

**Vorlesungsmitschrift der Vorlesung
Quantenmechanik I gelesen von Prof. Dr.
R. Rückl im SS2005 an der Bayrischen
Julius-Maximilians-Universität in Würzburg**

Andreas Messer

18. Oktober 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Grenzen der klassischen Physik	5
1.1	Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen	6
1.2	Welleneigenschaften von Teilchen	8
1.3	Quantennatur physikalischer Größen	9
2	Wellen und Wellenpakete	12
2.1	Allgemeines	13
2.2	Wellenpakete	14
2.3	Zeitliche Evolution von Wellenpaketen	15
2.4	Schrödingersche Wellengleichung	17
2.5	Unschärfebeziehung	18
3	Schrödingergleichung und quantenmechanische Operatoren	19
3.1	Freies Teilchen in einer Raumdimension	20
3.2	Verallgemeinerung	21
3.3	Orts und Impulsoperator	22
3.4	Orts- und Impulsraum - Darstellung	24
3.5	Hermitesche Operatoren und Observable	26
3.6	Korrespondenzprinzip	26
3.7	Postulate der Quantenmechanik	27
4	Eigenwertproblem	28
4.1	Stationäre Zustände	29
4.2	Beispiel: Teilchen im eindimensionalen Potentialkasten	30
4.3	Anschlussbedingungen	33
4.4	Impuls- und Ortseigenfunktion	35
4.5	Freies Teilchen als Eigenwertproblem $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$	37
5	Charakteristische Potentiale und Quantenmechanische Effekte	41
5.1	Potentialgraben	42
5.2	Potentialwall \rightarrow Übung	47
5.3	Potentialspitzen $V(x) \sim \delta(x)$	47
5.4	Allgemeine Diskussion	49

6	Zustandsräume und Operatoren	50
6.1	Hilbertraum \mathcal{H}	51
6.2	Lineare Operatoren	52
6.3	Unschärferelation	53
6.4	Ehrenfest-Theorem	54
6.5	Symmetrietransformationen	56
6.6	Vollständiger Satz von Observablen	58
6.6.1	Eigenfunktionen und Eigenwerte	58
6.6.2	Vertauschbarkeit und simultane Eigenfunktionen	59
6.7	Paritätsoperator	60
7	Operatormethoden	62
7.1	Harmonischer Oszillator	63
7.2	Drehimpuls und Spin	68
7.3	Bahndrehimpuls in Ortsraumdarstellung	71
8	Allgemeiner Formalismus	74
8.1	Matrixdarstellung	75
8.1.1	Spin	75
8.1.2	Matrizendarstellung des harmonischen Oszillators	77
8.1.3	Allgemeine Eigenschaften von Matrixdarstellungen	78
8.2	Dirac-Notation	79
8.3	Schrödinger-, Heisenberg- und Dirac-Bild	81
9	Wasserstoffartige Atome	84
9.1	Schwerpunktsbewegung	85
9.2	Kugelsymmetrie und Variablenseparation	85
9.3	Radiale Eigenwertgleichung ($R_{nl} = R$)	86
10	Vielteilchensysteme	91
10.1	Addition von Spin und Drehimpuls	92
10.1.1	Allgemeiner Formalismus	92
10.1.2	Addition von Spin $\frac{1}{2}$	92
10.1.3	Addition von Bahndrehimpuls und Spin	94
10.1.4	Allgemeiner Fall	95
10.2	Ununterscheidbare Teilchen	95
10.3	Pauli-Prinzip	96
10.4	Ideales Fermigas	97
10.5	Atomaufbau und Hundsche Regeln	99
11	Näherungsmethoden	100
11.1	Zeitunabhängige Störungstheorie	101
11.1.1	Nichtentartetes Energiespektrum von \hat{H}_0	101
11.1.2	Entartetes Spektrum	103

11.1.3	Anwendungen (<i>Nolting Kap 39/40</i>)	103
11.2	Zeitabhängige Störungstheorie	105
11.2.1	Übergänge der 1.Ordnung	105
11.2.2	Übergänge im kontinuierlichem Spektrum (Fermi's Goldene Regel)	106

1 Grenzen der klassischen Physik

Ab etwa 1900 wurden einige Experimente durchgeführt, die nicht mehr mit der klassischen Physik erklärbar waren. Diese waren insbesondere:

- Hohlraumstrahlung
- Atomspektren
- Photoelektrischer Effekt
- Rutherford Streuung
- Frank Hertz - Experiment
- Stern - Gerlach - Experiment
- Elektronenbeugung
- Compton - Streuung

Diese Phänomene führten zum Welle-Teilchen Dualismus und zur Quantelung Physikalischer Größen.

1.1 Teilcheneigenschaften elektromagnetischer Wellen

(a) *Lichtelektrischer Effekt (Hertz 1887)*

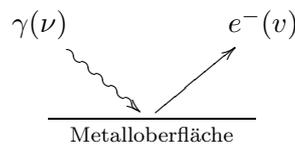


Abbildung 1.1: Lichtelektrischer Effekt

Bei diesem Experiment treffen Photonen auf eine Metalloberfläche und lösen dort Elektronen aus. Dabei hat man folgende Ergebnisse erhalten:

- (1) e^- -Emission wenn $\nu > \nu_0$
- (2) e^- -Anzahl \sim Lichtintensität
- (3) v_{e^-} unabhängig von der Lichtintensität

Sowohl (1) als auch (3) lassen sich mit klassischen Ansätzen nicht erklären. Die Lösung hatte *Albert Einstein* im Jahre 1905: er stellte die Hypothese von Lichtquanten

mit der Energie $E = h \cdot \nu$ auf. Damit konnte der lichtelektrische Effekt als ein inelastischer Streuprozess von einem Photon an einem Elektron erklärt werden. Dabei gilt

Energieerhaltung	E_γ	$=$	$E_{e^-, \text{kin}} + W_0 + E_{e^-, \text{Verlust}}$
Bremspotential	eU_0	$=$	$E_{e^-, \text{kin}}^{\text{max}}$ für $E_{e^-, \text{Verlust}} \approx 0$
Frequenzschwelle	$h\nu_0$	$=$	W_0
\Rightarrow	$E_{e^-, \text{kin}}$	$=$	$h\nu - W_0$

Durch Umformen erhält man die

$$U_0 = \frac{h}{e} (\nu - \nu_0) \quad \text{Einsteingleichung}$$

(b) *Compton Effekt (1923)*

Beim Comptoneffekt treffen hochenergetische Photonen (meist Röntgenstrahlung) auf eine Metalfolie und werden gestreut. Bei den Messungen ergab sich, dass die Dif-

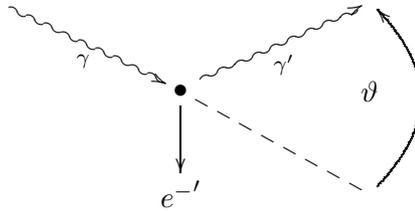


Abbildung 1.2: Compton Effekt

ferenz der Wellenlängen des einfallend und gestreuten Photons nur vom Streuwinkel ϑ abhängt nicht jedoch von der Wellenlänge des Photons. Um diesen Effekt zu erklären muss dem Photon ein Impuls

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \vec{k}, \quad \left(|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{c} \right)$$

zugeordnet werden. Dann kann man den Vorgang als einen elastischen Streuprozess betrachten. Hierfür gilt

Energieerhaltung	$E_\gamma + E_{e^-} = E_{\gamma'} + E_{e'^-}$
Impulserhaltung	$\vec{p}_\gamma = \vec{p}_{\gamma'} + \vec{p}_{e'^-}$

Nach kurzer (relativistischer!) Rechnung erhält man

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{m_{0,e}c} \sin^2 \left(\frac{\vartheta}{2} \right)$$

und für die Comptonwellen-Länge

$$\lambda_c/2\pi = \frac{\hbar}{m_{0,e}c} \approx 3.9 \cdot 10^{-13} \text{ m}$$

Durch dieses Experiment können außerdem Aussagen über Photonen gemacht werden. Es gilt

$$E_\gamma = h\nu = h \underbrace{\frac{2\pi\nu}{c}}_k \cdot \frac{c}{2\pi} = pc$$

für die Photonenenergie. Nimmt man nun noch die relativistische Energie-Impuls-Beziehung

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + p^2 c^2}$$

zur Hand, sieht man sofort, dass die Ruhemasse $m_{0,\gamma}$ eines Photons gleich Null sein muss. Durch diese Beziehung kann die Größe

$$\beta = \frac{pc}{E}$$

definiert werden. Diese Größe nähert sich mit zunehmendem Impuls eines relativistischen Teilchens der Eins, erreicht diese jedoch niemals. (außer wenn die Ruhemasse gleich Null ist). Mit Hilfe dieser Größe kann die Geschwindigkeit des relativistischen Teilchens berechnet werden:

$$v = \beta \cdot c$$

Die Geschwindigkeit ist also i.a. kleiner als die Lichtgeschwindigkeit. Für die Photongeschwindigkeit gilt jedoch

$$v_\gamma = \beta \cdot c = \frac{pc}{E} c = c$$

1.2 Welleneigenschaften von Teilchen

De Broglie vermutete 1923 fest, dass die Beziehungen $E = h\nu$ und $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ allgemein gültig sind. D.h. dass auch Teilchenstrahlen Beugungs- und Interferenzerscheinungen zeigen sollten. Für die Frequenz und die Wellenlänge eines Teilchens erhält man

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

Damit lässt sich die Phasengeschwindigkeit des Teilchens

$$v_c = \nu\lambda = \frac{E}{p} = \frac{c}{\beta} \geq c$$

berechnen. Diese ist größer als die Lichtgeschwindigkeit. Dies ist aber kein Widerspruch, da die Phasengeschwindigkeit nicht die Teilchengeschwindigkeit ist.

(a) Doppelspalt - Diffraction

Lenkt man einen Elektronenstrahl auf einen Doppelspalt, so erwartet man nach klassischer Vorstellung, dass auf einem dahinter angebrachten Schirm zwei relativ scharfe Leuchtpunkte auftreten. Bei richtiger Parameterwahl erhält man jedoch ein

von der Optik bekanntes Interferenzmuster. Dabei gilt wie in der Optik für den Phasenunterschied der beiden Teilchenstrahlen

$$\Delta\Theta = 2\pi \frac{d \sin \vartheta}{\lambda}$$

Durch auswerten der Maxima auf dem Schirm kann man den Impuls der Elektronen bestimmen

$$p = \frac{nh}{d \sin \vartheta} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

(b) *Davison / Germer (1927)*

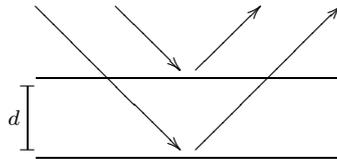


Abbildung 1.3: Streuexperiment von Davison und Germer

Davison und Germer bestätigten als erste die Wellennatur von Elektronen indem sie Elektronen an einer Kristalloberfläche streuten. Dabei ergaben sich typische Interferenzmuster.

1.3 Quantennatur physikalischer Größen

(a) *Atomlinienspektrum (Balmer, Ritz, Rydberg ~1900)*

Untersuchung der von Atomen emittierten Photonen.

- Frequenz eines emittierten Photons ist

$$\nu_{m,n} = R_c \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad m < n \in \mathbb{N}$$

- Kombinationsprinzip der Frequenzen

$$\nu_{l,m} + \nu_{m,n} = \nu_{l,n}$$

Aus diese Entdeckungen folgt, daß die atomaren Energiezustände diskret sein müssen.

Geiger, Marsden, Rutherford (1908-1911) streuten α -Teilchen an Atomen. Dabei stellte sic heraus das der größte Teil der Atommasse in einem sehr kleinen Kern

konzentriert ist und die Elektronen in einer Wolke um den Kern verteilt sind.

$$\begin{aligned}\text{kompakter Kern} &\approx 10^{-18} \text{ cm} \\ \text{Elektronenhülle} &\approx 10^{-8} \text{ cm}\end{aligned}$$

Die diskreten Energieniveaus der Elektronen waren jedoch ein Widerspruch zur klassischen Physik. Ein weiteres Problem war, dass die Elektronen beim Bewegen um den Kern Energie verlieren und somit in den Kern stürzen würden. Dieser Probleme wurde durch die Bohrschen Postulate ‘gelöst’:

- (1) *Quantisierungsbedingung an den Drehimpuls*: Für Elektronen auf einer Kreisbahn im Atom (Geschwindigkeit v , Radius r) gilt

$$L = p \cdot r = m_{0,e}vr \stackrel{!}{=} n\hbar$$

- (2) *Spezielle Bahnen sind stationär*. Dabei gilt $E_{\text{kin},e^-} = E_n$. (e^- bewegen sich strahlungsfrei)
- (3) Bei *Übergängen zwischen zwei stationären Bahnen* wird Licht mit der Photonenenergie $h\nu = |E_n - E_m|$ emittiert.

- (b) *Frank-Hertz-Versuch (1914)*

Bei diesem Versuch wurden Elektronen in einer mit Quecksilber gefüllten Glasröhre durch ein elektrisches Feld beschleunigt. Es stellte sich dabei heraus, dass bei bestimmten Feldenergien ($eU = nE_0$) der Elektronenstrom fast Null wurde. Bei diesen Energien konnten die Quecksilberatome die kinetische Energie der Elektronen aufnehmen. Die Elektronen konnten also nur diskrete Energiemengen an die Atome abgeben.

- (c) *Stern-Gerlach-Versuch (1921)*

Ein Strahl von Atomen mit einem magnetischen Moment wurde durch ein homogenes Magnetfeld geleitet. Der Strahl spaltete sich in zwei Strahlen auf, welches nur durch eine Quantelung des Magnetischen Moments der Atome erklärbar ist.

- (d) *Hohlraumstrahlung Planck (1900)*

Die Hohlraumstrahlung ist die Strahlung, die von einem schwarzen Körper (beste Näherung ist ein hohler Körper mit kleinem Loch) ausgeht. Die Strahlungsenergie ist von der Temperatur T des Körpers abhängig. Die Energiedichte

$$u(\nu, T) = n(\nu) \cdot E(\nu, T)$$

im Hohlraum ist abhängig von

- (a) der Anzahl der Schwingungsmoden pro Volumen und Frequenz n und
(b) der mittleren Energie E pro Schwingungsmode.

(1)

$$\begin{aligned}n(\nu) &= \frac{dN(\nu)}{d\nu} \\&= \frac{d}{d\nu} \left(\underbrace{2}_{\text{Pol.-freiheitsgrade}} \cdot \underbrace{\frac{4\pi}{3} \left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^3}_{\nu_{\max}=4\pi k^3/3} / \underbrace{\left(\frac{2\pi}{c}\right)^3}_{\text{Einheitszelle}} \right) / \underbrace{L^3}_{\text{Volumen}} \\&= \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\end{aligned}$$

(2) *klassisch: Energie kontinuierlich*

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} dE E \underbrace{P(E)}_{\text{Boltzmann Vert.}} = \int_{-\infty}^{\infty} dE E \frac{e^{-\frac{E}{kT}}}{kT}$$

führt zum Rayleigh-Jeans-Gesetz

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

welches die experimentellen Ergebnisse nicht korrekt beschreibt.

(3) *Quantenhypothese: $E_n = nh\nu$*

Mit

$$\bar{E} = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \underbrace{\tilde{P}(E_n)}_{e^{-\frac{E_n}{kT}}} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

erhält man das *Plancksche Strahlungsgesetz*

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)}$$

2 Wellen und Wellenpakete

2.1 Allgemeines

Die Wellengleichung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} f = 0$$

mit der Phasengeschwindigkeit v ist eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$f(x, t) = f(x \pm vt) \quad \begin{cases} + \text{ linkslaufend/rückwärts} \\ - \text{ rechtslaufend/vorwärts} \end{cases}$$

Nach dem Superpositionsprinzip ist die Summe von Lösungen der Wellengleichung wiederum eine Lösung:

$$\sum_i c_i f_i(x, t) \text{ ist auch Lösung}$$

Deshalb gibt es Phänomene wie z.B. stehende Wellen, Interferenz, Beugung und Wellenpakete.

Eine Ebene harmonische Welle wird durch die Gleichung

$$f(x, t) = f_0 e^{i(kx \pm \omega t)}$$

mit

$$\begin{aligned} \text{Wellenzahl} & \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \\ \text{Kreisfrequenz} & \quad \omega = 2\pi\nu \\ \text{Phasengeschwindigkeit} & \quad v_p = \frac{\omega}{k} \\ \text{Gruppengeschwindigkeit} & \quad v_g = \frac{d\omega}{dk} \end{aligned}$$

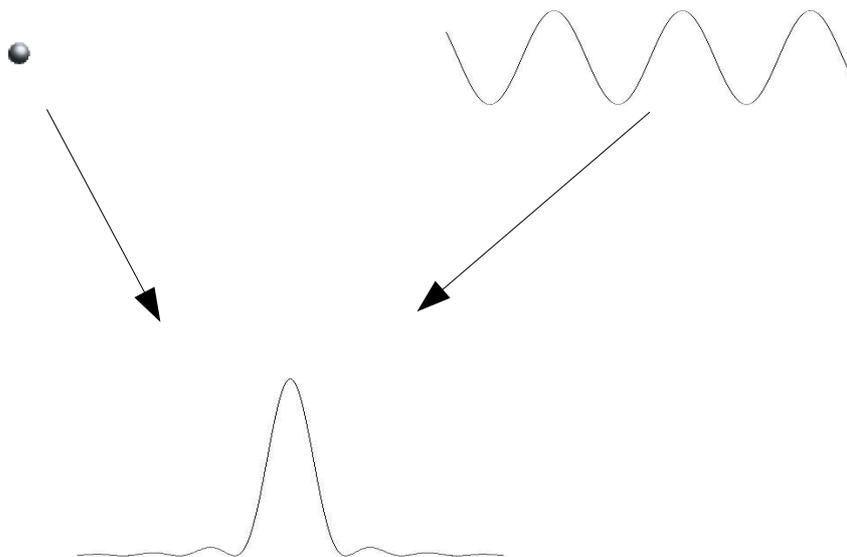
Mit Hilfe der *de Broglie* - Beziehungen $E = \hbar\omega$ und $p = \hbar k$ erhält man für die Gruppengeschwindigkeit eines Teilchens

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \begin{cases} \frac{pc^2}{E} & \text{relativistisch} \\ \frac{p}{m} & \text{nicht rel.} \end{cases} .$$

Die Gruppengeschwindigkeit einer Materiewelle entspricht also der Teilchengeschwindigkeit.

lokalisiert

nicht lokalisiert



2.2 Wellenpakete

Wellenpakete werden durch eine Fouriertransformation

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{ikx}$$

einer Wellenzahlverteilung

$$g(k) = e^{-\alpha(k-k_0)^2}$$

mit der Breite

$$\Delta k = \frac{2}{\sqrt{2\alpha}} \left(\left| g\left(k \pm \frac{1}{2}\Delta h\right) \right|^2 = |g(k_0)|/e \right)$$

beschrieben. Durch Integrieren erhält man

$$\begin{aligned} f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-\alpha(k-k_0)^2} e^{ikx} \quad k - k_0 = k', dk = dk' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk' e^{-\alpha k'^2} e^{ik'x} e^{ik_0x} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk' e^{-\alpha(k' - \frac{ix}{2\alpha})^2} e^{-\frac{x^2}{4\alpha}} e^{ik_0x} \quad k' - \frac{ix}{2\alpha} = k'', dk' = dk'' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk'' e^{-\alpha k''^2} e^{-\frac{x^2}{4\alpha}} e^{ik_0x} \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{x^2}{4\alpha}} e^{ik_0x} \end{aligned}$$

mit der Breite

$$\Delta x = 2\sqrt{2\alpha}$$

Das Produkt aus Δk und Δx ergibt die 'Unschärferelation'

$$\Delta k \cdot \Delta x = 4$$

2.3 Zeitliche Evolution von Wellenpaketen

$$f(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{i(kx - \omega t)} = \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{ik \left(x - \underbrace{\frac{\omega}{k}}_{v_p} t \right)}$$

(a) v_p unabhängig von k (unveränderliche relative Phasen)

- Lichtwelle mit $v = c$, $\frac{dv}{dk} = 0$

$$f(x, t) = f(x - ct)$$

z.B

$$g(k) = e^{-\alpha(k-k_0)^2} \Rightarrow f(x, t) = f(x - ct) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{(x-ct)^2}{4\alpha}} e^{ik_0(x-ct)}$$

- Propagation des WP mit Gruppengeschwindigkeit v_g

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d(v_p k)}{dk} = \underbrace{v_p}_c + k \underbrace{\frac{dv_p}{dk}}_0 = c$$

