta, \varphi)$$

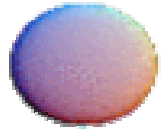
$$3) \quad Y_{l,-m}(\Theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,m}^*(\Theta, \varphi)$$

4) **Eigenfunktion der Parität Operator**

$$\overbrace{\text{Parität}}^{\hat{P}} Y_{l,m}(\Theta, \varphi) = Y_{l,m}(\pi - \Theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{l,m}(\Theta, \varphi)$$

Beispiele

$$|Y_0^0(\theta, \phi)|^2$$



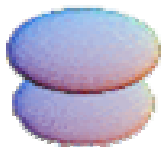
$l=0$: s-orbital (sharp)

$$Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

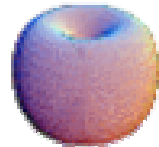
$$Y_{1,0} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos(\theta), \quad Y_{1,1} = -\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \sin(\theta) e^{i\varphi}$$

$$Y_{2,0} = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1), \quad Y_{2,1} = -\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{16\pi}} \sin(\theta) \cos(\theta) e^{i\varphi},$$

$$|Y_1^0(\theta, \phi)|^2$$



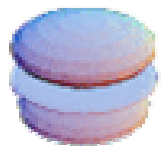
$$|Y_1^1(\theta, \phi)|^2$$



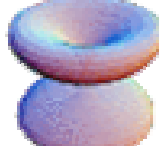
$l=1$: p-orbital (principle)

$$Y_{2,2} = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{32\pi}} \sin^2(\theta) e^{i2\varphi}$$

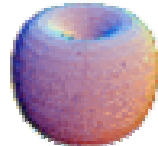
$$|Y_2^0(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_2^1(\theta, \phi)|^2$$

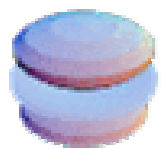


$$|Y_2^2(\theta, \phi)|^2$$

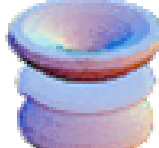


$l=2$: d-orbital (difuse)

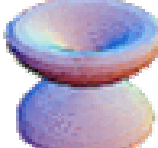
$$|Y_3^0(\theta, \phi)|^2$$



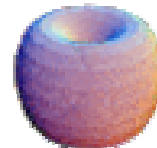
$$|Y_3^1(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^2(\theta, \phi)|^2$$



$$|Y_3^3(\theta, \phi)|^2$$



$l=3$: f-orbital (fundamental)

Zentral Potential, Gebundene Zustände.

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{X}}) \quad , \quad \text{mit} \quad V(\mathbf{x}) = V(|\mathbf{x}|)$$

Symmetrien: $\hat{H}(R\hat{\mathbf{P}}, R\hat{\mathbf{X}}) = \hat{H}(\hat{\mathbf{P}}, \hat{\mathbf{X}})$ mit $R \in SO(3)$

Konsequenz: $[\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}] = 0$ (siehe Übungsblatt 8). $\Rightarrow \hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z$ kommutieren miteinander. Stationäre Zustände können gleichzeitig Eigenzuständen von $\hat{\mathbf{L}}^2$ und $\hat{L}_z$ sein.

Im Kugelkoordinaten ist:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2} + V(\mathbf{x}) \quad , \quad \hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

Ansatz:

$$\psi(\mathbf{x}) = \frac{u(r)}{r} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

so dass:

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

Radiale Schr. Gl.

Gebundene Zustände.

Wellenfunktion ist Normierbar: 1) $|u(r)| < C / \sqrt{r} \quad r \rightarrow \infty$ 2) $|\psi(\mathbf{x})| < \infty \Rightarrow u(0) = 0$

Für, $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$ und $\lim_{r \rightarrow 0} \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ ist

$$\lim_{r \rightarrow 0} u(r) \propto \lim_{r \rightarrow 0} r^{l+1} \quad \text{und} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} u(r) \propto \lim_{r \rightarrow \infty} e^{-\kappa r}, \quad \kappa = \sqrt{2m|E|} / \hbar$$

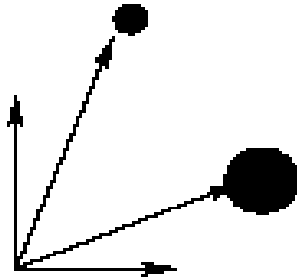
$E < 0$

κ : Inverse Länge Skala: $\rho = \kappa r$ ist dimensions- los und radiale Wellenfunktion lautet:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{V(\rho/\kappa)}{|E|} - 1 \right) u(\rho/\kappa) = 0$$

Wasserstoff Atom

$\mathbf{x}_e$, Ladung $-|e|$, Masse m_e



$\mathbf{x}_K$, Ladung $Z|e|$, Masse M_K

Im CM System ist (KI)

