

○ **Aufgabe 6: Symmetrioperationen**

Wir betrachten ein 3d Übergangsmetallion in einem Molekül oder Kristall. Gemäß der Kristallfeldtheorie wird angenommen, dass die Effekte der umgebenden Atome (Liganden) auf die 3d Elektronen hauptsächlich durch die elektrostatische Wechselwirkung mit den Liganden zustande kommt. Diese Wechselwirkung bricht die sphärische Symmetrie des Hamiltonoperators, jedoch bleibt eine Menge an diskreten Symmetrioperationen aufgrund der Kristallsymmetrie, bzw. Molekülsymmetrie bestehen. Hierbei kann das auf die 3d Elektronen wirkende Potential in Kugelflächenfunktionen entwickelt werden

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (1)$$

Das Potential muss unter den übrigen Symmetrioperationen invariant sein, also

$$\hat{R}V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}), \quad (2)$$

wobei \hat{R} eine dieser Symmetrioperationen beschreibt.

- Nehmen Sie an, dass das Molekül eine vierzählige Drehachse besitzt, d.h. es ist invariant unter einer Rotation um 90° um die z -Achse. Wie sehen die dazugehörigen Rotationsoperatoren aus? Zeigen Sie, dass die diskrete Menge \mathcal{R} dieser Rotationsoperatoren eine Gruppe bilden.
- Geben Sie für das obige Molekül die nicht verschwindenden Terme der Reihenentwicklung an. *Hinweis: Betrachten Sie die Invarianz der Kugelflächenfunktionen unter Rotationen von 90° .*
- Zusätzlich sei das Molekül invariant unter einer Inversion des Raumes. Was sind in diesem Fall die relevanten Terme der Reihenentwicklung (bis $l = 4$)?
- Welche Effekte erwarten Sie qualitativ für die Energielevel des $3d^1$ Zustandes (ein Elektron in der d-Schale)?

○ **Aufgabe 7: Translationsoperator**

Gegeben sei der Translationsoperator in einer Dimension

$$\hat{T}(a) = \exp\left(\frac{-i\hat{p}a}{\hbar}\right) \quad (3)$$

mit dem Impulsoperator \hat{p} und einer reellen Konstanten a .

- Zeigen Sie, dass $\hat{T}(a)$ bei Anwendung auf eine Wellenfunktion folgende Wirkung hat

$$\hat{T}(a)\psi(x) = \psi(x - a). \quad (4)$$

Nutzen Sie dabei nicht das Vorgehen aus der Vorlesung, sondern gehen Sie über den Ortsraum durch eine Fouriertransformation in den Impulsraum über ($\hbar = 1$).

- Zeigen Sie, dass $\hat{T}(a)$ unitär ist. Wie lauten die Eigenwerte und Eigenvektoren von $\hat{T}(a)$?
- Zeigen Sie, dass der Translationsoperator mit dem Hamiltonoperator

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x), \quad (5)$$

wobei $V(x)$ ein periodisches Potential mit $V(x) = V(x - a)$ ist, kommutiert. Was folgt daraus für die Eigenfunktionen von H ? Zeigen Sie weiter, dass es ausreicht die Wellenfunktion auf einem Intervall der Länge a zu kennen.

○ **Aufgabe 8: Energiebänder im periodischen Potential**

Für die weitere Betrachtung des Problems ist das Blochsche Theorem sehr nützlich:

Wenn E der Energieeigenwert der Schrödingergleichung mit periodischem Potential ist (wie z.B. in Gl. (5)), dann existieren zwei linear unabhängige Lösungen $\phi_{\pm}(x)$ (Blochsche Funktionen) der Schrödingergleichung, die sich als

$$\phi_{\pm}(x) = \exp(\pm iKx)\phi_{K,\pm}(x) \quad (6)$$

darstellen lassen, wobei $\phi_{K,\pm}(x)$ rein periodische Funktionen sind, dh

$$\phi_{K,\pm}(x+a) = \phi_{K,\pm}(x) \quad (7)$$

und $K \in (-\pi/a, \pi/a]$.

Betrachten Sie die eindimensionale Schrödingergleichung mit dem periodischen Potential

$$V(x) = \frac{\hbar^2 v}{m} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na) \quad \text{mit } v > 0. \quad (8)$$

(a) Sei $E > 0$. Zeigen Sie, dass sich eine Blochsche Funktion $\phi_+(x)$ durch

$$\phi_+(x) = A_n e^{ikx} + \bar{A}_n e^{-ikx} \quad x \in [na, (n+1)a], n \in \mathbb{Z}, A_n, \bar{A}_n \in \mathbb{C} \quad (9)$$

mit $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ darstellen lässt und die Konstanten den Beziehungen

$$A_n = e^{i(K-k)na} A_0 \quad (10)$$

$$\bar{A}_n = e^{i(K+k)na} \bar{A}_0 \quad (11)$$

gehörchen. Zeigen Sie weiterhin, dass $\phi_+(x)$ genau dann nichttrivial ist, wenn die Bedingung

$$\cos Ka = f(E) \quad \text{mit } f(E) = \cos ka + \frac{v}{k} \sin ka \quad (12)$$

erfüllt ist.

Hinweis: Stetigkeitsbedingungen der Wellenfunktionen betrachten!

(b) Sind alle Energien $E > 0$ Eigenwerte des Hamiltonoperators oder kommt es zum Auftreten sogenannter Energiebänder, d.h. zum Auftreten von abwechselnd erlaubten und verbotenen Energiebereichen? Begründen Sie Ihre Antwort.

Hinweis: Beachten Sie, dass $f(E)$ eine stetige Funktion von E ist und betrachten Sie die Funktion $f(E)$ z.B. für $k = \varepsilon/a$ und $k = (\pi + \varepsilon)/a$ bei sehr kleinem ε .

(c) Sei insbesondere $va = 2\pi$. Tragen Sie $f(E)$ über der Energie E und E über dem reduzierten Wellenvektor K auf. (E in Einheiten von $\hbar^2\pi^2/2ma^2$). Wodurch sind die erlaubten Energiebereiche gekennzeichnet? Werden sie schmaler, breiter oder bleiben sie gleich groß?