- keine Dispersion (d.h. Änderung der Form des WP, siehe Abb. 2.1)

(b) v Funktion von k (veränderliche relative Phasen)

- Materiewellen (de Broglie - Beziehungen). Für den nicht relativistischen Fall gilt

$$E = \hbar\omega, p = \hbar k \Rightarrow \omega = \frac{E}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

Somit folgt für die Geschwindigkeiten

$$\begin{aligned} v_p &= \frac{\omega}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \\ v_g &= \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} \end{aligned}$$

und für das Wellenpaket

$$f(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} \quad \text{mit } g(k) = e^{-\alpha(k-k_0)^2}$$

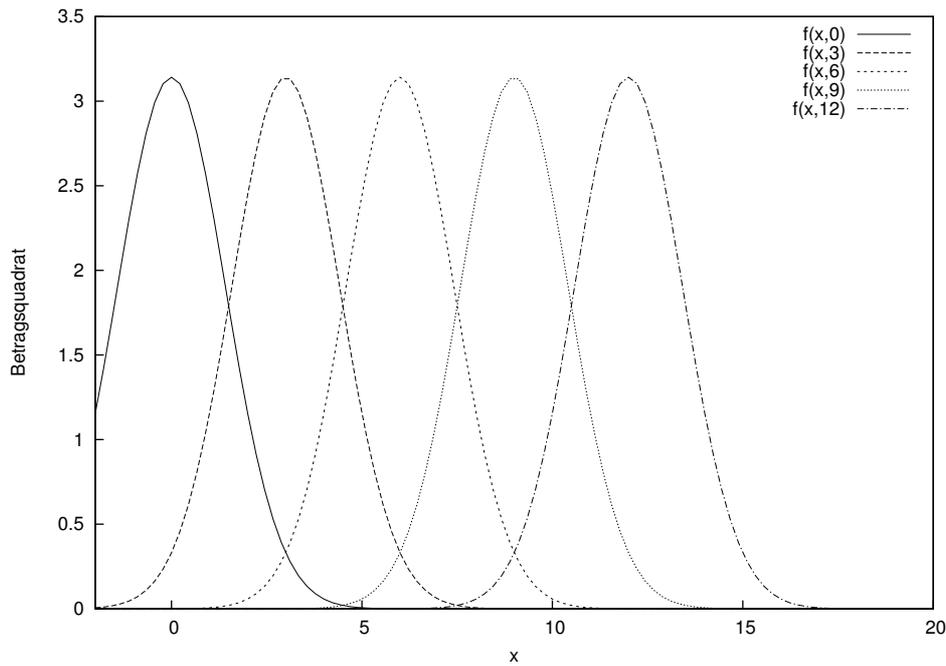


Abbildung 2.1: Wellenpaket bei $v = \text{const}$, t in Einheiten von x/v_p

Zunächst wird ω in eine Taylorreihe entwickelt:

$$\begin{aligned} \omega(k) &= \underbrace{\omega(k_0)}_{\frac{\hbar k_0^2}{2m}} + (k - k_0) \underbrace{\frac{d\omega}{dk} \Big|_{k_0}}_{\frac{\hbar}{m}} + \frac{1}{2} (k - k_0)^2 \underbrace{\frac{d^2\omega}{dk^2} \Big|_{k_0}}_{\frac{\hbar}{m}} + \underbrace{\dots}_0 \\ &= \omega_0 + v_g (k - k_0) + \beta (k - k_0)^2 \end{aligned}$$

Somit ist mit $k' = k - k_0$

$$\begin{aligned} f(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk' e^{-\alpha k'^2} e^{i(k'+k_0)x} e^{-i(\omega_0 + v_g k' + \beta k'^2)t} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk' e^{-(\alpha + i\beta t)k'^2 + i(x - v_g t)k'} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk' e^{-(\alpha + i\beta t) \left(k' - \frac{i(x - v_g t)}{2(\alpha + i\beta t)} \right)^2} e^{-\frac{(x - v_g t)^2}{4(\alpha + i\beta t)}} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk'' e^{-(\alpha + i\beta t)k''^2} e^{-\frac{(x - v_g t)^2}{4(\alpha + i\beta t)}} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{\alpha + i\beta t}} e^{-\frac{(x - v_g t)^2}{4(\alpha + i\beta t)}} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \end{aligned}$$

und das Betragsquadrat

$$\begin{aligned}
 |f(x, t)|^2 &= f(x, t) \cdot f^*(x, t) \\
 &= \frac{\pi}{\alpha \varepsilon(t)} e^{-\frac{(x - v_{g,0}t)^2}{2\alpha \varepsilon^2(t)}} \quad \varepsilon(t) = \sqrt{1 + \frac{\beta^2}{\alpha^2} t^2}
 \end{aligned}$$

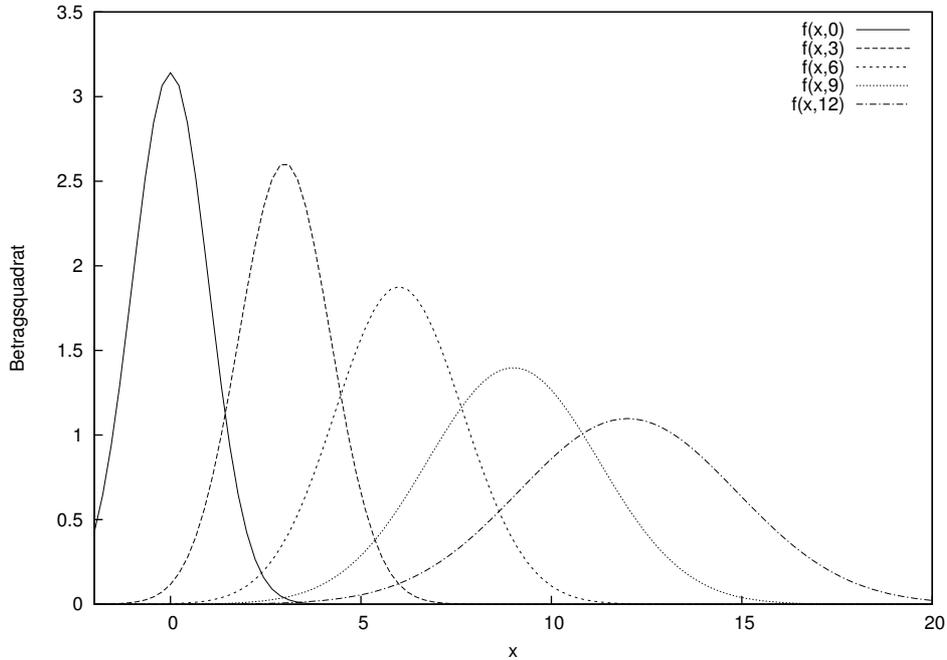


Abbildung 2.2: Wellenpaket bei $v = v(k)$, t in Einheiten von $x/v_{g,0}$

- Propagation des WP mit Gruppengeschwindigkeit $v_{g,0} = 2\beta k_0 = \frac{\hbar k_0}{m}$
- Auseinanderlaufen des WP mit der Zeit t (siehe Abb. 2.2)

$$\begin{aligned}
 f(v_{g,0}t, t) &= \frac{\pi}{\alpha \varepsilon(t)} \quad \text{Höhe des Maximums } \downarrow \text{ mit } t \\
 \Delta x &= 2\sqrt{2\alpha} \varepsilon(t) \quad \text{Breite } \uparrow \text{ mit } t
 \end{aligned}$$

Die Dispersion ist $\frac{dv}{dk} = \frac{\hbar}{2m} = \beta$.

2.4 Schrödingersche Wellengleichung

Wir betrachten das Wellenpaket

$$f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk g(k) e^{-i(kx - \omega t)}$$

- de Broglie: $k = \frac{p}{\hbar}$, $\omega = \frac{E}{\hbar}$

$$\Rightarrow f(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp}{\hbar} g\left(\frac{p}{\hbar}\right) e^{-\frac{i}{\hbar}(px-Et)}$$

oder

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Psi(p) e^{-\frac{i}{\hbar}(px-Et)}$$

- Die Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ erfüllt eine Differentialgleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} &= \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Psi(p) \left(i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) \right) e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} \\ E &= \underbrace{\frac{p^2}{2m}}_{\text{nicht rel.}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{ip}{\hbar} \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} \\ &= -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) \end{aligned}$$

Daraus folgt die Schrödingergleichung

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \Psi(x, t) = 0$$

- Interpretation der Wellenfunktion $\psi(x, t)$ Aufgrund der Lebensdauer von Kernen ($\geq 10^9$ Jahre) und Protonen ($\geq 10^{32}$ Jahre) kann $|\Psi(x, t)|^2$ nicht mit der physikalischen Ausdehnung von Teilchen assoziiert sein. In der Quantenmechanik ist $|\Psi(x, t)|^2 dx$ die Wahrscheinlichkeit, das fragliche Teilchen zur Zeit t im Koordinatenintervall $[x, x + dx]$ zu finden.

$$\int_{x_1}^{x_2} dx |\Psi(x, t)|^2 : \text{Wahrscheinlichkeit das T. zur Zeit } t \text{ in } [x_1, x_2] \text{ zu finden}$$

2.5 Unschärfebeziehung

Für ein Wellenpaket gilt $\Delta x \Delta k = \mathcal{O}(1)$, d.h. $\Delta x \Delta p = \mathcal{O}(\hbar)$

- Komplementarität von Energie und Zeit ' $\Delta E \Delta t = \mathcal{O}(\hbar)$ '
 - (a) Plausibilität $\Delta p \Delta x = \frac{p \Delta p}{m} \frac{m \Delta x}{p} = \Delta E \Delta t = \mathcal{O}(\hbar)$
 - (b) Reziprozität von E und t : WP $e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)}$, analog p und x
 - (c) spezielle Relativitätstheorie (ct, \vec{x}) , $(E/c, \vec{p})$

3 Schrödingergleichung und quantenmechanische Operatoren

3.1 Freies Teilchen in einer Raumdimension

Die Schrödingergleichung für ein Teilchen in einer Raumdimension

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

hat die allgemeine Lösung

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi(p) e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)}$$

Das Betragsquadrat $|\Psi(x, t)|^2 dx$ der Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ ist die Wahrscheinlichkeit, das sich das Teilchen im Bereich $[x, x + dx]$ aufhält.

- notwendige Eigenschaften für die Wellenfunktion

(1) Die Wellenfunktion muss normiert werden, d.h. es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, t)|^2 = 1$$

Daraus folgt außerdem, dass physikalisch sinnvolle Lösungen der Schrödingergleichung quadratintegrierbar sein müssen. z.B.

$$\Psi(x, t) \sim x^k \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2k} \sim x^{2k+1} \Big|_{-\infty}^{\infty}, \infty$$

Diese Bedingung ist nur erfüllt, wenn $2k + 1, 0$ also $k < -\frac{1}{2}$. Dies bedeutet, das $\Psi(x, t)$ stärker als $\frac{1}{\sqrt{x}}$ abfallen muss.

(2) $\Psi(x, t)$ muss stetig in x sein.

- Bei Superposition sind die Phasen wichtig
z.B.

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \Psi_1(x, t) + \Psi_2(x, t) \\ \Psi_1(x, t) &= |\Psi_1| e^{i\alpha_1} \\ \Psi_2(x, t) &= |\Psi_2| e^{i\alpha_2} \\ &= |\Psi|^2 = |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2 + \underbrace{\Psi_1 \Psi_2^* + \Psi_1^* \Psi_2}_{=2|\Psi_1||\Psi_2| \cos(\alpha_1 - \alpha_2)} \end{aligned}$$

- Wahrscheinlichkeitserhaltung

Für die Wahrscheinlichkeit $P(x, t) = |\Psi|^2$ gilt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P &= \frac{d}{dt} (\Psi^* \Psi) = \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi + \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} \\ &= \left(\frac{\hbar}{2im} \right) \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} \Psi + \Psi^* \left(\frac{\hbar}{2im} \right) \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \\ &= -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right) \right) \end{aligned}$$

Dies kann als eine Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P + \frac{\partial}{\partial x} j = 0$$

mit der Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$j(x, t) = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} \Psi \right)$$

Daraus folgt das

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} dx P = - \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\partial j}{\partial x} = j(x_1, t) - j(x_2, t)$$

eine Änderung der Wahrscheinlichkeit in einem x -Bereich bedingt also einen Teilchenstrom aus diesem Gebiet.

$$\lim_{x_1 \rightarrow -\infty, x_2 \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} dx P = 0 \quad (\text{wegen (1)})$$

Daher genügt die Normierung des Anfangswertes der Welle.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, 0)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi(x, t)|^2$$

3.2 Verallgemeinerung

(a) *Teilchen in einem Potential* $V(x)$: klassisch gilt hier

$$E = \frac{p^2}{2m} + V$$

also erhält man für die Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dp \Phi(p) \underbrace{(p) i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} E \right)}_{\frac{p^2}{2m} + V} e^{\frac{i}{\hbar}(px - Et)} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi + V(x) \Psi \\ \Rightarrow 0 &= \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - V(x) \right) \Psi \end{aligned}$$

(b) *Drei-Dimensionaler Raum*:

- Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V \Psi$$

- Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = \frac{2\Im(V)}{\hbar} \Psi^* \Psi$$

- Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P = |\Psi|^2$$

- Wahrscheinlichkeitsstromdichte

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* (\vec{\nabla} \Psi) - (\vec{\nabla} \Psi^*) \Psi \right)$$

(c) *Mehrteilchensysteme:*

- Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, t)$ mit \vec{r}_i als Ortsvektor des i -ten Teilchens
- Wahrscheinlichkeit $|\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n, t)|^2 (d^3\vec{r}_1 \cdot d^3\vec{r}_2 \cdot d^3\vec{r}_3 \cdot \dots \cdot d^3\vec{r}_n)$ das Teilchen i bei \vec{r}_i in Volumen $d^3\vec{r}_i$ zu finden. Es muss gelten

$$\int \dots \int d^3\vec{r}_1 \dots d^3\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, t)|^2 < \infty$$

- Schrödingergleichung (in Analogie zur klassischen Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left(\sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + V \right) \right) \Psi$$

3.3 Orts und Impulsoperator

Der Erwartungswert der Observablen x ist

$$\langle x \rangle_t = \int_{-\infty}^{\infty} dx x \cdot P$$

wenn Die Wellenfunktion vorher korrekt normiert wurde. Daraus läßt sich der Impulserwartungswert (klassischer Impuls $p = mv = m \frac{d}{dt} x$) mit dem Ansatz

$$\langle p \rangle_t = m \left(\frac{d}{dt} \langle x \rangle_t \right) \quad (\text{'Ehrenfest-Theorem'})$$

berechnen.

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle_t &= m \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} dx x \Psi^* \Psi = m \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(x \left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \right) \Psi + x \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi \right) \right) \\
&= m \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{\hbar}{2im} \left(\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi^* \right) x \Psi - \Psi^* x \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi \right) \right) \right) \\
&= \frac{\hbar}{2im} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right) x \Psi - \Psi^* x \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) \right) \right. \\
&\quad \left. - \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right) \Psi + \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) \right) \\
&= \frac{\hbar}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right) x \Psi - \Psi^* x \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) - \Psi^* \Psi \right\} + 2 \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) \right) \\
&= \frac{\hbar}{2i} \underbrace{\left\{ \right\}_{-\infty}^{\infty}}_{=0 \text{ wenn normiert}} + \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right)
\end{aligned}$$

Man findet somit

$$\begin{aligned}
\langle p \rangle_t &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* \underbrace{\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}}_{\text{Impuls}} \Psi \\
\langle x \rangle_t &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* x \Psi
\end{aligned}$$

Der quantenmechanische Impuls wird daher durch den Impulsoperator

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

ersetzt. (Ein Operator ist eine Abbildung einer Funktion $\Psi(x)$ in eine andere Funktion $\mathcal{O}_\Psi(x)$, die durch eine Rechenvorschrift aus Ψ bestimmt wird.) Analog dazu wird der Ortsoperator

$$\hat{x} = x$$

definiert. Bei der Anwendung der Operatoren ist die Reihenfolge wichtig

$$\begin{aligned}
\hat{x} \hat{p} \Psi &= x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi \\
\hat{p} \hat{x} \Psi &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x \Psi) = \frac{\hbar}{i} \left(x \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) + \Psi \right)
\end{aligned}$$

Daraus folgt mit

$$\underbrace{(\hat{p} \hat{x} - \hat{x} \hat{p})}_{[\hat{p}, \hat{x}]} \Psi = \frac{\hbar}{i} \Psi$$

die *Heisenbergsche Vertauschungsrelation*

$$[\hat{p}, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}$$

Auf den drei-dimensionalen Raum verallgemeinert lauten diese Beziehungen

$$\begin{aligned}\hat{\vec{r}} &= (\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3) \\ \hat{\vec{p}} &= (\hat{p}_1, \hat{p}_2, \hat{p}_3) = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \\ [\hat{p}_i, \hat{x}_j] &= \hat{p}_i \hat{x}_j - \hat{x}_j \hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}\end{aligned}$$

Für die Kommutatoren $[\cdot, \cdot]$ gelten folgende Regeln:

$$\begin{aligned}[\hat{a}, \hat{b}] &= \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a} = -(\hat{b}\hat{a} - \hat{a}\hat{b}) = -[\hat{b}, \hat{a}] \\ [\alpha\hat{a}, \beta\hat{b}] &= \alpha\hat{a}\beta\hat{b} - \beta\hat{b}\alpha\hat{a} = \alpha\beta(\hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}) = \alpha\beta[\hat{a}, \hat{b}] \\ [\hat{a}, \hat{b}\hat{c}] &= \hat{b}[\hat{a}, \hat{c}] + [\hat{a}, \hat{b}]\hat{c}\end{aligned}$$

3.4 Orts- und Impulsraum - Darstellung

Die Wellenfunktion

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi(p) e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

lässt sich in eine Impulsraumdarstellung umrechnen.

- Fouriertransformation

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \Psi &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp' \Phi(p') e^{\frac{i}{\hbar}(p'x - px)} \\ &= \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp' \Phi(p') \underbrace{\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{\frac{i}{\hbar}(p' - p)x}}_{\delta(\frac{1}{\hbar}(p' - p))} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp' \Phi(p') \delta(p' - p) \\ &= \Phi(p)\end{aligned}$$

- Normierung

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi^* \Phi &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi^* \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \Psi(x, 0) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi^* e^{-\frac{i}{\hbar}px} \right) \Psi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \underbrace{\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi e^{\frac{i}{\hbar}px} \right)^*}_{\Psi^*} \Psi \\ &= 1\end{aligned}$$

Die Normierung bleibt also bei einer Fouriertransformation erhalten. ('Parsevalsche Theorem')

- Zeitabhängigkeit gemäß

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{i}{\hbar}px} \Psi$$

hat keinen Einfluss auf Normierung

- Interpretation von Φ

$$\begin{aligned} \langle \hat{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi \frac{i}{\hbar} p e^{\frac{i}{\hbar}px} \frac{\hbar}{i} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \underbrace{\left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* e^{\frac{i}{\hbar}px} \right)}_{\Phi^*} p \Phi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi^* p \Phi \end{aligned}$$

In Analogie zu den Ortsraumdarstellungen ist Φ die Wellenfunktion im Impulsraum, $|\Phi|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte und $|\Phi|^2 dp$ die Wahrscheinlichkeit das von Φ beschriebene Teilchen zur Zeit t mit Impuls im Bereich $[p, p + dp]$ zu finden. Der Ortsoperator ist im Impulsraum

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* x \Psi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi \underbrace{x e^{\frac{i}{\hbar}px}}_{\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} e^{\frac{i}{\hbar}px}} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \right) \underbrace{\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* e^{\frac{i}{\hbar}px}}_{\Phi^*} \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi \frac{\partial}{\partial p} \Phi^* = \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left(\frac{\partial}{\partial p} (\Phi^* \Phi) - \Phi^* \left(\frac{\partial}{\partial p} \Phi \right) \right) \\ &= \frac{\hbar}{i} \underbrace{[\Phi^* \Phi]_{-\infty}^{\infty}}_{=0 \text{ wenn normiert}} - \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi^* \frac{\partial}{\partial p} \Phi \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi^* \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \right) \Phi \end{aligned}$$

Somit sind die Operatoren im Impulsraum

$$\begin{aligned} \hat{x} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p} \\ \hat{p} &= p \end{aligned}$$

	Ortsraumdarstellung	Impulsraumdarstellung
Wellenfunktion	$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \Phi e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}}$	$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3x \Psi e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}}$
Ortsoperator	$\hat{\vec{r}} = \vec{r}$	$\hat{\vec{r}} = i\hbar\vec{\nabla}_p$
Impulsoperator	$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_x$	$\hat{\vec{p}} = \vec{p}$

3.5 Hermitesche Operatoren und Observable

- Operatoren \hat{x} und \hat{p} haben reelle Erwartungswerte für alle zulässigen Wellenfunktionen

$$\langle \hat{x} \rangle^* = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi^* x \Psi \right)^* = \langle \hat{x} \rangle$$

$$\langle \hat{p} \rangle^* = \left(\int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi^* p \Phi \right)^* = \langle \hat{p} \rangle$$

- Operatoren, deren Erwartungswerte für alle zulässigen Wellenfunktionen reell sind heißen hermitesch. (Beispiel: $\Psi(\Theta)$, $-\pi \leq \Theta \leq \pi$, $\mathcal{O}_\Theta = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \Theta}$)
- In der Quantenmechanik wird jeder beobachtbaren Größe (Observable) ein hermitescher Operator zugeordnet.