Relativer Impuls

Relativer Ort

Reduziert Masse.

$$H_{CM} = \frac{\mathbf{P}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|}, \quad \mathbf{P} = \frac{M_K \mathbf{P}_e - m_e \mathbf{P}_K}{M_K + m_e}, \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}_e - \mathbf{x}_K, \quad m = \frac{M_K m_e}{M_K + m_e}$$

QM (Korrespondenzprinzip) :

$$\hat{H}_{CM} = \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|}$$

Ansatz: $\psi(\mathbf{x}) = \frac{u(r)}{r} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

Radiale Schrödinger Gleichung:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_0}{\rho} - 1 \right) \tilde{u}(\rho) = 0$$

Ansatz: $\tilde{u}(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} \omega(\rho)$

$$\kappa = \sqrt{2m|E|} / \hbar, \quad \rho_0 = \frac{\kappa Z e^2}{|E|}, \quad \rho = \kappa r, \quad \tilde{u}(\rho) = u(\rho / \kappa)$$

Einsetzen ergibt:

$$\left(\rho \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{\partial}{\partial \rho} + (\rho_0 - 2l - 2) \right) \omega(\rho) = 0$$

$$\text{Ansatz: } \omega(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad \Rightarrow \quad a_{k+1} = a_k \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)}$$

=> Für $k \rightarrow \infty$ ist $a_{k+1}/a_k \cong 2/k$ so dass $a_k \cong 2^{k-1}/(k-1)!$ und $\omega(\rho) \cong e^{2\rho}, \rho \rightarrow \infty$

Damit ist $\tilde{u}(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} \omega(\rho) \cong e^{2\rho}, \rho \rightarrow \infty$ und die Wellenfunktion ist nicht Normierbar !

Lösung: $\exists N=k$ so dass $2(N+l+1) - \rho_0 = 0$

Damit ist die Reihe abgebrochen und die Normierbarkeit vorhanden.

$$\Rightarrow E_n = -\frac{m Z^2 e^4}{2 \hbar^2 n^2}, \quad n = N + l + 1$$

n: Hauptquantenzahl.

Bem.

1) Quantisierung der Energie kommt durch Normierungsbedingung der Wellenfunktion.

2) $N = n - l - 1 \geq 0$ Für gegebenes n ist $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$

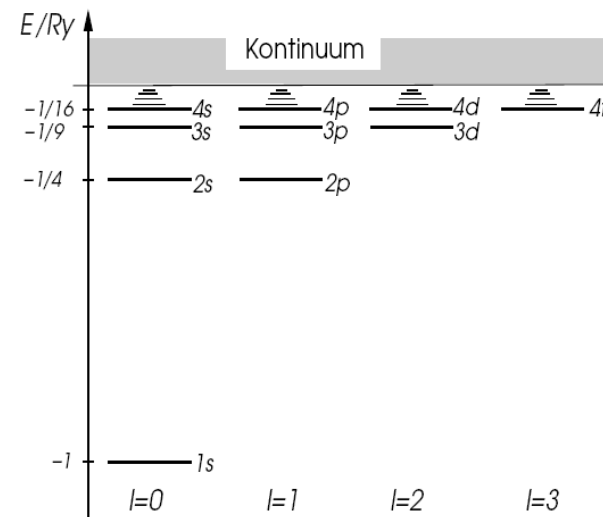
3) Entartung der Energieniveaus. $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$

4) Länge Skala: $\kappa_n^{-1} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m|E_n|}} = \frac{na}{Z}$, $a = \frac{\hbar^2}{me^2} \cong 0.5 \text{ Angstrom}$ a : Bohrsche Radius.

5)

$$E_n = -\frac{Z^2}{n^2} \frac{me^4}{2\hbar^2}, \quad \frac{me^4}{2\hbar^2} \approx Ry = 13.6 \text{ eV}$$

Optische Übergänge $\Delta l = \pm 1$

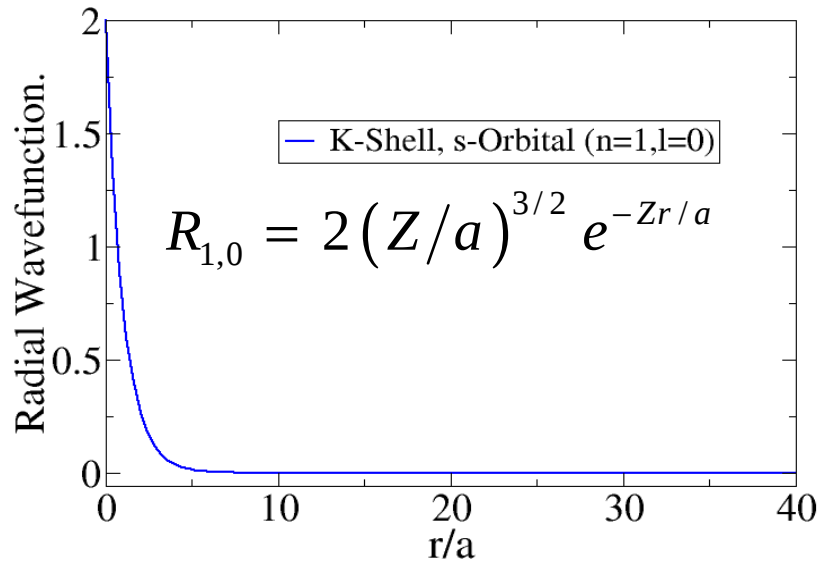


6) Gesamte Wellenfunktion ist:

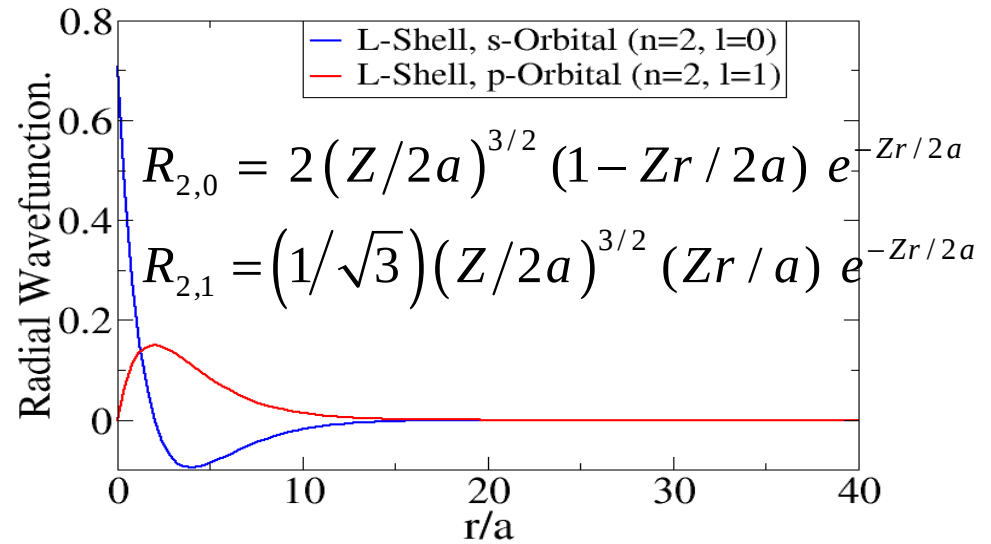
$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{x}) = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

Radiale Wellenfunktionen. $R_{n,l}(r)$

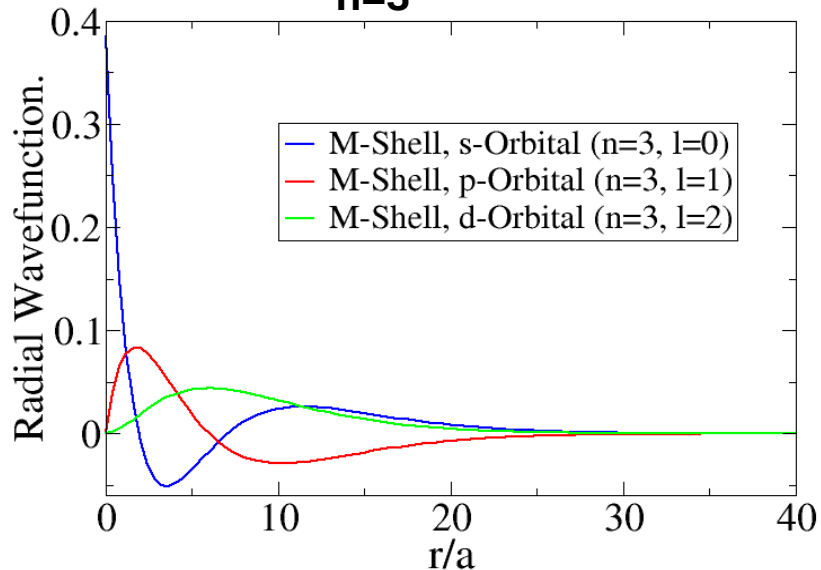
n=1



n=2



n=3

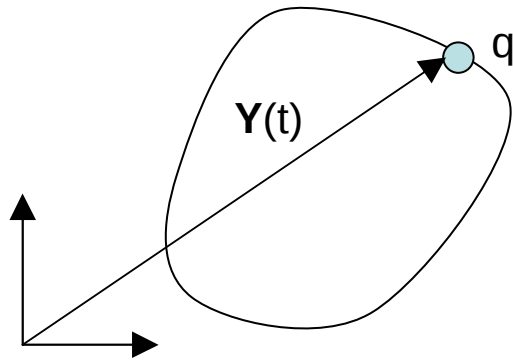


$$R_{3,0} = 2 \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2Z^2 r^2}{27a^2} \right) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{3,1} = \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} \left(1 - \frac{Zr}{6a} \right) e^{-Zr/3a}$$

$$R_{3,2} = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-Zr/3a}$$

Magnetisches Moment (Klassisch).