3.6 Korrespondenzprinzip

Den Elementen aus der klassischen Physik werden Quantenmechanische Operatoren zugeordnet

$$F(\vec{r}, \vec{p}) \longrightarrow F(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$$

Wegen $[\hat{p}_i, \hat{x}_j] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}$ existiert manchmal eine Ambiguität. (z.B. $x \cdot p \rightarrow \hat{x}\hat{p}$ oder $\hat{p}\hat{x}$) Diese kann man durch Symmetrisierung $xp \rightarrow \frac{1}{2}(\hat{p}\hat{x} + \hat{x}\hat{p})$ lösen. Besonders wichtige Operatoren sind: (in Ortsraumdarstellung)

- (i) Ort: $\vec{r} \rightarrow \hat{\vec{r}} = \vec{r}$
- (ii) Impuls: $\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_x$
- (iii) Drehimpuls: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \rightarrow \hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{r} \times \vec{\nabla}_x$
- (iv) kin. Energie: $T = \frac{\vec{p}^2}{2m} \rightarrow \hat{T} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$
- (v) totale Energie ($V(\vec{r})$ reell): $H = T + V \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + V(\hat{\vec{r}})$ (Hamiltonoperator)

Damit läßt sich die Schrödingergleichung als

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

schreiben, welches die Energie $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ impliziert.

3.7 Postulate der Quantenmechanik

- Zustand eines Systems wird durch die Wellenfunktion Ψ beschrieben.
- Zeitentwicklung ist durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V \Psi$$

bestimmt.

- Meßgrößen (Observable) entsprechen hermiteschen Operatoren. (z.B. \hat{x} , \hat{p} , ...)
- Mittelwert des Operators \hat{A} im Zustand Ψ ist durch

$$\langle \hat{A} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{r} \Psi^* \hat{A} \Psi$$

- Interpretation: $|\Psi|^2$ ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte (Verteilung)

4 Eigenwertproblem

4.1 Stationäre Zustände

Durch den Ansatz $\Psi = u(\vec{r})g(t)$ kann die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\vec{r}) \Psi$$

separiert werden:

$$\underbrace{\frac{i\hbar}{g} \frac{d}{dt} g}_{\text{nur } t \text{ abhängig}} = \frac{1}{u} \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u + V(\vec{r}) u \right)}_{\text{nur } \vec{r} \text{ abhängig}}$$

Diese Gleichung kann nur gelöst werden, wenn beide Seiten konstant sind. Die Separationskonstante ist hierbei die zur Lösung gehörende Energie E .

- Die Lösung der linken Seite ($i\hbar \frac{d}{dt} g = Eg$) kann man ablesen:

$$g(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$$

- Die der rechten Seite werden durch lösen der Eigenwertgleichung von \hat{H}

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right) u = \hat{H}u = Eu$$

bestimmt. Man erhält dann die Energieeigenfunktionen $u_E(\vec{r})$ mit den Energieeigenwerten E .

Die Energieeigenwerte E können einen diskreten oder kontinuierlichen Wertebereich haben. (Eigenwertproblem) Im stationären Zustand $\Psi_E = u_E e^{-\frac{i}{\hbar} Et}$ gilt

(a)

$$|\Psi_E(\vec{r}, t)|^2 = |\Psi_E(\vec{r}, 0)|^2 = |u_E|^2$$

(b)

$$\langle \hat{H} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{r} \Psi_E^* \hat{H} \Psi_E = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{r} u_E^* \underbrace{\hat{H} u_E}_{Eu_E} = E$$

Die allgemeine Lösung der Schrödingergleichung ist eine Linearkombination der einzelnen Lösungen.

$$\Psi = \left\{ \begin{array}{l} \sum_E \text{ diskrete } E \\ \int dE \text{ kontinuierliche } E \end{array} \right\} c_E \Psi_E$$

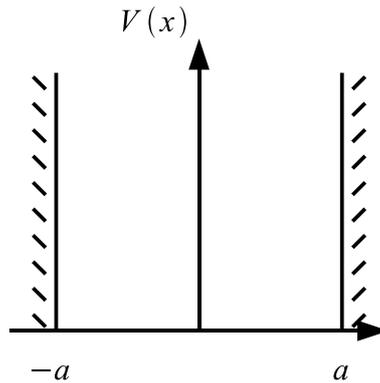


Abbildung 4.1: Potentialkasten

4.2 Beispiel: Teilchen im eindimensionalen Potentialkasten

Als Beispiel soll nun die Eigenwertgleichung $\hat{H}u = Eu$ der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen im Potentialkasten

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| < a \\ \infty & |x| \geq a \end{cases}$$

gelöst werden. Die Lösung besteht aus zwei Teilfunktionen:

(1) $|x| \geq a$ führt zu

$$u(x) \equiv 0$$

weil die Energie endlich sein soll.

(2) Für $|x| < a$ erhält man

$$\frac{d^2}{dx^2}u + \frac{2mE}{\hbar^2}u = 0$$

Zum Lösen dieser Gleichung muss man noch die (statischen) Randbedingungen

$$\begin{aligned} u(a) &= 0 \\ u(-a) &= 0 \end{aligned}$$

beachten.

(i) $E < 0$:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{d^2}{dx^2}u - \varepsilon^2 u \quad \text{mit } \varepsilon^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2} > 0 \\ \Rightarrow u &= c_1 e^{\varepsilon x} + c_2 e^{-\varepsilon x} \end{aligned}$$

Nun müssen noch die Randbedingungen erfüllt werden

$$\begin{aligned} u(a) = 0 &= c_1 e^{\varepsilon a} + c_2 e^{-\varepsilon a} \\ u(-a) &= c_1 e^{-\varepsilon a} + c_2 e^{\varepsilon a} \end{aligned}$$

Daraus folgt das $c_1 = 0$ und $c_2 = 0$ und somit

$$u(x) \equiv 0 \quad \text{für } E < 0$$

(ii) $E \geq 0$:

$$\begin{aligned} 0 &= u'' + k^2 u \quad \text{mit } k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \geq 0 \\ \Rightarrow u &\sim \sin(kx), \cos(kx) \end{aligned}$$

(a) Für die ungerade Lösung (unter $x \leftrightarrow -x$) erhält man aus den Randbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \sin(\tilde{k}a) &= 0 \\ \sin(-\tilde{k}a) &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow \tilde{k}a = n\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

und somit für den Energieeigenwert

$$E_{2n} = \frac{\hbar^2}{2m} \tilde{k}^2 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

und die Eigenfunktion

$$v_a = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

(b) Für die gerade Lösung (unter $x \leftrightarrow -x$) erhält man aus den Randbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \cos(ka) &= 0 \\ \cos(-ka) &= 0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow ka = \frac{1}{2}(2n-1)\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

und somit für den Energieeigenwert

$$E_{2n-1} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 = \frac{(2n-1)^2 \pi^2 \hbar^2}{8ma^2}$$

und die Eigenfunktion

$$w_a = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{(2n-1)\pi x}{2a}\right)$$

Der Normierungsfaktor ($\frac{1}{\sqrt{a}}$) wurde so gewählt, das die Gleichungen

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dx v^* v &= \int_{-a}^a dx v^* v = 1 \\ \int_{-\infty}^{\infty} dx w^* w &= \int_{-a}^a dx w^* w = 1 \end{aligned}$$

erfüllt sind. Diese Lösungen bilden ein Vollständiges Orthonormalsystem.

- *Orthonormalität* von v_n und w_n

(a)

$$\begin{aligned}
 \langle w_n | w_m \rangle &= \frac{1}{a} \int_{-a}^a dx \cos(k_n x) \cos(k_m x) \quad k_n = \frac{(2n-1)\pi}{2a} \\
 &= \frac{1}{2a} \int_{-a}^a dx (\cos((k_n - k_m)x) + \cos((k_n + k_m)x)) \\
 &= \begin{cases} \frac{1}{2a} \left(2a + \frac{1}{2k_n} \sin(2k_n x) \Big|_{-a}^a \right) = 1 & n = m \\ \frac{1}{2a} \left(\frac{\sin((k_n - k_m)x)}{k_n - k_m} + \frac{\sin((k_n + k_m)x)}{k_n + k_m} \right) \Big|_{-a}^a = 0 & n \neq m \end{cases} \\
 &= \delta_{nm}
 \end{aligned}$$

(b)

$$\langle v_n | v_m \rangle = \delta_{nm} \quad \tilde{k} = n \frac{\pi}{a}$$

Rechnung analog zu (a).

(c)

$$\begin{aligned}
 \langle w_n | v_m \rangle &= \frac{1}{a} \int_{-a}^a dx \cos(k_n x) \sin(\tilde{k}_m x) \\
 &= \frac{1}{2a} \int_{-a}^a dx (\sin((\tilde{k}_m - k_n)x) + \sin((\tilde{k}_m + k_n)x)) \\
 &= 0
 \end{aligned}$$

- *Vollständigkeit*: Sei Ψ (stückweise) glatte Funktion in $[-a, a]$ mit den Randbedingungen $\Psi(a) = 0$ und $\Psi(-a) = 0$ so gilt der Entwicklungssatz

$$\Psi = \sum_{n=1}^{\infty} (b_n w_n + c_n v_n)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten b_n und c_n .

$$\begin{aligned}
 \langle w_n | \Psi \rangle &= \int_{-a}^a dx w_n^* \Psi \\
 &= \sum_{m=1}^{\infty} b_m \underbrace{\int_{-a}^a dx w_n^* w_m}_{=\langle w_n | w_m \rangle = \delta_{nm}} + c_m \underbrace{\int_{-a}^a dx w_n^* v_m}_{=\langle w_n | v_m \rangle = 0} \\
 &= b_n \\
 \langle w_n | \Psi \rangle &= c_n
 \end{aligned}$$

Beweis der Vollständigkeit:

$$\begin{aligned}
 \Psi(x) &= \sum_{n=1}^{\infty} b_n w_n(x) + c_n v_n(x) \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} \langle w_n | \Psi \rangle w_n(x) + \langle g_n | \Psi \rangle g_n(x) \\
 &= \int_{-a}^a dx' \left(\underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} w_n^*(x') w_n(x) + v_n^*(x') v_n(x)}_{\delta(x-x')} \right) \Psi(x') \\
 &= \Psi(x)
 \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen erhält man die allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n w_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{2n-1} t} + c_n v_n(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_{2n} t}$$

Wir betrachten nun den Erwartungswert des Energieoperators \hat{H}

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{H} \rangle &= \int_{-a}^a dx \Psi^* \hat{H} \Psi = \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle \\
 &= \left\langle \Psi \left| \sum_{n=1}^{\infty} b_n \underbrace{\hat{H} w_n}_{E_{2n-1} w_n} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{2n-1} t} + c_n \underbrace{\hat{H} v_n}_{E_{2n} v_n} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{2n} t} \right. \right\rangle \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} b_n E_{2n-1} \underbrace{\langle \Psi | w_n \rangle}_{b_n^* e^{\frac{i}{\hbar} E_{2n-1} t}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{2n-1} t} + c_n E_{2n} \underbrace{\langle \Psi | v_n \rangle}_{c_n^* e^{\frac{i}{\hbar} E_{2n} t}} e^{-\frac{i}{\hbar} E_{2n} t} \\
 &= \sum_{n=1}^{\infty} |b_n|^2 E_{2n-1} + |c_n|^2 E_{2n} \quad \text{mit} \quad \sum_{n=1}^{\infty} |b_n|^2 + |c_n|^2 = 1
 \end{aligned}$$

Dies ist der mit den Koeffizienten b_n und c_n gewichtete Mittelwert der Energien. Somit ist $|b_n|^2$ ($|c_n|^2$) die Wahrscheinlichkeit, dass im Zustand Ψ bei einer Energiemessung der Wert E_{2n-1} (E_{2n}) gefunden wird.

4.3 Anschlussbedingungen

Aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$p'' = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E) p$$

folgen Bedingungen für die Stetigkeit der Ableitungen der Eigenfunktion u , welche selbst immer stetig ist. Aus diesen Bedingungen folgen direkt die Anschlussbedingungen.

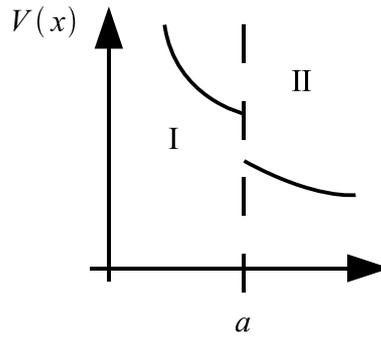


Abbildung 4.2: Potential mit endlicher Sprungstelle

- (A) Potential stetig $\Rightarrow u''$ und u' sind stetig
- (B) Potential stückweise stetig. (bis auf endliche Sprungstelle bei $x = a$, siehe Abb. 4.2)
 $\Rightarrow u''$ unstetig bei $x = a$ und u stetig differenzierbar:

$$\int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx u'' = u'(a+\varepsilon) - u'(a-\varepsilon) = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx (V - E) u$$

Beim Grenzübergang $\varepsilon \rightarrow 0$ wird die rechte Seite Null also $u'(a+\varepsilon) - u'(a-\varepsilon) = 0$. Dies bedeutet, dass u' stetig bei $x = a$ ist. Damit gelten die Anschlussbedingungen

$$\begin{aligned} u_I(a) &= u_{II}(a) \\ u'_I(a) &= u'_{II}(a) \end{aligned}$$

an der Stelle $x = a$ wobei u_I und u_{II} Lösungen der Schrödingergleichung in den Gebieten I und II sind.

- (C) δ -artige Potentiale ($V(x) = \lambda\delta(x-a)$)

$$\begin{aligned} u'(a+\varepsilon) - u'(a-\varepsilon) &= \frac{2m}{\hbar^2} \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx (\lambda\delta(x-a) - E) u \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} \left(\lambda u(a) - E \int_{a-\varepsilon}^{a+\varepsilon} dx u \right) \end{aligned}$$

Bei Grenzübergang $\varepsilon \rightarrow 0$ gilt $u'(a+\varepsilon) - u'(a-\varepsilon) = \frac{2m\lambda}{\hbar^2} u(a)$. Somit hat u' eine endliche Sprungstelle. Es gelten also folgende Anschlussbedingungen:

$$\begin{aligned} u_I(a) &= u_{II}(a) \\ u'_{II}(a) - u'_I(a) &= \frac{2m\lambda}{\hbar^2} u(a) \end{aligned}$$

4.4 Impuls- und Ortseigenfunktion

(a) Für den Impulsoperator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ gilt die Eigenwertgleichung

$$\hat{p}u_p(x) = pu_p(x) \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial x}u_p = \frac{ip}{\hbar}u_p$$

Damit sind die Eigenfunktionen ebene Wellen der Form

$$u_p(x) = Ne^{\frac{i}{\hbar}px}$$

Alle Eigenwerte p sind reell und kontinuierlich.

- ‘Orthonormalität’

$$\begin{aligned} \langle u_{\tilde{p}} | u_p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |N|^2 e^{-\frac{i}{\hbar}(\tilde{p}-p)x} \\ &= |N|^2 2\pi\hbar \delta(\tilde{p}-p) \\ &= \delta(\tilde{p}-p) \quad \text{mit } N \stackrel{!}{=} \sqrt{\frac{1}{2\pi\hbar}} \end{aligned}$$

- Vollständigkeit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp u_p^*(\tilde{x}) u_p(x) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{i}{\hbar}p(\tilde{x}-x)} = \delta(\tilde{x}-x)$$

- Entwicklungssatz für $u_p(x) = e^{ipx/\hbar}/\sqrt{2\pi\hbar}$.

– allgemeine Wellenfunktion

$$\Psi = \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi(p) u_p(x)$$

– $|\Phi(p)|^2 dp$ Wahrscheinlichkeit, daß eine Impulsmessung einen Wert im Bereich $[p, p+dp]$ liefert

– Entwicklungskoeffizient

$$\Phi(p) = \langle u_p | \Psi \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx u_p^* \Psi$$

- Normierung

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |\Psi|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{p} \Phi^*(p) \Phi(\tilde{p}) u_p^*(x) u_{\tilde{p}}(x) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{p} \Phi^*(p) \Phi(\tilde{p}) \delta(p-\tilde{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} dp |\Phi|^2 \end{aligned}$$

(b) Der Ortsoperator $\hat{x} = x$ ist hermitesch. Seine Eigenwertgleichung

$$\hat{x}u_\xi(x) = \xi u_\xi(x) \Leftrightarrow (x - \xi) u_\xi(x) = 0$$

hat die Lösung

$$u_\xi(x) = N\delta(x - \xi)$$

mit den reellen und kontinuierlichen Eigenwerten ξ .

- Orthonormalität

$$\begin{aligned} \langle u_{\tilde{\xi}} | u_\xi \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx |N|^2 \delta(x - \tilde{\xi}) \delta(x - \xi) \\ &= |N|^2 \delta(\xi - \tilde{\xi}) = \delta(\xi - \tilde{\xi}) \quad \text{mit } N \stackrel{!}{=} 1 \end{aligned}$$

- Vollständigkeit

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi u_\xi^*(\tilde{x}) u_\xi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \delta(\tilde{x} - \xi) \delta(\tilde{x} - x)$$

- Entwicklungssatz

$$\Psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \Psi(\xi) u_\xi(x)$$

Daher ist die Ortswellenfunktion selbst der Entwicklungskoeffizient. Also ist $|\Psi|^2 dx$ die Wahrscheinlichkeit den Wert $[x, x + dx]$ zu messen.

Leider tritt jedoch ein Problem bei der Normierung der Impuls- und Ortseigenfunktionen auf: Weder u_p noch u_ξ sind quadratintegabel (normierbar).

$$\begin{aligned} \langle u_p | u_p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dx u_p^* u_p = \lim_{l \rightarrow \infty} \int_{-L/2}^L dx \frac{1}{2\pi\hbar} = \lim_{l \rightarrow \infty} \frac{L}{2\pi\hbar} = \infty \\ \langle u_\xi | u_\xi \rangle &= \lim_{P \rightarrow \infty} \int_{-P/2}^{P/2} dp \frac{1}{2\pi} = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{P}{2\pi} = \infty \end{aligned}$$

Dreidimensionale Verallgemeinerung

- Impulsoperator

$$\hat{p}u_p(\vec{x}) = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} u_p(\vec{x}) = \vec{p}u_p(\vec{x})$$

mit den Lösungen

$$u_p(\vec{x}) = N e^{i\vec{k}\vec{x}} \quad \text{mit } N = \frac{1}{\sqrt{2\pi i \hbar^3}}$$

(i)

$$\langle u_{\vec{p}} | u_p \rangle = |N|^2 (2\pi)^3 \delta^3(\vec{k} - \vec{k}) = \delta^3(\vec{p} - \vec{p})$$

(ii)

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p} u_p^* u_p = |N|^2 (2\pi)^3 \delta^3\left(\frac{1}{\hbar}(\vec{x} - \vec{x})\right) = \delta^3(\vec{x} - \vec{x})$$

- Ortsoperator

$$\hat{x}u_\xi(\vec{x}) = \vec{x}u_\xi(\vec{x}) = \vec{\xi}u_\xi(\vec{x})$$

mit den Lösungen

$$u_\xi(\vec{x}) = N\delta^3(\vec{x} - \vec{\xi}) \quad \text{mit } N = 1$$

(i)

$$\langle u_{\vec{\xi}} | u_{\vec{\xi}} \rangle = |N|^2 \delta^3(\vec{\xi} - \vec{\xi}) = \delta^3(\vec{\xi} - \vec{\xi})$$

(ii)

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{\xi} u_\xi^*(\vec{x}) u_\xi(\vec{x}) = |N|^2 \delta^3(\vec{x} - \vec{x}) = \delta^3(\vec{x} - \vec{x})$$

- Entwicklungssätze

$$\Psi(\vec{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p} \Phi(\vec{p}) u_p(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p} \Phi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}}$$

$$\Psi(\vec{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{\xi} \Psi(\vec{\xi}) u_\xi(\vec{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{\xi} \Psi(\vec{\xi}) \delta^3(\vec{x} - \vec{\xi})$$

$$\Phi(\vec{p}) = \langle u_p | \Psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{x} \Psi(\vec{x}) e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{p}\vec{x}}$$

4.5 Freies Teilchen als Eigenwertproblem $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$

- zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{x}, t)$$

- Eigenwertgleichung

$$\hat{H}u_E(\vec{x}) = Eu_E(\vec{x})$$

- Lösungen

$$u_E(\vec{x}) = Ne^{i\vec{k}\vec{x}}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ reell}$$

(a) $E < 0$

$$\vec{k} = i\vec{\kappa} \Rightarrow |\vec{k}| = \sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \quad \vec{\kappa} \text{ reell}$$

Damit ist die 'Lösung'

$$u_E(\vec{x}) = Ne^{-\vec{\kappa}\vec{x}}$$

für $|\vec{x}| \rightarrow \infty$ nicht beschränkt.

(b) $E \geq 0$: Man erhält reelle \vec{k} mit $|\vec{k}| = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ also ebene Wellen.

- E fest $\Rightarrow |\vec{k}|$ fest, aber Richtung beliebig, d.h. es existieren unendlich viele Eigenlösungen $u_E(\vec{x})$ zum selben Eigenwert E . Der Entartungsgrad ist also ∞ .
- simultane Eigenlösung zu \hat{p}

$$\hat{p}u_E(\vec{x}) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}u_E(\vec{x}) = \hbar\vec{k}u_E(\vec{x})$$

(i) Konsequenz von $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$. Sei Ψ Eigenfunktion von \hat{p} dann

$$\hat{p}\Psi = \vec{p}\Psi \Rightarrow \hat{H}\hat{p}\Psi = \vec{p}\hat{H}\Psi = \hat{p}\hat{H}\Psi$$

$\Rightarrow \hat{H}\Psi$ ist Eigenlösung zu \hat{p} mit Eigenwert \vec{p} . (nicht entartet)

$$\Rightarrow \hat{H}\Psi \sim \Psi \hat{=} \hat{H}\Psi = E\Psi$$

($\hat{H}\Psi$ ist auch Eigenlösung zu \hat{H})

(ii) Eigenwerte zu \hat{p} unterscheiden entartete Eigenfunktionen zu \hat{H}

$$u_E(\vec{x}) \rightarrow u_p(\vec{x}) = N e^{i\vec{k}\vec{x}} \quad E = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

- Orthogonalität, Vollständigkeit wie in Kapitel 4.3

$$\begin{aligned} \langle u_{\vec{p}} | u_{\vec{p}'} \rangle &= \delta(\vec{p} - \vec{p}') \\ \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p} u_p^*(\vec{p}) u_p(\vec{x}) &= \delta(\vec{x} - \vec{x}) \end{aligned}$$

- stationäre Lösungen

$$\begin{aligned} \Psi_p(\vec{x}, t) &= u_p(\vec{x}) e^{-i\omega t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)} \end{aligned}$$

- allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{x}, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p} \Phi(\vec{p}) \Psi_p(\vec{x}, t) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar^3}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\vec{p} \Phi(\vec{p}) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{x} - Et)} \end{aligned}$$

(siehe Kapitel 2 und 3)

Normierungsverfahren für Ebene-Wellen-Lösungen $\Psi(\vec{x}) \sim e^{i\vec{k}\vec{x}}$ und für absolut lokalisierte δ -Funktionsartige Lösungen $\Psi(\vec{x}) \sim \delta(\vec{x} - \vec{\xi})$.

- (1) Grenzfälle normierbarer Beschreibungen (im Experiment hat man Impulsbreiten und endliche Auflösungen)

$$\begin{aligned} u_p(\vec{x}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} \\ \rightarrow \Psi(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{p} g(p - \tilde{p}) e^{\frac{i}{\hbar}\tilde{p}x} \\ &= \frac{e^{\frac{i}{\hbar}px}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} d\tilde{p} g(p - \tilde{p}) e^{\underbrace{\frac{i}{\hbar}(p - \tilde{p})x}_*} \end{aligned}$$

(* langsam variabel falls g bei 0 gepeaked) Daher ist eine ebene Welle oft eine gute Näherung. Analog kann $u_\xi(x) = \delta(x - \xi)$ durch ein Wellenpaket

$$\Psi(x) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{\alpha}{2}(x-\xi)^2}$$

(α hinreichend groß) approximiert werden.

- (2) Grenzfälle von Lösungen im endlichen Volumen V . (siehe Übungen)

- (3) Teilchenzahlnormierung

$$\Psi(\vec{x}, t) = N e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)}$$

Lösung der Schrödingergleichung. Daraus folgt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) + \nabla \vec{j}(\vec{x}, t) = 0$$

$$\rho(\vec{x}, t) = |\Psi(\vec{x}, t)|^2 = |N|^2 = \text{konst. für stat. Zustände}$$

$$\begin{aligned} \vec{j}(\vec{x}, t) &= \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - (\vec{\nabla} \Psi^*) \Psi \right) \\ &= \frac{\hbar \vec{k}}{m} |N|^2 = \rho \vec{v} = \text{konst} \end{aligned}$$

Allgemeiner als Normerhaltung ist die differentielle Aussage. Die Kontinuitätsgleichung ist auch für nicht normierte Wellenfunktionen als eine Bedingung für Teilchenzahlerhaltung sinnvoll. $\Psi(\vec{x}, t)$ beschreibe einen Strahl von Teilchen mit der Teilchendichte $d = \text{Teilchenanzahl pro Volumeneinheit} / |\Psi|^2 d^3\vec{x} = |N|^2 dV$ und

$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 d^3\vec{x} = |N|^2 v$ Wahrscheinlichkeit im Volumen V mit $|N| = \sqrt{a}$. $\vec{j}(\vec{x}, t)$ beschreibt die Teilchenstromedichte c . (Anzahl der Teilchen die pro Zeiteinheit eine Einheitsfläche passieren $\vec{c} = d\vec{v}$).

$$\begin{aligned}\vec{j}(\vec{x}, t) &= \rho\vec{v} = |N| \vec{v} = d\vec{v} = \vec{c} \\ \Rightarrow |N| &= \sqrt{\frac{|\vec{c}|}{|\vec{v}|}}\end{aligned}$$

5 Charakteristische Potentiale und Quantenmechanische Effekte

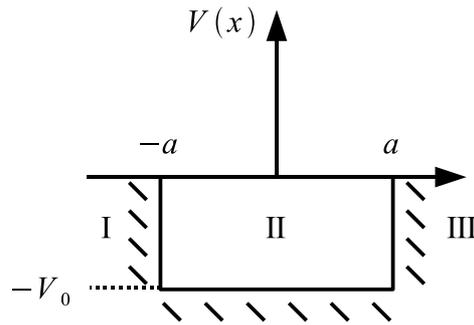


Abbildung 5.1: Potentialgraben

5.1 Potentialgraben

Der Potentialgraben lässt sich durch das Potential

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \geq a \\ -V_0 & |x| < a \text{ mit } V_0 > 0 \end{cases}$$

beschreiben. Die Eigenwertgleichung für \hat{H} ist wie immer

$$\hat{H}u = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} u + V(x) u$$

(A) Energieeigenwert $E > 0$ (Streuzustände)

$$\begin{aligned} |x| \geq a \text{ (in I,III)} & \quad u'' + k^2 u = 0 & \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Rightarrow u \sim e^{\pm ikx} \\ |x| < a \text{ (in II)} & \quad u'' + q^2 u = 0 & \quad q = \sqrt{\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}} \Rightarrow u \sim e^{\pm iqx} \end{aligned}$$

(i) Lösung für von links einlaufende ebene Welle

- $x \leq a$:

$$u = e^{ikx} + R e^{-ikx}$$

(einlaufende Welle ist auf ein Teilchen/Volumen (Volumen hier nur eindimensional, also Länge) normiert)

- $|x| < a$:

$$u = A e^{iqx} + B e^{-iqx}$$

- $x \geq a$

$$u = T e^{ikx}$$

Wobei R die Reflektions- und T die Transmissionsamplitude sind.

(ii) Anschlussbedingungen (nach Kapitel 4.3)

- Stetigkeit von u

$$\begin{aligned} u_I(-a) = u_{II}(-a) &\Rightarrow e^{-ika} + Re^{ika} = Ae^{-iqa} + Be^{iqa} \\ u_{II}(a) = u_{III}(a) &\Rightarrow Ae^{iqa} + Be^{-iqa} = Te^{ika} \end{aligned}$$

- Stetigkeit von u'

$$\begin{aligned} u'_I(-a) = u'_{II}(-a) &\Rightarrow ik(e^{-ika} - Re^{ika}) = iq(Ae^{-iqa} - Be^{iqa}) \\ u'_{II}(a) = u'_{III}(a) &\Rightarrow iq(Ae^{iqa} - Be^{-iqa}) = ikTe^{ika} \end{aligned}$$

Dies ist ein lineares Gleichungssystem für vier Unbekannte. Die Lösungen sind

$$\begin{aligned} R &= ie^{-2ika} \frac{(q^2 - k^2) \sin(2qa)}{2kq \cos(2qa) - i(q^2 + k^2) \sin(2qa)} \\ T &= \frac{2kq}{i(q^2 - k^2) \sin(2qa)} R \\ A &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{k}{q}\right) e^{i(k-q)a} T \\ B &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{k}{q}\right) e^{i(k-q)a} T \end{aligned}$$

(iii) Stromerhaltung

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \rho}_{0} + \frac{\partial}{\partial x} j = 0 \quad \text{mit } \rho = |u|^2$$

d.h.

$$j = \frac{\hbar}{2im} (u^* u' - u'^* u) = \frac{\hbar}{m} \Im(u^* u') = \text{konst}$$

für eine allgemeine ebene Welle $u = \alpha e^{ikx} + \beta e^{-ikx}$ gilt

$$\begin{aligned} j &= \frac{\hbar}{m} \Im \left((\alpha^* e^{-ikx} + \beta^* e^{ikx}) ik (\alpha e^{ikx} - \beta e^{-ikx}) \right) \\ &= \frac{\hbar k}{m} \Im i \left(|\alpha|^2 - |\beta|^2 - \underbrace{\alpha^* \beta e^{-2ikx} + \beta^* \alpha e^{2ikx}}_{\text{rein imaginär}} \right) \end{aligned}$$

Daraus folgt für die Wahrscheinlichkeitsströme

$$\begin{aligned} j_I &= \frac{\hbar k}{m} (1 - |R|^2) \\ j_{II} &= \frac{\hbar q}{m} (|A|^2 - |B|^2) \\ j_{III} &= \frac{\hbar k}{m} |T|^2 \end{aligned}$$

Aus den Stetigkeitsbedingungen folgt $j_I + j_{II} + j_{III}$. Mit dem Reflektionskoeffizient

$$r = \left| \frac{j_{\text{refl.}}}{j_{\text{ein}}} \right| = |R|^2$$

und dem Transmissionskoeffizient

$$t = \left| \frac{j_{\text{trans.}}}{j_{\text{ein}}} \right| = |T|^2$$

erhält man

$$r + t = |R|^2 + |T|^2 = 1$$

Anmerkung

- (i) klassisch existiert keine Reflexion (nur Geschwindigkeitsänderung $\frac{\hbar q}{m} > \frac{\hbar k}{m}$)
- (ii) Reflexion in der Quantenmechanik vergleichbar mit Lichtreflexion an Grenzflächen von Medien verschiedener Brechungsindizes
- (iii) $E > 0$: kontinuierliches Energiespektrum
- (iv) Resonanzphänomen: $R = 0$ (d.h. $|T|^2 = 1$) für $\sin(2qa) = 0$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 2qa &= n\pi \quad n = 1, 2, 3, \dots \\ \Rightarrow q^2 &= \frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2} = \frac{n^2\pi^2}{4a^2} \\ \Rightarrow E_n &= -V_0 + \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{8ma^2} > 0 \end{aligned}$$

Für den Transmissionskoeffizienten folgt:

$$t = \frac{1}{1 + \varepsilon^2 \sin(2qa)} \quad \varepsilon = \left(\frac{q^2 - k^2}{2kq} \right)^2 = \frac{V_0^2}{4E(E + V_-)}$$

(siehe Abb. 5.2) Das Resonanzphänomen entsteht durch destruktive Interferenz zwischen den bei $x = -a$ und $x = a$ reflektierten Wellen. (Phasensprung π bei $x = -a$)

$$\begin{aligned} \Rightarrow 4a &= n\lambda + \text{Phasensprung} \\ \Rightarrow 2qa &= n\pi \quad \text{mit } q = \frac{2\pi}{\lambda} \end{aligned}$$

(B) Energieeigenwerte $-V_0 < E < 0$ (Bindungszustände)

$$|x| \geq a \quad u'' - \kappa^2 u = 0 \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(-E)}{\hbar^2}} \quad (5.1)$$

$$|x| < a \quad u'' + q^2 u = 0 \quad q = \sqrt{\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}} \quad (5.2)$$

Die Lösungen kann man sofort ablesen: Für (5.1) erhält man $u \sim e^{\pm\kappa x}$ und für (5.2) $u \sim e^{\pm iqx}$

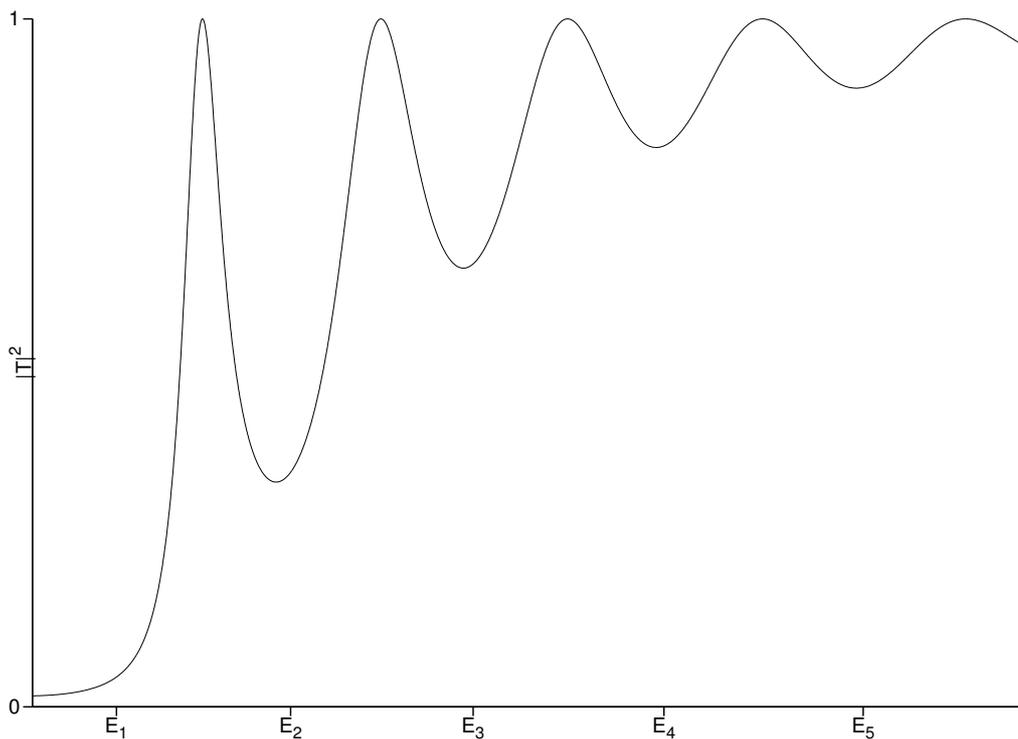


Abbildung 5.2: Transmissionskoeffizient als Funktion von E

(i) gerade Lösung

$$\begin{aligned}
 x \leq -a & \quad u = Ae^{\kappa x} & (\rightarrow 0 \text{ für } x \rightarrow -\infty) \\
 |x| \leq a & \quad u = B \cos(qx) \\
 x \geq a & \quad u = Ae^{-\kappa x} & (\rightarrow 0 \text{ für } x \rightarrow \infty)
 \end{aligned}$$

(ii) ungerade Lösung

$$\begin{aligned}
 x \leq -a & \quad u = Ae^{\kappa x} & (\rightarrow 0 \text{ für } x \rightarrow -\infty) \\
 |x| \leq a & \quad u = B \sin(qx) \\
 x \geq a & \quad u = Ae^{-\kappa x} & (\rightarrow 0 \text{ für } x \rightarrow \infty)
 \end{aligned}$$

Anschlussbedingungen zu (i)

Da u und u' stetig sein müssen erhält man an den Stellen $-a$ und a folgende Bedingungen:

$$\begin{aligned}
 Ae^{-\kappa a} & = B \cos(\mp qa) \\
 A\kappa e^{-\kappa a} & = Bq \sin(qa)
 \end{aligned}$$

und somit die Eigenwertbedingung

$$\tan(qa) = \frac{\kappa}{q}$$

Dies kann man dann numerisch lösen lassen.

Anschlussbedingungen zu (ii)

Da wiederum u und u' stetig sein müssen erhält man an den Stellen $-a$ und a folgende Bedingungen:

$$\begin{aligned} -Ae^{-\kappa a} &= -B \sin(qa) \\ -A\kappa e^{-\kappa a} &= Bq \cos(qa) \end{aligned}$$

und somit die Eigenwertbedingung

$$-\cot(qa) = \frac{\kappa}{q}$$

Dies kann man dann ebenfalls numerisch lösen lassen.

Energieeigenwerte für gerade Lösung (+)

$$E_n^{(+)} = -V_0 + \frac{y_n^{(+)\hbar^2}}{2ma^2}; \quad n = 1, 2, \dots, N; \quad \tan\left(y_n^{(+)}\right) = \frac{\sqrt{\lambda - y_n^{(+)\hbar^2}}}{y_n^{(+)}}$$

Energieeigenwerte für gerade Lösung (-)

$$E_n^{(-)} = -V_0 + \frac{y_n^{(-)\hbar^2}}{2ma^2}; \quad n = 1, 2, \dots, N; \quad \tan\left(\frac{\pi}{2} + y_n^{(-)}\right) = \frac{\sqrt{\lambda - y_n^{(-)\hbar^2}}}{y_n^{(-)}}$$

Anmerkung

- (1) $\forall \lambda$ gibt es mindestens einen gebundenen Zustand (+)
- (2) je tiefer/breiter der Potentialgraben, desto mehr gebundene Zustände gibt es
- (3) für große λ ($V_0 \rightarrow \infty$) bekommt man approximativ die Zustände/Eigenwerte des unendlich tiefen Potentialkastens

$$y = qa \simeq \left(n - \frac{1}{2}\right)\pi \quad (+) \quad y = qa \simeq n\pi \quad (-)$$

- (4) Da $u_n^{(-)}(0) = 0$ gilt, sind die ungeraden Wellenfunktionen auch Lösungen zu einer unendlich hohen Potentialwand mit einem davor liegendem Graben der Breite a .