$$\mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = q \dot{\mathbf{Y}}(t) \delta^{(3)}(\mathbf{x} - \mathbf{Y}(t)), \quad \mathbf{m} = \frac{1}{2c} \int d^3\mathbf{x} \mathbf{x} \times \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \frac{q}{2mc} \mathbf{L}$$

$\mathbf{m}$: magnetisches Moment

Im Magnetfeld, $\mathbf{B}$ $\mathbf{F} = \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}) = -\nabla U, \quad U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$

QM: Teilchen im EM Feld.

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\hat{\mathbf{p}} - \frac{q}{c} \mathbf{A}(\hat{\mathbf{X}}) \right)^2 + q \phi(\hat{\mathbf{X}}), \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{x}) = (0, 0, B) \quad \Rightarrow \quad \mathbf{A}(\mathbf{x}) = -\frac{1}{2} \mathbf{x} \times \mathbf{B} \quad (\text{Coulomb Eichung})$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + q \phi(\mathbf{x}) - \frac{q}{2mc} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} + \frac{q^2}{8mc^2} B^2 (x^2 + y^2)$$

Für Wasserstoff Atom ist: $\langle \hat{L}_z \rangle \approx \hbar, \quad \langle x^2 + y^2 \rangle \approx a^2, \quad q = -e, \quad e > 0$

$$\frac{\text{Diamagnetisch}}{\text{Paramagnetisch}} \approx \frac{eB}{4c} \frac{a^2}{\hbar} \approx 10^{-10} B \quad (\text{in Gauss})$$

Diamagnetisches Term
Ist vernachlässigbar.

Zeeman Effekt. (Atom im Magnetfeld)

Unter Vernachlässigung des diamagnetischen Term können wir der Hamilton Operator des Wasserstoffs Atom schreiben als:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{x}|} + \frac{e}{2mc} B \hat{L}_z$$

Eigenzustände:

$$\psi_{n,l,m}(\mathbf{x}) = \frac{u_{n,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

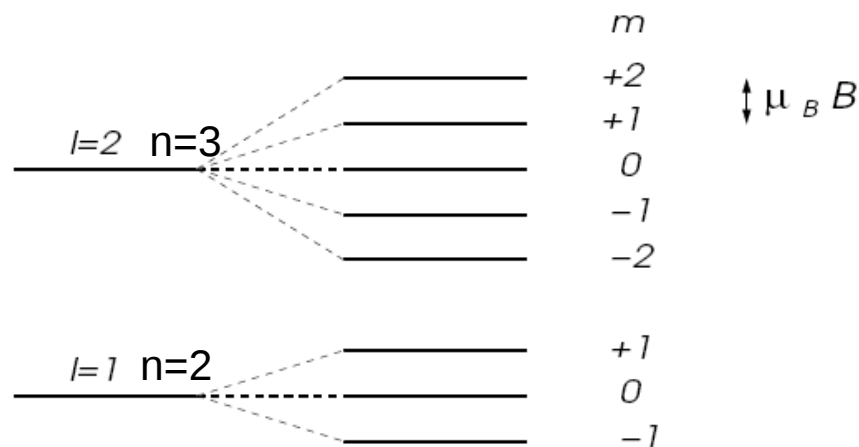
$$\text{Energie: } E_{n,m} = -Ry \frac{Z}{n^2} + \frac{eB}{2mc} \hbar m = -Ry \frac{Z}{n^2} + \mu_B B m, \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$$

μ_B : **Bohrsche Magneton.**

$$\mu_B = 9.274\,009\,49(80) \times 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1} \quad (\text{SI})$$

$$\mu_B = 9.274\,009\,49(80) \times 10^{-21} \text{ erg}\cdot\text{G}^{-1} \quad (\text{cgs})$$

=> Im Magnetfeld ist die Entartung teilweise aufgehoben.



Aufspaltung der Energieniveaus ist klein im Vergleich zur Ursprungliche Abstand.

$$\mu_B B \approx 4 Ry \times 10^{-10} B \quad (\text{In Gauss})$$

Die Änderung der Energie der Atomniveaus im Magnetfeld bedeutet dass, die Zustände ein magnetisches Moment besitzen.

$$\hat{\mathbf{M}} = - \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{B}} = - \frac{e}{2 m c} \hat{\mathbf{L}} = - \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{\mathbf{L}}$$