Normierung

$$\int_{-\infty}^{\infty} |u|^2 dx = 1 \text{ normiert } u_n^{(+)}, u_n^{(-)}$$

Mit der geraden Lösung

$$u_n^{(+)} = \begin{cases} Ae^{kx} & x \leq -a \\ B \cos(qx) & |x| < a \\ Ae^{-kx} & x \geq a \end{cases}$$

gilt

$$1 = \int_{-\infty}^{-a} dx |A|^2 e^{2kx} + \int_{-a}^a dx |B|^2 \cos^2(qx) + \int_a^{\infty} dx |A|^2 e^{-2kx}$$

Man erhält

$$B = -A \frac{e^{-ka}}{\sin(qa)}$$
$$A = \sqrt{\frac{qk \cos^2(qa) e^{2ka}}{qka + q \cos^2(qa) + k \sin(qa) \cos(qa)}}$$

Mit der ungeraden Lösung

$$u_n^{(+)} = \begin{cases} -Ae^{kx} & x \leq -a \\ B \sin(qx) & |x| < a \\ Ae^{-kx} & x \geq a \end{cases}$$

ergibt sich

$$B = -A \frac{e^{-ka}}{\sin(qa)}$$
$$A = \sqrt{\frac{qk \sin^2(qa) e^{2ka}}{qka + q \sin^2(qa) - k \sin(qa) \cos(qa)}}$$

5.2 Potentialwall → Übung

5.3 Potentialspitzen $V(x) \sim \delta(x)$

Dies ist ein Modell für Potentialgräben mit sehr großer Tiefe und sehr kleiner Breite. (Anwendung in Molekülphysik und Metalltheorie)

Bindende Deltafunktion

Mit dem Potential

$$V(x) = -2V_0 a \delta(x)$$

erhält man die Eigenwertgleichung

$$u'' - \frac{2mE}{\hbar^2} u = -\frac{4mV_0 a}{\hbar^2} \delta(x) u(x)$$

(A) $E < 0$:

$$u'' - \kappa^2 u = -2q^2 a \delta(x) u \text{ mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m(-E)}{\hbar^2}}, q = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$$

Die Lösung ist also

$$u = \begin{cases} Ae^{-\kappa x} & x > 0 \\ Be^{\kappa x} & x < 0 \end{cases} \text{ da } u(\pm\infty) = 0$$

Aus der Stetigkeit von u folgt $A = B$. Weiterhin gilt

$$\underbrace{\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (u'(\epsilon) - u'(-\epsilon))}_{-2\kappa u(0)} = \frac{2m}{\hbar} (-2V_0 a) u(0) = -2q^2 a u(0)$$

Also ist $\kappa = q^2 a$. Damit existiert nur ein Energieeigenwert

$$E = -\frac{2mV_0^2 a^2}{\hbar^2}$$

Normierung

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} dx |u|^2 = 2 \int_0^{\infty} dx |A|^2 e^{-2\kappa x} = \frac{|A|^2}{\kappa} \Rightarrow A = \sqrt{\kappa} e^{i\Phi}$$

Eigenlösung

$$u = \sqrt{\kappa} e^{-\kappa|x|}$$

(B) $E > 0$:

$$u'' + k^2 u = -2q^2 a \delta(x) u \text{ mit } k = \sqrt{\frac{2m(-E)}{\hbar^2}}, q = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$$

Für ein von links einlaufendes Teilchen erhält man folgende Lösung

$$u = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & x < 0 \\ Te^{ikx} & x > 0 \end{cases}$$

Aus der Stetigkeit von u folgt $1 + R = T$ und die für die Ableitung

$$ikT - ik(1 - R) = -2q^2 a T \Rightarrow R = \frac{iq^2 a}{k - iq^2 a}; T = \frac{k}{k - iq^2 a}$$

mit Reflektionskoeffizient $|R| = \frac{q^4 a^2}{k^2 + q^4 a^2}$ und Transmissionskoeffizient $|T| = \frac{k^2}{k^2 + q^4 a^2}$.

Abstoßende Deltafunktion

Die abstoßende Deltafunktion wird durch das Potential

$$V(x) = 2V_0 a \delta(x)$$

beschrieben. Für $E > 0$, $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ und $q = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}}$ gilt die Eigenwertgleichung

$$u'' + k_2 = 2q^2 a \delta(x) a(x)$$

Es wird wieder die ebene Wellen-Lösung benutzt:

$$u = \begin{cases} e^{ikx} + R e^{-ikx} & x < 0 \\ T e^{ikx} & x > 0 \end{cases}$$

Aus der Stetigkeit von u folgt $1 + R = T$. Der Sprung in u'

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (u'(\varepsilon) - u'(-\varepsilon)) &= 2ikR \stackrel{!}{=} 2q^2 a (1 - R) \\ \Rightarrow kR &= -iq^2 a (1 + R) \\ \Rightarrow R &= -\frac{iq^2 a}{k + iq^2 a}; T = \frac{k}{k + iq^2 a} \end{aligned}$$

Dieses Potential findet Anwendung in der Theorie von Metallen, Isolatoren und Halbleitern. z.B. *Kronig - Penney-Modell* $V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(x - na) \Rightarrow$ Energiebänder und verbotene Bereiche.

5.4 Allgemeine Diskussion

- (1) $V - E > 0$: Vorzeichen von u'' und u identisch, also konvex zur x-Achse.
- (2) $V - E < 0$: Vorzeichen von u'' und u entgegengesetzt, d.h. konkav zur x-Achse.
- (3) $V - E = 0$: $u'' = 0$ d.h. u hat einen Wendepunkt.

6 Zustandsräume und Operatoren

Quantenmechanische Zustandsräume sind Hilberträume \mathcal{H} . Observable sind hermitesche Operatoren in \mathcal{H} .

6.1 Hilbertraum \mathcal{H}

- (i) *linearer Raum über \mathbb{C}* : \mathcal{H} bildet eine abelsche Gruppe bezüglich der ‘+’ Verknüpfung. Sei $\psi, \phi, \in \mathcal{H}$ und $a, b \in \mathbb{C}$ dann gilt

$$\begin{aligned} a(\psi + \phi) &= a\psi + a\phi \\ (a + b)\psi &= a\psi + b\psi \\ a(b\psi) &= (ab)\psi \\ 1\psi &= \psi \\ 0\psi &= \psi \end{aligned}$$

- (ii) *unitärer Raum*: Seien $\psi, \phi, \chi \in \mathcal{H}$ dann existiert ein Element $+ \in \mathbb{C}$ (Skalarprodukt) mit

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &\geq 0 && \text{positiv definiert} \\ \langle \psi | \psi \rangle = 0 &\Leftrightarrow \psi = 0 \\ \langle \phi | \psi \rangle^* &= \langle \psi | \phi \rangle \\ \langle \phi | a\psi + b\chi \rangle &= a \langle \phi | \psi \rangle + b \langle \phi | \chi \rangle \end{aligned}$$

Durch dieses Skalarprodukt ist der Hilbertraum normiert mit der Norm

$$\|\psi\| = \sqrt{\langle \psi | \psi \rangle}$$

und es existiert ein Orthonormalsystem mit

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

- (iii) *vollständiger Raum*: Sei $\{\psi_i\}$ ein Orthonormalsystem dann kann ein beliebiges $\phi \in \mathcal{H}$ durch

$$\phi = \sum_i a_i \psi_i \quad \text{mit } a_i = \langle \psi_i | \phi \rangle$$

dargestellt werden. Dann gilt

$$\|\phi\|^2 = \langle \phi | \phi \rangle = \sum_{i,j} \langle a_i \psi_i | a_j \psi_j \rangle = \sum_{i,j} a_i^* a_j \delta_{ij} = \sum_i |a_i|^2$$

Quantenmechanische Zustandsräume sind immer Hilberträume. z.B. Mannigfaltigkeit der komplexwertigen, quadratintegralen, stetigen Funktionen $\psi(\vec{r}, t)$ mit dem Skalarprodukt $\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3\vec{r} \phi^* \psi$.

6.2 Lineare Operatoren

- (i) Operator \hat{A} definiert eine Abbildung (Transformation) einer Teilmenge $h \subset \mathcal{H}$ in einen Hilbertraum h'

$$\psi \in h \rightarrow \hat{A}\psi = \phi \in h'$$

In vielen Fällen ist $h' = \mathcal{H}$.

- (ii) Seien $\psi, \phi \in h$ und $a, b \in \mathbb{C}$, dann gilt für einen linearen Operator \hat{A}

- $\hat{A}(\psi + \phi) = \hat{A}\psi + \hat{A}\phi$
- $\hat{A}(a\psi) = a\hat{A}\psi$
- $\exists_{M>0} \forall_{\psi \in h} \|\hat{A}\psi\| \leq M\|\psi\|$ kleinste Schranke M ist die Norm von \hat{A}

- (iii) adjungierter Operator \hat{A}^\dagger : Wenn \hat{A} ein linearer Operator in \mathcal{H} ist, dann existiert ein linearer Operator \hat{A}^\dagger so daß für alle $\psi, \phi \in \mathcal{H}$

$$\langle \hat{A}^\dagger \phi | \psi \rangle = \langle \phi | \hat{A} \psi \rangle$$

gilt. Wenn $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ dann ist \hat{A} selbstadjungiert. (hermitesch)

- (iv) Operatorverküpfungen

- $(a\hat{A})\psi = a(\hat{A}\psi)$
- $(\hat{A} + \hat{B})\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$
- $(\hat{A}\hat{B})\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$
- $[\hat{A}, \hat{B}] = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi$
- $\hat{1}\psi = \psi$
- $\hat{0}\psi = 0$

- (v) nützliche Identitäten

- $[\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}\hat{B} = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$
- $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger$
- $[\hat{A}, \hat{B}]^\dagger = [\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger]$
- $[\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$ Jacobi-Identität
- $e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{C}_n}{n!}$ $\hat{C}_0 = \hat{B}$, $\hat{C}_n = [\hat{A}, \hat{C}_{n-1}]$ Baker-Hausdorff-Identität
- $e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{B}}e^{\hat{A}}e^{[\hat{A}, \hat{B}]} = e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{[\hat{A}, \hat{B}]/2}$ falls $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$, $[\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$

- (vi) zusammengesetzte hermitesche Operatoren: Wenn der Erwartungswert

$$\langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \langle \hat{A} \rangle_\psi$$

für alle ψ reell ist. Genau dann ist der Operator hermitesch also $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$. Beweis:

$$\langle \Psi | \hat{A} \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \psi | \psi \rangle = \langle \hat{A} \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle^*$$

- Wenn \hat{A} und \hat{B} hermitesch dann ist auch $i [\hat{A}, \hat{B}]$ hermitesch. Beweis:

$$\left(i [\hat{A}, \hat{B}] \right)^\dagger = -i [\hat{B}^\dagger, \hat{A}^\dagger] = -i [\hat{B}, \hat{A}] = i [\hat{A}, \hat{B}]$$

- $\hat{A} \cdot \hat{B}$ hermitesch für $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

- mit beliebigem \hat{A} gilt

$$\left(\hat{A} + \hat{A}^\dagger \right)^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{A} = \hat{A} + \hat{A}^\dagger$$

$$\left(i \left(\hat{A} - \hat{A}^\dagger \right) \right)^\dagger = -i \left(\hat{A}^\dagger - \hat{A} \right) = i \left(\hat{A} - \hat{A}^\dagger \right) = i \left(\hat{A} + \hat{A}^\dagger \right)$$

Also sind $\hat{A} + \hat{A}^\dagger$ und $i \left(\hat{A} - \hat{A}^\dagger \right)$ hermitesch.

- $\hat{A}\hat{A}^\dagger$ ist hermitesch

6.3 Unschärferelation

Im folgenden werden zwei hermitesche Operatoren \hat{A}, \hat{B} mit $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ betrachtet. Die Unschärfe ΔA und ΔB sind die Varianzen

$$(\Delta C)^2 = \langle \hat{C}^2 \rangle - \langle \hat{C} \rangle^2 = \langle (\hat{C} - \langle \hat{C} \rangle)^2 \rangle$$

Es sei $\hat{U} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$, $\hat{V} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$ und die Wellenfunktion $\phi = \hat{U}\psi + i\lambda\hat{V}\psi$ mit $\lambda \in \mathbb{R}$. Dann gilt

(a) \hat{U}, \hat{V} sind hermitesch da \hat{A} und \hat{B} hermitesch

(b) $[\hat{U}, \hat{V}] = [\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle, \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle] = [\hat{A}, \hat{B}]$

(c)

$$\begin{aligned} \langle \phi | \phi \rangle &= I(\lambda) \geq 0 \\ &= \langle \hat{U}\psi + i\lambda\hat{V}\psi | \hat{U}\psi + i\lambda\hat{V}\psi \rangle \\ &= \langle \hat{U}\psi | \hat{U}\psi \rangle + i\lambda \langle \hat{U}\psi | \hat{V}\psi \rangle - i\lambda \langle \hat{V}\psi | \hat{U}\psi \rangle + \lambda^2 \langle \hat{V}\psi | \hat{V}\psi \rangle \\ &= \langle \hat{U}^2 \rangle + i\lambda \langle [\hat{U}, \hat{V}] \rangle + \lambda^2 \langle \hat{V}^2 \rangle \\ &= (\Delta A)^2 + \lambda^2 (\Delta B)^2 + i\lambda \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \end{aligned}$$

Um I zu minimieren sind die erste und zweite Ableitung zu bilden

$$\begin{aligned}\frac{d}{d\lambda}I(\lambda) &\stackrel{!}{=} 0 = 2\lambda(\Delta B)^2 + i\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle \\ \frac{d^2}{d\lambda^2}I(\lambda) &= 2(\Delta B)^2 > 0 \quad \text{also Min.} \\ \Rightarrow \lambda_0 &= \frac{1}{2i} \frac{\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle}{(\Delta B)^2}\end{aligned}$$

Setzt man diesen in $I(\lambda)$ ein erhält man

$$\begin{aligned}I(\lambda_0) &= (\Delta A)^2 - \frac{1}{4} \frac{\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle^2}{(\Delta B)^2} + \frac{1}{2} \frac{\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle}{(\Delta B)^2} \\ &= (\Delta A)^2 + \frac{1}{4} \frac{\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle^2}{(\Delta B)^2} \geq 0 \\ \Rightarrow (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 &\geq \frac{1}{4} \langle i[\hat{A}, \hat{B}]\rangle\end{aligned}$$

Im allgemeinen sind die beiden Seiten ungleich. Die minimale Unschärfe $\Delta A \Delta B = \frac{1}{2} \sqrt{\langle i[\hat{A}, \hat{B}]\rangle}$ wird genau dann erreicht, wenn die Wellenfunktion ψ eine Gaußverteilung in den entsprechenden Observablen ist.

Beispiel: Orts- \hat{x} und Impulsoperator \hat{p}

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar \Rightarrow \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

6.4 Ehrenfest-Theorem

Sei \hat{A} ein linearer Operator mit dem Erwartungswert

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \int d^3\vec{x} \psi^* \hat{A} \psi$$

(i) zeitliche Änderung von $\langle \hat{A} \rangle$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle &= \int d^3\vec{x} \left(\left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \right) \hat{A} \psi + \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right) \psi + \psi^* \hat{A} \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi \right) \right) \\ &\quad \text{mit } \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{\hat{H}}{i\hbar} \psi; \quad \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H}\psi)^* \\ &= \int d^3\vec{x} \left(\frac{i}{\hbar} \left((\hat{H}\psi)^* \hat{A} \psi - \psi^* (\hat{A} \hat{H} \psi) \right) + \psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right) \psi \right) \\ &= \frac{i}{\hbar} \left(\langle \hat{H} \psi | \hat{A} \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A} \hat{H} \psi \rangle \right) + \left\langle \psi^* \left| \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right) \psi \right. \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [\hat{H}, \hat{A}] \psi \rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right\rangle\end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle$$

- (ii) Vergleich mit klassischer Mechanik: Mit den verallgemeinerten Orts- und Impulskordinaten q, p ist

$$\frac{d}{dt} A = \{H, A\} + \frac{\partial}{\partial t} A$$

Korrespondenz zwischen Quantenmechanik und klassische Mechanik

Klassische Mechanik	Quantenmechanik
$\{H, A\}$	$\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}]$
$A, \frac{\partial}{\partial t} A$	$\langle \hat{A} \rangle, \langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \rangle$

Ehrenfest-Theorem: Die klassischen Gleichungen gelten für die Erwartungswerte der entsprechenden Quantenmechanischen Operatoren

- (iii) Anwendung auf \hat{x} und \hat{p}

- Mit

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{x}] &= \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \hat{x} \right] = \frac{1}{2m} (\hat{p} [\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{x}] \hat{p}) \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \hat{p} + \frac{\hbar}{i} \hat{p} \right) = \frac{\hbar}{im} \hat{p} \end{aligned}$$

erhält man

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{x}] \rangle + \underbrace{\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{x} \right\rangle}_{=0} = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m}$$

-

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{p}] &= \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}), \hat{p} \right] = [V(\hat{x}), \hat{p}] \\ &= \left[V(\hat{x}), \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right] \text{ in Ortsraumdarstellung} \\ &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} V(x) = \frac{\hbar}{i} K(x) \end{aligned}$$

also ist

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}] \rangle + \underbrace{\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{p} \right\rangle}_{=0} = - \left\langle \frac{d}{dx} V \right\rangle = \langle K(x) \rangle$$

6.5 Symmetrietransformationen

Nach Kapitel 6.4 gilt

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right\rangle \quad (6.1)$$

für alle zulässigen Wellenfunktionen. Unter der Annahme $\frac{\partial}{\partial t} \hat{A} = 0$ geht (6.1) in

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = 0 \forall \psi \Leftrightarrow [\hat{H}, \hat{A}]$$

über. Also ist \hat{A} eine Erhaltungsgröße.

Bewegungskonstante	Invarianz des Systems (\hat{H}) unter einer Transformation (\hat{A})
Impulserhaltung	Translationsinvarianz
Drehimpulserhaltung	Rotationsinvarianz
Energierhaltung	Invarianz unter Zeittransformation

Dies ist das *Noethertheorem*.

Beispiele

- (i) Energieerhaltung (Ausnahme): Grundsätzlich gilt $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$ also gilt

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{H} \rangle = \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{H} \right\rangle = 0 \quad \text{falls} \quad \frac{\partial}{\partial t} \hat{H} = 0$$

Dies bedeutet Invarianz unter Zeitverschiebung. z.B. für $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}, t)$ muß $\frac{\partial}{\partial t} V \equiv 0$ gelten. Anmerkung: Die Zeit ist in der Quantenmechanik ein Parameter und kein Operator.

- (ii) Impulserhaltung: Da $\frac{\partial}{\partial t} \hat{p} = 0$ ist $\frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = 0$ falls $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$. Impulserhaltung ist gleichbedeutend mit Translationsinvarianz. $x \rightarrow x + a$ mit festem a beschreibt eine eindimensionale Translation. In der Quantenmechanik wird dieser Ausdruck zu

$$\hat{x} \rightarrow \hat{x} + a\hat{1} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}a} \hat{x} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}a}$$

Beweis

Nach Baker-Hausdorff gilt $e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}a} \hat{x} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}a} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{C}_n}{n!}$ mit $\hat{C}_0 = \hat{x}$, $\hat{C}_1 = [\frac{i}{\hbar}\hat{p}a, \hat{x}] = a$ und $\hat{C}_2 = [\frac{i}{\hbar}\hat{p}a, \hat{C}_1] = 0$ (d.h. $\hat{C}_n = 0$ mit $n > 1$). Also ist $e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}a} \hat{x} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}a} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\hat{C}_n}{n!} = \hat{x} + a$.

$$\hat{U}(\hat{a}) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{p}\cdot\hat{a}}$$

wird als Translationsoperator mit dem erzeugenden Operator der Translation \hat{p} bezeichnet. ($\hat{U}\hat{x}\hat{U}^{-1} = \hat{x} + a$). Da \hat{p} hermitesch ist \hat{U} unitär mit

$$\hat{U}^\dagger = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}^\dagger\cdot\hat{a}} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{p}\cdot\hat{a}} = \hat{U}^{-1}$$

Translationsinvarianz und Impulserhaltung

$$[\hat{H}, \hat{p}] = 0 \Rightarrow \begin{cases} \hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1} = \hat{H} & \text{Invarianz/Symmetrie} \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle = 0 \Rightarrow \langle \hat{p} \rangle = \text{konst} & \text{Erhaltungssatz} \end{cases}$$

z.B. für $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$ gilt $[\hat{H}, \hat{p}] = [\hat{V}, \hat{p}] = 0$ falls $V = \text{konst}$ also $\frac{\partial}{\partial x} V = -K = 0$ (freies Teilchen).

Bemerkung

(a) periodisches Potential $V(\vec{x} + \vec{a}) = V(\vec{x})$ also $\hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1} = \hat{H}$ da $\hat{U} V(\vec{x}) \hat{U}^{-1} = V(\vec{x} + \vec{a}) = V(\vec{x})$

(b) Bei abgeschlossenen Mehrteilchensystemen kann man Schwerpunkts- oder Relativkoordinaten wählen. Bei Schwerpunktskoordinaten ist \hat{H} unabhängig von der Schwerpunktsbedingung. Im Fall von Relativkoordinaten ist \hat{H} sogar trivial translationsinvariant.

(iii) Drehimpulserhaltung: Falls $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$ ist $\frac{d}{dt} \langle \hat{L} \rangle = 0$. Klassisch wird eine Rotation um die 3-Achse mit

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

In der Quantenmechanik wird diese Drehung durch

$$\begin{aligned} \hat{x} \rightarrow \hat{x}' &= e^{\frac{i}{\hbar} \hat{L}_3 \alpha} \hat{x} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{L}_3 \alpha} \\ \begin{pmatrix} \hat{x}'_1 \\ \hat{x}'_2 \\ \hat{x}'_3 \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{x}_1 \\ \hat{x}_2 \\ \hat{x}_3 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

beschrieben. Der Rotationsoperator ist im allgemeinen Fall

$$\hat{U}(\vec{\alpha}) = e^{\frac{i}{\hbar} \hat{L} \vec{\alpha}}$$

mit dem erzeugenden Operator \hat{L} . Es gilt

$$\hat{x}' = \hat{U} \hat{x} \hat{U}^{-1} = R(\vec{\alpha})$$

mit R als orthogonale 3×3 -Drehmatrix. Beweis: $\vec{x}'^2 = x'_i x'_i \stackrel{!}{=} R_{ij} x_j R_{ik} x_k = R_{ji}^T R_{ik} x_j x_k = \delta_{jk} x_j x_k = x_j x_j \rightarrow R^T R = 1$ also R orthogonal.

Rotationsinvarianz und Drehimpulserhaltung

$$[\hat{H}, \hat{L}] = 0 \Rightarrow \begin{cases} \hat{U} \hat{H} \hat{U}^{-1} = \hat{H} & \text{Symmetrie} \\ \frac{d}{dt} \langle \hat{L} \rangle = 0 \Rightarrow \langle \hat{L} \rangle = \text{konst} & \text{Drehimpulserhaltung} \end{cases}$$

z.B. für $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V}$ gilt $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$ falls $[\hat{p}, \hat{L}] = 0$ und $[\hat{V}, \hat{L}] = 0$. (letzteres gilt falls $V(\hat{x}) = V(|\hat{x}|)$)

6.6 Vollständiger Satz von Observablen

6.6.1 Eigenfunktionen und Eigenwerte

Als Eigenwert a_n bezeichnet man eine Zahl die die Gleichung

$$\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$$

mit einer zu dem Eigenwert passenden Eigenfunktion ψ_n erfüllt.

(i) Falls \hat{A} hermitesch ist, so sind die Eigenwerte a_n reell:

$$a_n^* = \langle \hat{A}\psi_n | \psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{A}\psi_n \rangle = a_n$$

(ii) Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten hermitescher Operatoren sind orthogonal:

$$\langle \hat{A}\psi_m | \psi_n \rangle = \langle \psi_m | \hat{A}\psi_n \rangle \Rightarrow \underbrace{(a_m - a_n)}_{\neq 0} \langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0 \Rightarrow \langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0$$

(iii) verschiedene Eigenfunktionen zum selben Eigenwert (Entartung) können orthogonalisiert werden.

$$\hat{A}\psi_\alpha = a\psi_\alpha \quad \alpha = 1, \dots, N \quad (N - \text{fache Entartung})$$

Dazu definieren wir eine $N \times N$ -Matrix $C_{\alpha\beta} = \langle \psi_\alpha | \psi_\beta \rangle$. Diese ist wegen $C_{\alpha\beta}^* = \langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle = C_{\beta\alpha}$ also $C^* = C^T \Rightarrow C^{*T} = C \Rightarrow C^\dagger = C$ hermitesch.

- C kann durch eine unitäre Matrix ($U^\dagger = U^{-1}$) diagonalisiert werden. D.h. es existiert eine Matrix U mit $U^\dagger C U = D$ und $D_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} d_\alpha$.
- transformierte Zustände $\phi_\alpha = \sum_\gamma U_{\gamma\alpha} \psi_\gamma$

$$\begin{aligned} \langle \phi_\alpha | \phi_\beta \rangle &= \sum_\gamma \sum_\delta \langle U_{\gamma\alpha} \psi_\gamma | U_{\delta\beta} \psi_\beta \rangle \\ &= U_{\gamma\alpha}^* \langle \psi_\gamma | \psi_\beta \rangle U_{\delta\beta} = U_{\alpha\gamma}^\dagger C_{\gamma\delta} U_{\delta\beta} \\ &= \left(U^\dagger C U \right)_{\alpha\beta} = D_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} d_\alpha \end{aligned}$$

(iv) Eigenfunktionen bilden ein vollständiges Orthonormalsystem.

$$\sum_m \psi_m^*(x') \psi_m(x) = \delta(x' - x) \quad (\text{in Ortsdarstellung})$$

Daraus folgt

$$\psi(x) = \int dx' \delta(x' - x) \psi(x') = \sum_m \int dx' \psi_m^*(x') \psi_m(x) \psi_m(x') = \sum_m c_m \psi_m(x)$$

mit $c_m = \langle \psi_m | \psi \rangle$. Damit gilt $\langle \hat{A} \rangle = \sum_m |c_m|^2 a_m$ und $1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_m |c_m|^2$.

6.6.2 Vertauschbarkeit und simultane Eigenfunktionen

\hat{A} , \hat{B} , \hat{C} seien hermitesche Operatoren.

- (i) Sei $\{\psi_n\}$ ein vollständiges System von Eigenfunktionen zu \hat{A} und \hat{B} also $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$ und $\hat{B}\psi_n = b_n\psi_n$. Dann ist gilt $[\hat{A}, \hat{B}]\psi_n = (b_n a_n - a_n b_n)\psi_n = 0$ d.h.

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

- (ii) Seien \hat{A} und \hat{B} vertauschbar. ($[\hat{A}, \hat{B}] = 0$)

- (a) Wenn die Eigenfunktionen von \hat{A} nicht entartet ($\hat{A}\psi = a\psi$) sind, dann gilt $\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{B}\hat{A}\psi = a\hat{B}\psi$ d.h. $\hat{B}\psi$ sind Eigenfunktionen zu \hat{A} mit demselben Eigenwert a . Wegen Nichtentartung muss gelten $\hat{B}\psi = b\psi$. Damit sind ψ simultane Eigenfunktionen von \hat{A} und \hat{B} .

- (b) Sind die Eigenfunktionen von \hat{A} N -fach entartet mit $\hat{A}\psi_\alpha = a\psi_\alpha$ $\alpha = 1, \dots, N$ dann können die Eigenfunktionen orthogonalisiert werden. ($\langle \psi_\beta | \psi_\alpha \rangle = \delta_{\alpha\beta}$)
 Dann ist $\hat{A}\hat{B}\psi_\alpha = \hat{B}\hat{A}\psi_\alpha = a\hat{B}\psi_\alpha$. Wegen Entartung ist $\hat{B}\psi_\alpha = \sum_{\gamma=1}^N B_{\alpha\gamma}\psi_\gamma$.
 ($\hat{B}\vec{\psi} = B\vec{\psi}$, B $N \times N$ -Matrix) B ist hermitesch, da $B_{\alpha\gamma} = \langle \psi_\gamma | \hat{B}\psi_\alpha \rangle = \langle \hat{B}\psi_\gamma | \psi_\alpha \rangle = \langle \psi_\gamma | \hat{B}\psi_\alpha \rangle^* = B_{\gamma\alpha}^*$ also $B = B^\dagger$. Diese Matrix kann mit Hilfe einer unitären Matrix U diagonalisiert werden: $U^\dagger B U = \tilde{B}$; $\tilde{B}_{\alpha\beta} = \tilde{b}_\alpha \delta_{\alpha\beta}$.
 Daraus folgt $U^\dagger B U U^\dagger = \tilde{B} U^\dagger \Rightarrow \underbrace{\hat{B} U^\dagger \vec{\psi}}_{\vec{\phi}} = U^\dagger \hat{B} \vec{\psi} = U^\dagger B \vec{\psi} = \tilde{B} U^\dagger \vec{\psi}$ d.h. $\phi_\alpha = \sum_{\beta=1}^N U_{\alpha\beta}^* \psi_\beta$ sind simultane Eigenfunktionen zu \hat{B} mit $\hat{B}\phi_\alpha = b_\alpha \phi_\alpha$; $\tilde{b}_\alpha = (U^\dagger B U)_{\alpha\alpha}$

- (iii) $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ hermitesche Operatoren

- vertauschbar
- gemeinsames System von Eigenfunktionen (nicht entartet) $\{\psi_{a,b,c,\dots}\}$

d.h. vollständiger Satz von Observablen. Die Zustände $\psi_{a,b,c,\dots}$ sind durch die Eigenwerte $\{a, b, c, \dots\}$ eindeutig charakterisiert. Observable sind gleichzeitig ohne Unschärfe messbar. Daher enthält $\{a, b, c, \dots\}$ die größtmögliche Information über ein System

- (iv) Sei \hat{O} ein weiterer Operator, der mit $\{\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots\}$ kommutiert.

Dann ist $\hat{O}\psi_{a,b,c,\dots} = F(a, b, c, \dots)\psi_{a,b,c,\dots}$ also $\hat{O} = F(a, b, c, \dots)$ eindeutig wegen Vertauschbarkeit.

6.7 Paritätsoperator

z.B. Potentialkasten: Zwei Klassen von Eigenfunktionen

- gerade Lösung $w_n(x) = w_n(-x)$ positive Parität
- ungerade Lösung $v_n(x) = -v_n(-x)$ negative Parität

Allgemein gilt

$$\psi(\vec{x}, t) \rightarrow \psi(-\vec{x}, t) = \begin{cases} +\psi(\vec{x}, t) & P = +1 \\ -\psi(\vec{x}, t) & P = -1 \end{cases}$$

(a) Definition Paritätsoperator \hat{P} :

$$\hat{P}\psi(\vec{x}, t) = \psi(-\vec{x}, t)$$

Eigenschaften von \hat{P}

- (i) $\hat{P}(\hat{P}\psi(\vec{x}, t)) = \hat{P}(\psi(-\vec{x}, t)) = \psi(\vec{x}, t) \Rightarrow \hat{P}^2 = \hat{1}$
- (ii) Projektionsoperator $\frac{1}{2}(1 \pm \hat{P})$. Für Projektionsoperatoren $\hat{\Pi}_i$ gilt $\hat{\Pi}_i^2 = \hat{\Pi}_i$, $\hat{\Pi}_i\hat{\Pi}_j = 0$ für $i \neq j$, $\sum_i \hat{\Pi}_i = 1$. Beweis für $\frac{1}{2}(1 \pm \hat{P})$: $\left(\frac{1}{2}(1 \pm \hat{P})\right)^2 = \frac{1}{4}(1 + \hat{P}^2 \pm 2\hat{P}) = \frac{1}{2}(1 \pm \hat{P})$, $\frac{1}{2}(1 + \hat{P})\frac{1}{2}(1 - \hat{P}) = \frac{1}{4}(1 - \hat{P}^2) = 0$, $\frac{1}{2}(1 + \hat{P}) + \frac{1}{2}(1 - \hat{P}) = 1$
- (iii) \hat{P} ist hermitesch: $\langle \phi | \hat{P}\psi \rangle = \int d^3\vec{x} \phi^*(\vec{x}, t) \psi(-\vec{x}, t)$
 $\stackrel{\vec{x} \rightarrow -\vec{x}}{=} \int d^3\vec{x} \phi^*(-\vec{x}, t) \psi(\vec{x}, t) = \int d^3\vec{x} (\hat{P}\phi(\vec{x}, t))^* \psi(\vec{x}, t) = \langle \hat{P}\phi | \psi \rangle$ d.h. $\hat{P}^\dagger = \hat{P}$ ist eine Observable.

(b) Paritätstransformationen und -erhaltung

(i)

$$\begin{aligned} \hat{p}\psi &= \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi \\ \hat{P}(\hat{p}\psi) &= -\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(-\vec{x}, t) = -\hat{p}\psi(-\vec{x}, t) \\ \hat{P}(\hat{p}\hat{P}^{-1}\hat{P}\psi) &= \hat{P}\hat{p}\hat{P}^{-1}(\hat{P}\psi) = \hat{P}\hat{p}\hat{P}^{-1}\psi(-\vec{x}, t) \\ \hat{P}\hat{p}\hat{P}^{-1} &= -\hat{p} \end{aligned}$$

(ii)

$$\begin{aligned} \hat{x}\psi &= \vec{x}\psi \\ \hat{P}(\hat{x}\psi) &= -\vec{x}\psi(-\vec{x}, t) = -\hat{x}\psi(-\vec{x}, t) \\ \hat{P}(\hat{x}\hat{P}^{-1}\hat{P}\psi) &= \hat{P}\hat{x}\hat{P}^{-1}(\hat{P}\psi) = \hat{P}\hat{x}\hat{P}^{-1}\psi(-\vec{x}, t) \\ \hat{P}\hat{x}\hat{P}^{-1} &= -\hat{x} \end{aligned}$$

Damit folgt für $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$: $\hat{P}\hat{H}\hat{P}^{-1} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(-\hat{x}) = \hat{H}$ für $V(|\hat{x}|)$. Also gilt für ein spiegelsymmetrisches Potential $\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P} : [\hat{H}, \hat{P}] = 0$. Da $\frac{\partial \hat{P}}{\partial t} = 0 \Rightarrow \frac{d\langle \hat{P} \rangle}{dt} = 0$ für alle ψ besteht Paritätserhaltung.

- (c) Paritätseigenfunktionen: $\hat{P}\psi = P\psi = \psi(-\vec{x}, t)$, $\hat{P}^2\psi = P^2\psi = \psi$ also sind $P = \pm 1$ die Eigenwerte des Paritätsoperators. Mit $\psi_{\pm} = \frac{1}{2}(1 \pm \hat{P})\psi$ ergeben sich die Eigenfunktionen

$$\hat{P}\psi_{\pm} = \frac{1}{2}(\hat{P} \pm 1)\psi = \begin{cases} +\frac{1}{2}(1 + \hat{P})\psi & +\psi_+ \\ -\frac{1}{2}(1 - \hat{P})\psi & -\psi_- \end{cases}$$

7 Operatormethoden

- Auffinden von Eigenwerten und -funktionen von Observablen
- Abstrahierung auf Eigenzustände von Observable die nicht mit Ort oder Impuls verknüpft sind (Spin, Drehimpuls)

7.1 Harmonischer Oszillator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 \quad [\hat{p}, \hat{x}] = \frac{\hbar}{i}$$

(i) Definition der Leiteroperatoren \hat{a} und \hat{a}^\dagger :

$$\begin{aligned}\hat{a} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} + i\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\omega\hbar}} \\ \hat{a}^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\hat{x} - i\frac{\hat{p}}{\sqrt{2m\omega\hbar}}\end{aligned}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned}\hat{p} &= i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a}) \\ \hat{x} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a})\end{aligned}$$

für den Orts- und Impulsoperator. Die Konstanten wurden dabei so gewählt, dass

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\frac{i}{\sqrt{2m\omega\hbar}}([\hat{p}, \hat{x}] - [\hat{x}, \hat{p}]) = 1$$

gilt. Weiterhin ist $[\hat{a}, \hat{a}] = 0$ und $[\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0$. In nächsten Schritt wird der Hamiltonoperator durch die beiden Leiteroperatoren ausgedrückt.

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}m\omega^2\hat{x}^2 &= \frac{\hbar\omega}{4}(\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}\hat{a}) \\ \frac{\hat{p}^2}{2m} &= \frac{\hbar\omega}{4}(-\hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}\hat{a}) \\ \hat{H} &= \frac{\hbar\omega}{2}(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger) = \frac{\hbar\omega}{2}(2\hat{a}^\dagger\hat{a} + [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]) = \hbar\omega\left(\hat{a}^\dagger\hat{a} + \frac{1}{2}\right)\end{aligned}$$

(ii) Sei u ein Eigenzustand von \hat{H} d.h. $\hat{H}u = Eu$ dann gilt

$$\begin{aligned}\hat{H}(\hat{a}^\dagger u) &= \left([\hat{H}, \hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger\hat{H}\right)u \\ &= \left(\hbar\omega\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{H}\right)u \\ &= (E + \hbar\omega)(\hat{a}^\dagger u)\end{aligned}$$

$$(\left[\hat{H}, \hat{a} \right] = \hbar\omega \left[\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a} \right] = -\hbar\omega \hat{a}, \left[\hat{H}, \hat{a}^\dagger \right] = \hbar\omega \hat{a}^\dagger)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}(\hat{a}u) &= (-\hbar\omega \hat{a} + \hat{a}\hat{H})u \\ &= (E - \hbar\omega)(\hat{a}u) \end{aligned}$$

d.h. $\hat{a}^\dagger u$ und $\hat{a}u$ sind ebenfalls Eigenzustände zu \hat{H} mit den Eigenwerten $(E + \hbar\omega)$ und $(E - \hbar\omega)$.

- \hat{a}^\dagger erzeugt einen Energiequant $\hbar\omega$ (Erzeugungsoperator)
- \hat{a} vernichtet einen Energiequant $\hbar\omega$ (Vernichtungsoperator)

(iii) Besetzungszahloperator: $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$

- $[\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a}; [\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger$
- $\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right)$

(iv) Auffinden des Eigenspektrums von \hat{n} : $\hat{n}\psi_n = n\psi_n; \langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$

- $n \geq 0$: Beweis: $0 \leq \langle \hat{a}\psi_n | \hat{a}\psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{n}\psi_n \rangle = n \langle \psi_n | \psi_n \rangle = n$. Also ist \hat{H} positiv definit.
- n ist ganzzahlig: Für den Beweis notwendig:

(1) $[\hat{n}, \hat{a}^m] = -m\hat{a}^m$: Beweis durch vollständige Induktion.

I.A. $[\hat{n}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger \hat{a}, \hat{a}] = -\hat{a}$

I.V. Behauptung sei wahr für m

I.S. $[\hat{n}, \hat{a}^{m+1}] = [\hat{n}, \hat{a}\hat{a}^m] = \hat{a}[\hat{n}, \hat{a}^m] + [\hat{n}, \hat{a}]\hat{a}^m = (-m)\hat{a}^{m+1} - \hat{a}^{m+1} = -(m+1)\hat{a}^{m+1}$

Wenn I.A. und I.S. dann gilt die Behauptung für alle m .

(2) $(\hat{a}^\dagger)^n \hat{a}^n \psi_m = \prod_{j=1}^n (m - n + j) \psi_m$: Beweis wiederum durch vollständige Induktion.

I.A. für $n = 1$: $\hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_m = n \hat{n} \psi_m = m \psi_m$

I.V. Behauptung sei wahr für n

I.S. $(\hat{a}^\dagger)^{n+1} \hat{a}^{n+1} \psi_m = (\hat{a}^\dagger)^n \hat{n} \hat{a}^n \psi_m = (\hat{a}^\dagger)^n [\hat{n}, \hat{a}^n] \psi_m + (\hat{a}^\dagger)^n \hat{a}^n \hat{n} \psi_m = -n (\hat{a}^\dagger)^n \hat{a}^n \psi_m + m (\hat{a}^\dagger)^n (\hat{a}^n \psi_m) = (m - n) \prod_{j=1}^n (m - n + j) \psi_m = (m - n) \prod_{j=2}^{n+1} (m - (n + 1) + j) \psi_m = \prod_{j=1}^{n+1} (m - (n + 1) + j) \psi_m$

Aus I.A. und I.S. folgt das die Behauptung für alle n wahr ist.

Der Beweis der Behauptung, das n ganzzahlig ist erfolgt durch Widerspruch: Angenommen es gibt einen Eigenzustand ψ_λ mit λ nicht ganzzahlig. Dann wählen wir eine kleinste Zahl $n_\lambda \in \mathbb{N}$ mit $n_\lambda - \lambda > 0$. Nun Betrachten wir den Zustand $\hat{a}^{n_\lambda} \psi_\lambda$. Dann ist $\hat{n}(\hat{a}^{n_\lambda} \psi_\lambda) = (\hat{a}^{n_\lambda} \hat{n} - n_\lambda \hat{a}^{n_\lambda}) \psi_\lambda = \underbrace{(\lambda - n_\lambda)}_{< 0} \hat{a}^{n_\lambda} \psi_\lambda$.

Um zu normieren brauchen wir noch das Skalarprodukt: $\langle \hat{a}^{n_\lambda} \psi_\lambda | \hat{a}^{n_\lambda} \psi_\lambda \rangle =$

$\langle \psi_\lambda | (\hat{a}^\dagger)^{n_\lambda} \hat{a}^{n_\lambda} \psi_\lambda \rangle = \prod_{j=1}^{n_\lambda} (\lambda - n_\lambda + j) \underbrace{\langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle}_{=1} = N > 0$. Damit ist $\frac{\hat{a}^{n_\lambda} \psi_\lambda}{\sqrt{N}}$ ein normierter Eigenzustand mit negativem Eigenwert. (Widerspruch) Daher ist λ ganzzahlig und das Spektrum von \hat{n} ist \mathbb{N}_0 . (Für später: $[\hat{n}, (\hat{a}^\dagger)^m] = m (\hat{a}^\dagger)^m$, Eigenwertspektrum von $\hat{H} = \hbar\omega (\hat{n} + \frac{1}{2}) \rightarrow E_n = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$ $n \in \mathbb{N}$)

(v) Konstruktion der Eigenzustände von \hat{H}

$$\hat{H}\psi_n = e_N\psi_n, \hat{n}\psi_n = n\psi_n \quad n \in \mathbb{N}_0$$

(a) Grundzustand ψ_0 : $\hat{n}\psi_0 = 0$ und $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = 1$. Die Absteigeprozedur bricht ab, da $\hat{n}\hat{a}\psi_0 = (-\hat{a} + \hat{a}\hat{n})\psi_0 = -\hat{a}\psi_0$ aber \hat{n} positiv definit also $\boxed{\hat{a}\psi_0 \equiv 0}$. Der niedrigste Eigenzustand $\hat{H}\psi_0 = \frac{\hbar\omega}{2}\psi_0$ wird auch als Nullpunktsenergie bezeichnet.

(b) Anregungszustände ψ_n ; $n \geq 1$: $\hat{n}(\hat{a}^\dagger\psi_0) = (\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{n})\psi_0 = \hat{a}^\dagger\psi_0$ d.h. $n = 1$. Normierung: $\langle \hat{a}^\dagger\psi_0 | \hat{a}^\dagger\psi_0 \rangle = \left\langle \psi_0 | \underbrace{\hat{a}\hat{a}^\dagger}_{1+\hat{a}^\dagger\hat{a}} \psi_0 \right\rangle = 1$. Also ist $\hat{a}^\dagger\psi_0$ der erste angeregte Zustand ψ_1 mit dem Energieeigenwert $\frac{3}{2}\hbar\omega$.

Sei ψ_n der n -te angeregte Zustand mit $\langle \psi_n | \psi_n \rangle = 1$, dann ist $\hat{H}\hat{a}^\dagger\psi_n =$

$$\left(\underbrace{\hbar\omega\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{H}}_{[\hat{H}, \hat{a}^\dagger]} \right) \psi_n = \hbar\omega \left(1 + n + \frac{1}{2}\right) \hat{a}^\dagger\psi_n \quad \text{d.h. } \psi_{n+1} \sim \hat{a}^\dagger\psi_n. \quad \text{Normierung:}$$

$$\langle \hat{a}^\dagger\psi_n | \hat{a}^\dagger\psi_n \rangle = \langle \psi_n | \hat{a}\hat{a}^\dagger\psi_n \rangle = \langle \psi_n | (1 + \hat{n})\psi_n \rangle = (1 + n) \quad \text{also gilt}$$

$$\psi_{n+1} = \frac{1}{\sqrt{n+1}} \hat{a}^\dagger\psi_n$$

analog findet man

$$\psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}\psi_n \quad n \geq 1$$

Folglich hat man die Eigenzustände

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^\dagger \psi_{n-1} = \dots = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 \quad n \in \mathbb{N}_0$$

mit den Energieeigenwerten

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Bemerkung

(1) Orthogonalität: (Beweis für $n \geq m$)

$$\begin{aligned}\langle \psi_n | \psi_m \rangle &= \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \left\langle (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0 | (\hat{a}^\dagger)^m \psi_0 \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \left\langle \psi_0 | (\hat{a})^n (\hat{a}^\dagger)^m \psi_0 \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \left\langle \psi_0 | (\hat{a})^{n-1} \hat{a} \hat{a}^\dagger (\hat{a}^\dagger)^{m-1} \psi_0 \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!m!}} \left\langle \psi_0 | (\hat{a})^{n-1} (\hat{a}^\dagger)^{m-1} (\hat{n} + (m-1) + 1) \psi_0 \right\rangle \\ &= \frac{m}{\sqrt{n!m!}} \left\langle \psi_0 | (\hat{a})^{n-1} (\hat{a}^\dagger)^{m-1} \psi_0 \right\rangle \\ &= \frac{m!}{\sqrt{n!m!}} \left\langle \psi_0 | \underbrace{\hat{a}^{n-m} \psi_0}_{\delta_{nm}} \right\rangle = \delta_{nm}\end{aligned}$$

(2) Ortsraumdarstellung

$$\begin{aligned}\hat{a} &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} + x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ \hat{a}^\dagger &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{x}{x_0} - x_0 \frac{\partial}{\partial x} \right)\end{aligned}$$

mit $x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$. Im Grundzustand gilt $\hat{a}\psi_0 = 0$

$$\begin{aligned}\psi_0'(x) &= -\frac{x}{x_0^2} \psi_0 \Rightarrow \frac{d\psi_0}{\psi_0} = -\frac{x}{x_0^2} dx \\ &\Rightarrow \ln \psi_0 = -\frac{1}{2} \frac{x^2}{x_0^2} \\ &\Rightarrow \psi_0 = N e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{x_0^2}}\end{aligned}$$

Normierung $\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle \stackrel{!}{=} 1$:

$$\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle = |N|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{x_0^2}} dx \stackrel{!}{=} 1 \Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}}$$

Damit ergibt sich für die Wellenfunktion im Grundzustand

$$\psi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{x_0^2}}$$

Für die angeregten Zustände erhält man mit der Gleichung

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n}} (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0(x)$$

und der Substitution $y = \frac{x}{x_0}$ die Lösung

$$\begin{aligned}\psi_n(x_0 y) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{1}{\sqrt{x_0 \sqrt{\pi}}} \left(y - \frac{d}{dy}\right)^n e^{-\frac{1}{2}y^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2^n n! x_0 \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}y^2} \underbrace{\left(e^{+\frac{1}{2}y^2} \left(y - \frac{d}{dy}\right)^n e^{-\frac{1}{2}y^2} \right)}_{\text{Hermite'sche Polynome } H_n(y)}\end{aligned}$$

Die Parität von ψ_n ist gerade bei geradem n und ungerade bei ungeradem n .

Beispiele

$$\begin{aligned}H_0(y) &= 1 \\ H_1(y) &= 2y \\ H_2(y) &= 4y^2 - 2 \\ H_3(y) &= 8y^3 - 12y\end{aligned}$$

Zur Bestimmung der Hermite-Polynome kann auch die Gleichung

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y)$$

genutzt werden.

(3) Vollständigkeit: Nach dem Entwicklungssatz gilt

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(x) \psi_n(x') = \delta(x - x')$$

(4) Nullpunktenergie:

$$\begin{aligned}\langle \hat{x} \rangle &= \left\langle \psi_n \left| \frac{x_0}{\sqrt{2}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \right| \psi_n \right\rangle = 0 \\ (\Delta x)^2 &= \langle \hat{x}^2 \rangle - \langle \hat{x} \rangle^2 = \frac{x_0^2}{2} \left\langle \psi_n \left| (\hat{a}^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^{\dagger 2}) \right| \psi_n \right\rangle = \frac{x_0^2}{2} (1 + 2n) \\ \langle p \rangle &= \left\langle \psi_n \left| \frac{\hbar}{i} \frac{1}{x_0 \sqrt{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \right| \psi_n \right\rangle = 0 \\ (\Delta p)^2 &= \frac{\hbar^2}{2x_0^2} \left\langle \psi_n \left| (-\hat{a}^2 + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} - \hat{a}^{\dagger 2}) \right| \psi_n \right\rangle = \frac{\hbar^2}{2x_0^2} (1 + 2n) \\ \Delta x \Delta p &= \frac{\hbar}{2} (1 + 2n)\end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned}\langle \hat{x}^2 \rangle &= \frac{x_0^2}{2} (1 + 2n) \\ \langle \hat{p}^2 \rangle &= \frac{\hbar^2}{2x_0^2} (1 + 2n)\end{aligned} \right\} \xrightarrow{n=0} \langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{\langle \hat{p}^2 \rangle}$$

Damit ergibt sich für die Energie im Grundzustand

$$E_0 = \langle \hat{H} \rangle_0 = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \hat{x}^2 \rangle = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} + \frac{\hbar^2 m \omega^2}{8} \frac{1}{\langle \hat{p}^2 \rangle}$$

Aus der Ableitung

$$\frac{d}{d \langle \hat{p}^2 \rangle} E_0 = \frac{1}{2m} - \frac{\hbar^2 m \omega^2}{8} \frac{1}{\langle \hat{p}^2 \rangle^2} \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \langle \hat{p}^2 \rangle = \frac{\hbar m \omega}{2}$$

erhält man die minimale Energie im Grundzustand

$$(E_0)_{\min} = \frac{\hbar \omega}{2}$$

die auch als Nullpunktenergie bezeichnet wird.

(5) Vergleich mit klassischen Oszillator (siehe Übung)

$$\begin{aligned} x &= A \sin \omega t \\ p &= A m \omega \cos \omega t \\ E &= \frac{1}{2} m \omega^2 A^2 \end{aligned}$$

7.2 Drehimpuls und Spin

- Bahndrehimpuls $\hat{L} = \hat{x} \times \hat{p}$ mit dem Kommutator $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i \hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$
 - Spin \hat{S} , Gesamtdrehimpuls $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$
 - Kern-Teilchenphysik: Isospin \hat{I}
 - Für \hat{J} , \hat{S} und \hat{I} gilt die gleiche Algebra wie für \hat{L}
- (i) allgemeine Diskussion für $\hat{J} = (\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3)$ erzeugender Operator einer unitären Transformation $U = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \cdot \hat{J}}$ mit dem Kommutator $[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = i \hbar \varepsilon_{ijk} \hat{L}_k$ sowie $\hat{J}_i = \hat{J}_i^\dagger$ (also hermitesch)
- (ii) "Cassini"-Operator: (aus der Gruppentheorie) $\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2$

$$\begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{J}_i] &= [\hat{J}_j \hat{J}_j, \hat{J}_i] = \hat{J}_j [\hat{J}_j, \hat{J}_i] + [\hat{J}_j, \hat{J}_i] \hat{J}_j \\ &= i \hbar (\hat{J}_j \varepsilon_{jik} \hat{J}_k + \varepsilon_{jik} \hat{J}_k \hat{J}_j) = i \hbar (\hat{J}_j \varepsilon_{jik} \hat{J}_k + \varepsilon_{kij} \hat{J}_j \hat{J}_k) \\ &= i \hbar (\hat{J}_j \varepsilon_{jik} \hat{J}_k - \varepsilon_{jik} \hat{J}_j \hat{J}_k) = 0 \end{aligned}$$

(iii) Satz vertauschbarer Operatoren: \hat{J}^2 und eine Komponente von \hat{J} . Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wählt man \hat{J}_3

- $\{\hat{J}^2, \hat{J}_3\}$ gemeinsames System von Eigenfunktionen (Eigenvektoren)
- $\{\hat{J}, \hat{J}_3\}$ vollständiger Satz von Observablen (nicht entartet)

(iv) Suche simultane Eigenfunktionen von \hat{J}^2 und \hat{J}_j und deren Eigenwerte

- orthonormale Zustände ψ_{jm} ; $\langle \psi_{jm} | \psi_{j'm'} \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'}$
- $\hat{J}^2 \psi_{jm} = \hbar^2 j(j+1) \psi_{jm}$ (EW j)
- $\hat{J}_3 \psi_{jm} = \hbar m \psi_{jm}$

(a) Leiteroperator: $\hat{J}_\pm = \hat{J}_1 \pm i\hat{J}_2$; $\hat{J}_\pm^\dagger = \hat{J}_\mp$

Kommutatoralgebra

$$(1) \quad [\hat{J}_+, \hat{J}_-] = [\hat{J}_1, -i\hat{J}_2] + i[\hat{J}_2, \hat{J}_1] = -2i[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = 2\hbar\hat{J}_3$$

$$(2) \quad [\hat{J}_3, \hat{J}_\pm] = [\hat{J}_3, \hat{J}_1] \pm i[\hat{J}_3, \hat{J}_2] = i\hbar(\hat{J}_2 \mp i\hat{J}_1) = \pm\hbar\hat{J}_\pm$$

$$(3) \quad [\hat{J}^2, \hat{J}_\pm] = 0$$

$$(4) \quad \hat{J}^2 = \hat{J}_+ \hat{J}_- + \hat{J}_3^2 - \hbar\hat{J}_3 = \hat{J}_- \hat{J}_+ + \hat{J}_3^2 + \hbar\hat{J}_3$$

$$\text{Beweis: } \hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 - i\hat{J}_1 \hat{J}_2 + i\hat{J}_2 \hat{J}_1 = \hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 - i[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = \hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 + \hbar\hat{J}_3$$

$\hat{J}_\pm \psi_{jm}$ sind Eigenvektoren von \hat{J}^2 und \hat{J}_3 mit Eigenwerten j und $m \pm 1$.

$$(1) \quad \hat{J}^2 \hat{J}_\pm \psi_{jm} = \hbar^2 j(j+1) \hat{J}_\pm \psi_{jm}$$

$$(2) \quad \hat{J}_3 \hat{J}_\pm \psi_{jm} = (\hat{J}_\pm \hat{J}_3 \pm \hbar\hat{J}_3) \psi_{jm} = \hbar(m \pm 1) \hat{J}_\pm \psi_{jm}$$

D.h. \hat{J}_+ ist Aufsteige- und \hat{J}_- ist Absteigeoperator.

(b) Spektren von \hat{J}^2, \hat{J}_3 : Aus

$$\langle \hat{J} \psi_{jm} | \hat{J} \psi_{jm} \rangle = \langle \psi_{jm} | \hat{J}^2 \psi_{jm} \rangle = \hbar^2 j(j+1) \geq 0$$

folgt $j \geq 0$ oder $j \leq -1$. Letzteres kann durch die Substitution $j \rightarrow j' = -j - 1$ in $j' \geq 0$ überführt werden, also genügt es $j \geq 0$ zu betrachten.

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_\pm \psi_{jm} | \hat{J}_\pm \psi_{jm} \rangle &= \langle \psi_{jm} | \hat{J}_\mp \hat{J}_\pm \psi_{jm} \rangle = \langle \psi_{jm} | (\hat{J}^2 - \hat{J}_3^2 \mp \hbar\hat{J}_3) \psi_{jm} \rangle \\ &= \hbar^2 (j(j+1) - m^2 \mp m) \geq 0 \end{aligned}$$

also gilt

$$j(j+1) \geq \begin{cases} m^2 + m & j \geq 0 \\ m^2 - m & -j \leq m \leq j \end{cases}$$

Konsequenzen

(1) Normierung: $\psi_{j,m\pm 1} = \frac{1}{N_{\pm}} \hat{J}_{\pm} \psi_{jm}$

$$\langle \psi_{j,m\pm 1} | \psi_{j,m\pm 1} \rangle |N_{\pm}|^2 = \langle \psi_{jm} | \hat{J}_{\mp} \hat{J}_{\pm} \psi_{jm} \rangle = \hbar^2 (j(j+1) - m^2 \mp m)$$

Daraus folgt

$$N_{\pm} = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)}$$

(2) Zustände für einen gegebenen Wert von $j \geq 0$

- $\max \{m\} = j$

$$\begin{aligned} \hat{J}_+ \psi_{jj} &= 0 \text{ da } N_+(j, j) = 0 \\ \hat{J}_- \psi_{jj} &= N_-(j, j) \psi_{j, j-1} = \hbar \sqrt{2j} \psi_{j, j-1} \\ \hat{J}_- \psi_{j, j-1} &= N_-(j, j-1) \psi_{j, j-2} = \hbar \sqrt{4j-2} \psi_{j, j-2} \end{aligned}$$

- $\min \{m\} = -j$

$$\begin{aligned} \hat{J}_- \psi_{j, -j} &= 0 \text{ da } N_-(j, -j) = 0 \\ \hat{J}_+ \psi_{j, -j} &= \hbar \sqrt{2j} \psi_{j, -j+1} \end{aligned}$$

(3) Mögliche Werte von j

Damit man von $\max \{m\} = j$ in k Schritten nach $\min \{m\} = -j$ kommt muß gelten $j - k = -j$ also $j = \frac{k}{2}$ mit $k \in \mathbb{N}$:

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

komplettes Spektrum:

$$\begin{array}{ll} j = 0 & m = 0 \\ j = \frac{1}{2} & m = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \\ j = 1 & m = +1, 0, -1 \\ j & m = \underbrace{j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j}_{(2j+1) \text{ Zustände}} \end{array}$$

(c) Teilchen mit ganzzahligem (intrinsischen) "Drehimpuls" $j = 0, 1, 2 \dots$ nennt man Bosonen. (Bose-Einstein-Statistik) Teilchen mit halbzahligem "Drehimpuls" $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$ nennt man Fermionen (Fermi-Dirac-Statistik).

Im Gegensatz zu ganzzahligem Spin hat halbzahliger Spin kein klassisches Analogon.

- Insbesondere ist der Bahndrehimpuls $\hat{L} = \hat{x} \times \hat{p}$ mit

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 \psi_{lm} &= \hbar l(l+1) \psi_{lm} \quad l \in \mathbb{N}_0 \\ \hat{L}_3 \psi_{lm} &= \hbar m \psi_{lm} \quad -l \leq m \leq l \end{aligned}$$

ganzzahlig, da eine Drehung um 2π die Identität ist. z.B. $e^{\frac{i}{\hbar} \alpha \hat{L}_3} \psi_{lm} = e^{i\alpha m} \psi_{lm} = \psi_{lm}$ mit $\alpha = 2\pi$ folgt aus $e^{i2\pi m} \stackrel{!}{=} 1$ das $m \in \mathbb{N}_0$

- Protonen, Neutronen und Elektronen tragen den Spin $\frac{1}{2}$. (Fermionen) Das Photon hat den Spin 1. (Bosonen) (Higgs-Boson Spin 0)
- Richtungsquantisierung: Der Drehimpuls(Spin-)-Vektor kann nur bestimmte Einstellungen relativ zur Quantisierungsachse (3-Achse) einnehmen

Bemerkung

Ein Strahl von neutralen Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen wird im inhomogenen \vec{B} -Feld aufgespalten. (*Stern-Gerlach-Experiment*)

7.3 Bahndrehimpuls in Ortsraumdarstellung

- Bahndrehimpulsoperator $\hat{L} = \hat{x} \times \hat{p} = \frac{\hbar}{i} (\vec{x} \times \vec{\nabla})$
- simultane Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_3
- in Kugelkoordinaten

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \vartheta \cos \varphi & r &\geq 0 \\ x_2 &= r \sin \vartheta \sin \varphi & 0 &\leq \vartheta < \pi \\ x_3 &= r \cos \vartheta & 0 &\leq \varphi < 2\pi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_1 &= \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \varphi \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_2 &= \frac{\hbar}{i} \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ \hat{L}_3 &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \\ \hat{L}^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \\ \hat{L}_{\pm} &= \hat{L}_1 \pm i \hat{L}_2 = \hbar e^{\pm i \varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \end{aligned}$$

(i) Somit lauten die Eigenwert-Gleichungen

$$\begin{aligned} \hat{L}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ &= \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ \hat{L}_3 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \end{aligned}$$

Diese Differentialgleichungen lassen sich durch den Ansatz

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \theta_{lm}(\vartheta) \phi_m(\varphi)$$

separieren:

(a) $\frac{\partial}{\partial \varphi} \phi_m(\varphi) = im\phi_m(\varphi)$

Man sieht sofort, dass $\phi_m(\varphi) \sim e^{im\varphi}$ gelten muss. Aufgrund der Hermitizität und der Stetigkeit gilt $\phi_m(\varphi, 2\pi) = \phi_m(\varphi)$ also $e^{i2\pi m} = 1 \Rightarrow m \in \mathbb{N}$ und $l = 0, 1, 2 \dots$ mit $-l \leq m \leq +l$

(b) $\left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cos \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \theta_{lm}(\vartheta) = -l(l+1) \theta_{lm}(\vartheta)$

(Siehe Jackson - ED, Schwabel - QM) Lösung sind die zugeordneten Legendre-Funktionen $\theta_{lm}(\vartheta) \sim P_l^m(\cos \vartheta)$

D.h. die gesuchten simultanen Eigenfunktionen sind Kugelfunktionen

$$Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \theta_{lm}(\vartheta) \phi_m(\varphi) = (-1)^n \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi}$$

mit

$$P_l^m(\xi) = (-1)^{l+m} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(1-\xi^2)^{-\frac{m}{2}}}{2^l l!} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^{l-m} (1-\xi^2)^l$$

Normierung

$$\langle Y_{lm} | Y_{lm} \rangle = \int_{\text{Einheitskreis}} d\Omega Y_{lm}^* Y_{lm} = 1$$

Vollständigkeit

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta', \varphi') Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \delta(\cos \vartheta' - \cos \vartheta) \delta(\varphi' - \varphi)$$

(ii) Konstruktion der Eigenfunktionen in Analogie zum Harmonischen Oszillator

(1) Mit $\hat{L}_+ Y_{ll} = \hbar e^{i\varphi} \left(\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{ll} = 0$ kann $Y_{ll}(\vartheta, \varphi)$ ermittelt werden.

(2) Aus

$$\begin{aligned} \hat{L}_- Y_{ll} &= \hbar \sqrt{2l} Y_{l, l-1} = \hbar e^{-i\varphi} \left(-\frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) Y_{ll} \\ \hat{L}_- Y_{l, l-1} &= \hbar \sqrt{2(l-1)} Y_{l, l-2} \\ &\vdots \\ \hat{L}_- Y_{l, -l} &= 0 \end{aligned}$$

also $\hat{L}_- Y_{l, -l+1} = \hbar \sqrt{2l} Y_{l, -l}$ wird Y_{lm} mit $-l \leq m \leq +l$ berechnet.

(iii) Parität: für Polarkoordinaten bedeutet Raumspiegelung

$$\hat{P} f(\vartheta, \varphi) = f(\pi - \vartheta, \pi + \varphi)$$

also

$$\begin{aligned}\sin \vartheta &\rightarrow \sin \vartheta \\ \cos \vartheta &\rightarrow -\cos \vartheta \\ \sin \varphi &\rightarrow -\sin \varphi \\ \cos \varphi &\rightarrow -\cos \varphi\end{aligned}$$

D.h

$$\begin{aligned}\hat{P}Y_{lm}(\vartheta, \varphi) &= Y_{lm}(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = e^{i\pi m} P_l^m(-\cos \vartheta) \dots \\ &= (-1)^{l-m} (-1)^m Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \\ &= (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\end{aligned}$$

Damit sind die Y_{lm} simultane Eigenfunktionen zu \hat{P} mit den Eigenwerten $P = (-1)^l$. \hat{L}^2 und \hat{L}_3 bilden einen vollständigen Satz von Observablen. \hat{P} ist keine unabhängige Observable!

(iv) Bezeichnungen

l	Bezeichnung
0	s-Orbital
1	p-Orbital
2	d-Orbital
3	f-Orbital

8 Allgemeiner Formalismus

- Matrixdarstellungen
- Dirac-Notation
- Schrödinger-, Heisenberg-, Dirac-Bild

8.1 Matrixdarstellung

8.1.1 Spin

- Basiszustände ψ_{jm} zu festem $j = 0, \frac{1}{2}, 1 \dots$ bilden $(2j + 1)$ -dimensionalen Vektorraum (Hilbertraum)

$$\psi_{jj} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \left. \vphantom{\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}} \right\} (2j + 1)\text{-Stellen, } \psi_{jj-1} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \dots \psi_{j-j} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix}$$

Also $\langle \psi_{jm'} | \psi_{jm} \rangle = \delta_{mm'}$

- Operatoren sind $(2j + 1) \times (2j + 1)$ -Matrizen

$$O\psi_{jm} = \psi'_{jm} = \sum_{m=-j}^j o_m \psi_{jm}$$

Angewandt auf Spin-Operatoren erhält man

$$\begin{aligned} \langle \psi_{jm} | \hat{J}^2 \psi_{jm'} \rangle &= \hbar^2 j(j+1) \langle \psi_{jm} | \psi_{jm'} \rangle = \hbar^2 j(j+1) \delta_{mm'} \\ \rightarrow J^2 &= \hbar^2 j(j+1) \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix} \\ \rightarrow J^2 \psi_{jm} &= \hbar^2 j(j+1) \psi_{jm} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{jm} | \hat{J}_3 \psi_{jm'} \rangle &= \hbar m \langle \psi_{jm} | \psi_{jm'} \rangle = \hbar m \delta_{mm'} \\ \rightarrow J_3 &= \hbar \begin{pmatrix} j & & & 0 \\ & j-1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & -j+1 \\ & & & & -j \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \psi_{jm} | \hat{J}_+ \psi_{jm'} \rangle &= \hbar \sqrt{j(j+1) - m'(m'+1)} \delta_{mm'+1} \\ \rightarrow J_+ &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2j} & & 0 \\ & 0 & \sqrt{4j-2} & \\ & & \ddots & \ddots \\ 0 & & & 0 & \sqrt{2j} \\ & & & & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Analog erhält man

$$\begin{aligned} \langle \psi_{jm} | \hat{J}_- \psi_{jm'} \rangle &= \langle \hat{J}_-^\dagger \psi_{jm} | \psi_{jm'} \rangle = \langle \hat{J}_+ \psi_{jm} | \psi_{jm'} \rangle = \langle \psi_{jm'} | \hat{J}_+ \psi_{jm} \rangle^* \\ \rightarrow J_- &= (J_+)^*_{m'm} = (J_+^\dagger)_{mm'} = J_+^\dagger \end{aligned}$$

Beispiel

(i) $j = 0, m = 0$ (Spin 0) hat die triviale Darstellung ψ_{00} mit den Operatoren $J^2 = 0, J_3 = 0, J_\pm = 0$. Also $J_1, J_2, J_3 = 0$. Diese erfüllen die Algebra $[J_i, J_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} J_k$. Weiterhin gilt $U = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \vec{J}} = 1$

(ii) $j = \frac{1}{2}, m = \pm \frac{1}{2}$ (Spin $\frac{1}{2}$)

- Zustände $\psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ und $\psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\begin{aligned} J^2 &= \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}; J_3 = \hbar \begin{pmatrix} +\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_3 \\ J_+ &= \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}; J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$J_1 = \frac{1}{2} (J_+ + J_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_1$$

$$J_2 = \frac{1}{2i} (J_+ - J_-) = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_2$$

Mit σ_i werden als Paulimatrizen bezeichnet. Bei Spin $\frac{1}{2}$ gilt $\vec{S} = (S_1, S_2, S_3) = \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma}$. Damit geht $[S_i, S_j] = i\hbar \varepsilon_{ijk} S_k$ in $[\sigma_i, \sigma_j] = 2i \varepsilon_{ijk} \sigma_k$ über.

- endliche Transformation $U = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \vec{S}} = e^{\frac{i}{2} \vec{\alpha} \vec{\sigma}}$
- allgemeiner Zustand (Spiner): $\psi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\psi_{\frac{1}{2}} + b\psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}$. Aus der Normierung $\langle \psi | \psi \rangle$ folgt dass $|a|^2 + |b|^2 = 1$ ist.

- Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung des Spins den Wert $\frac{\hbar}{2}$ ($-\frac{\hbar}{2}$) zu finden ist $|a|^2$ ($|b|^2$).

$$|a|^2 = \left| \left\langle \psi_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}} | \psi \right\rangle \right|^2$$

$$|b|^2 = \left| \left\langle \psi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} | \psi \right\rangle \right|^2$$

- (iii) $j = 1, m = +1, 0 - 1$ (Spin 1) mit Basis $\psi_{11} = (1 \ 0 \ 0)$, $\psi_{10} = (0 \ 1 \ 0)$, $\psi_{1-1} = (0 \ 0 \ 1)$

$$J^2 = 2\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; J_3 = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$J_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; J_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \end{pmatrix}$$

$$J_1 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}; J_2 = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}$$

Der allgemeine Zustand ist $\psi = \sum_{m=-1}^1 a_m \psi_{1m}$ und es existiert die endl. Transformation $U = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{\alpha} \vec{J}}$

- (iv) $j = \frac{3}{2}, m = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ (siehe Übung)

8.1.2 Matrizendarstellung des harmonischen Oszillators

Folgendes ist bekannt: $\hat{H} = \hbar\omega (\hat{n} + \frac{1}{2})$; $\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$; $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$; $\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$; $E_n = \hbar\omega (n + \frac{1}{2})$; $n = 0, 1, 2, \dots$; $\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}} \hat{a}^{\dagger n} \psi_0$; $\hat{a}\psi_0 = 0$; $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$

- Die Basisvektoren $\psi_0 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$; $\psi_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}$; $\psi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ \vdots \end{pmatrix}$; ... spannen einen unendlich

dimensionalen vollständigen Vektorraum mit Skalarprodukt $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$ auf. (Hilbertraum)

- Die Operatoren \hat{A} sind ∞ -dimensionale Matrizen mit den Elementen $A_{mn} = \langle \psi_m | \hat{A} \psi_n \rangle$ mit $n, m = 0, 1, 2, \dots$: für \hat{H} : $H_{mn} = \langle \psi_m | \hat{H} \psi_n \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} (2n + 1) \delta_{nm}$ d.h.

$$H = \frac{\hbar\omega}{2} \begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & 3 & & \\ & & 5 & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}$$

analog gilt für \hat{a} $a_{mn} = \langle \psi_m | \hat{a} \psi_n \rangle = \sqrt{n} \delta_{mn-1}$ also

$$a = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & & 0 \\ & 0 & \sqrt{2} & \\ & & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & & & \ddots \\ & & & & \ddots \end{pmatrix}, a^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & & & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & & \\ & \sqrt{2} & 0 & \\ & & \sqrt{3} & 0 \\ 0 & & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a} \rightarrow a^\dagger a = \begin{pmatrix} 0 & & 0 \\ & 1 & \\ & & 2 \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix} \text{ Besetzungszahloperator}$$

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger) \rightarrow x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & & 0 \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \\ & \sqrt{2} & 0 & \ddots \\ 0 & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

$$\hat{p} = -i\sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} (\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \rightarrow p = \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & & 0 \\ -\sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & \\ & -\sqrt{2} & 0 & \ddots \\ 0 & & \ddots & \ddots \end{pmatrix}$$

Man kann dann mit diesen Matrizen wie gewohnt rechnen: z.B. der Kommutator $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$: $a_{lm} a_{mn}^\dagger - a_{lm}^\dagger a_{mn} = \sqrt{m} \sqrt{n+1} \delta_{lm-1} \delta_{mn+1} - \sqrt{m+1} \sqrt{n} \delta_{lm+1} \delta_{mn-1} = (n+1) \delta_{ln} - n \delta_{ln} = \delta_{ln} \Rightarrow [a, a^\dagger] = 1$. Mit den allgemeinen Zuständen $\psi =$

$$\sum_n c_n \psi_n = \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \text{ und } \phi = \sum_n d_n \psi_n = d \text{ folgt für das Skalarprodukt } \langle \phi | \psi \rangle = \sum_{n,m} \langle d_n \psi_n | c_m \psi_m \rangle = \sum_{n,m} d_n^* c_m \delta_{nm} = d^\dagger c$$

8.1.3 Allgemeine Eigenschaften von Matrixdarstellungen

Seien \hat{A} ein Operatoren und $\{\psi_n\}$ ein vollständiges Orthonormalsystem. Dann hat \hat{A} die Matrixdarstellung $A_{mn} = \langle \psi_m | \hat{A} \psi_n \rangle$.

- (i) \hat{A} hermitesch $\Rightarrow A$ hermitesch also $A_{nm}^* = A_{mn}$
- (ii) $\{\psi_n\}$ Eigenbasis von \hat{A} mit Eigenwerten $\{a_n\}$, also $\hat{A} \psi_n = a_n \psi_n \Rightarrow A_{mn} = a_n \delta_{mn}$ (diagonale Matrix)

- (iii) Sei $\{\tilde{\psi}_n\}$ zweites vollständiges Orthonormalsystem von \hat{A} . Dann existiert mit \tilde{A} mit $\langle \tilde{\psi}_m | \hat{A} \tilde{\psi}_n \rangle$ eine entsprechende Matrixdarstellung, also $\tilde{A} = U^\dagger A U$ wobei U eine unitäre Matrix ist. ($U^\dagger U = 1$)

Beweis

Wegen Vollständigkeit von $\{\psi_n\}$: $\tilde{\psi}_n = U_{in} \psi_i \Rightarrow \langle \tilde{\psi}_m | \tilde{\psi}_n \rangle = \delta_{mn} = U_{im}^* U_{jn} \langle \psi_i | \psi_j \rangle = U_{im}^* U_{in} = (U^\dagger)_{mi} U_{in} = U^\dagger U = 1$

Also $\tilde{A}_{mn} = U_{im}^* \langle \psi_i | \hat{A} \psi_j \rangle U_{jm} \Rightarrow \tilde{A} = U^\dagger A U$

- (iv) allgemeiner Zustand: $\psi = \tilde{n}_n \tilde{\psi}_n = \tilde{c}_n U_{mn} \psi_m = c_m \psi_m \Rightarrow U \tilde{c} = c$; $U^\dagger c = \tilde{c}$
- (v) Skalarprodukte $\varphi = \tilde{d}_n \tilde{\psi}_n$; $\psi = \tilde{c}_n \tilde{\psi}_n$; $\varphi = d_n \psi_n$; $\psi = c_n \psi_n$;
 $\langle \varphi | \psi \rangle = \tilde{d}_n^* \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{\psi}_m \rangle \tilde{c}_m = \tilde{d}_n^* \tilde{c}_n = \tilde{d}^\dagger \tilde{c} = \tilde{d}^\dagger U U^\dagger \tilde{c} = d^\dagger c$
- (vi) Erwartungswerte: $\langle \hat{A} \rangle_\psi = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = c_m^* \langle \psi_m | \hat{A} \psi_n \rangle c_n = c^\dagger A c$. Dies legt die Notation $\psi, c \rightarrow |\psi\rangle$, $\psi^*, c^\dagger \rightarrow \langle \psi |$ und $\hat{A} \rightarrow A$ nahe. Damit gilt dann $\langle \hat{A} \rangle_\psi \rightarrow \langle \psi | A | \psi \rangle$
- (vii) Vollständigkeit: $\psi = \sum_n c_n \psi_n \rightarrow |\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$ mit $c_n = \langle \psi_n | \psi \rangle$

Funktionalanalysis

Eigenfunktionen eines selbstadjungierten Operators im Hilbertraum \mathcal{H} bilden ein vollständiges System, d.h. zu jedem Vektor $|\psi\rangle$ und vorgegebenen ε gibt es Zahlen a_n und N mit $\| |\psi\rangle - \sum_{n=0}^N a_n \psi_n \| = \varepsilon_n < \varepsilon$. ε_n wird minimal wenn $a_n = \langle \psi_n | \psi \rangle$.

- (viii) Charakteristische Gleichung (n -dimensionaler Vektorraum): Die Eigenwertgleichung von \hat{A} : $\hat{A}\psi = a\psi$ geht in $A|\psi\rangle = a|\psi\rangle$ über. D.h. $Ac = ac$ oder $(A - a)c = 0$. Dies ist ein homogenes lineares Gleichungssystem, bei dem eine nichttriviale Lösung genau dann existiert, wenn der Rang von $(A - a1)$ kleiner als n ist. Also liefern die Wurzeln der Gleichung $\det(A - a1) = 0$ die Eigenwerte a_n .

8.2 Dirac-Notation

Verallgemeinerung der "bra-ket" Notation über Matrixdarstellung hinaus.

- Darstellungsunabhängig z.B. $\psi(\vec{x})$, $\hat{\psi}(\vec{p})$, $s \rightarrow$ Zustand $|\psi\rangle$
- diskrete und kontinuierliche Eigenwertspektren z.B. jm (Spinzustand ψ_{jm}) $\rightarrow |jm\rangle$

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{x}) e^{i\vec{p}\vec{x}/\hbar} \rightarrow |\vec{p}\rangle$$

(i) formales Rechnen

Darstellung allgemeiner Zustände: $|n\rangle: \langle m| = \delta_{mn}$ (ONS). Vollständigkeit: $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$ also $|\psi\rangle = \sum |n\rangle \langle n| \psi = c_n |n\rangle$

- $|\vec{p}\rangle: \langle \vec{p}|\vec{p}'\rangle = \delta(\vec{p} - \vec{p}'); \int d^3\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| = 1$

$$|\psi\rangle = \int d^3\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|\psi\rangle = \int d^3\vec{p} \hat{\psi}(\vec{p}) |\vec{p}\rangle$$

- $|\vec{x}\rangle: \langle \vec{x}|\vec{y}\rangle = \delta(\vec{x} - \vec{y}); \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| = 1$

$$|\psi\rangle = \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|\psi\rangle = \int d^3\vec{x} \hat{\psi}(\vec{x}) |\vec{x}\rangle$$

Basistransformation: $|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle = \int d^3\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|\psi\rangle = \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|\psi\rangle$

$$\text{für } |n\rangle = \int d^3\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|n\rangle = \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|n\rangle$$

$$\text{für } |\vec{p}\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\vec{p}\rangle = \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|\vec{p}\rangle \quad \text{Fourierintegral}$$

$$\text{für } |\vec{x}\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\vec{x}\rangle = \int d^3\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|\vec{x}\rangle \quad \text{Fourierintegral}$$

(ii) Wirkung von Operatoren auf bra- und ket-Vektoren $A|\psi\rangle = |\hat{A}\psi\rangle = |\psi'\rangle$, $\langle \psi'| = \langle \psi|A^\dagger$, $\langle \varphi|\psi'\rangle = \langle \varphi|A|\psi\rangle = \langle \varphi|\hat{A}\psi\rangle = \langle \hat{A}^\dagger\varphi|\psi\rangle = \langle \psi|\hat{A}^\dagger\varphi\rangle^* = (\langle \psi|A^\dagger|\varphi\rangle)^* = \langle \psi'|\varphi\rangle^*$

Beispiel (harmonischer Oszillator)

$$\hat{a}\psi_n = \sqrt{n}\psi_{n-1}, \hat{a}^\dagger\psi_n = \sqrt{n+1}\psi_{n+1}, a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \langle n|a^\dagger = \langle n-1|\sqrt{n}, \langle n|a = \langle n+1|\sqrt{n+1}$$

(iii) Darstellung von Operatoren

- $\langle m|\hat{A}|n\rangle = A_{mn}$ Matrixdarstellung
- $\langle \vec{x}|\hat{A}|\vec{y}\rangle = A(\vec{x}, \vec{y})$ Ortsraumdarstellung
- $\langle \vec{p}|\hat{A}|\vec{q}\rangle = A(\vec{p}, \vec{q})$ Impulsraumdarstellung

Basistransformation

$$A_{mn} = \int d^3\vec{x}d^3\vec{y} \langle m|\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|\hat{A}|\vec{y}\rangle \langle \vec{y}|n\rangle = \int d^3\vec{x}d^3\vec{y} \psi_m^*(\vec{x}) A(\vec{x}, \vec{y}) \psi_n(\vec{y}), A(\vec{x}, \vec{y}) = \sum_{m,n} \langle \vec{x}|m\rangle \langle m|\hat{A}|n\rangle \langle n|\vec{y}\rangle = \sum_{m,n} A_{mn} \psi_m(\vec{x}) \psi_n^*(\vec{y})$$

Beispiel: Ortsoperator

$$\langle \xi | \underbrace{\hat{x}}_{\eta|\eta} | \eta \rangle = \eta \delta(\xi - \eta) = X(\xi, \eta)$$

$$\begin{aligned} X(p, q) &= \langle p | \hat{x} | q \rangle = \int d\xi d\eta \langle p | \xi \rangle \langle \xi | \hat{x} | \eta \rangle \langle \eta | q \rangle \\ &= \int d\xi d\eta \frac{e^{-ip\xi/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \eta \delta(\xi - \eta) \frac{e^{iq\eta/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = \int d\xi \xi \frac{e^{-i(p-q)\xi/\hbar}}{2\pi\hbar} \\ &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \int \frac{d\xi}{2\pi\hbar} e^{-i(p-q)\xi/\hbar} \\ &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \delta(p - q) \end{aligned}$$

Heisenbergrelation

$$\int dq [x(p, q), p(q, p')] = i\hbar \delta(p - p')$$

(iv) Zerlegung von Operatoren

$$\hat{A} = \sum_{m,n} |m\rangle \langle m| \hat{A} |n\rangle \langle n| = \sum_{m,n} A_{mn} |m\rangle \langle n|$$

- Spektralzerlegung: Sei $\hat{A} |n\rangle = a_n |n\rangle$ dann gilt

$$A_{mn} = a_m \delta_{mn} \Rightarrow \hat{A} = \sum_m a_m \underbrace{|n\rangle \langle n|}_{P_n}$$

- Projektionsoperator $P_n = |n\rangle \langle n|$ mit $\sum_n |n\rangle \langle n| = \sum_n P_n = 1$ und $P_m P_n = |m\rangle \langle m|n\rangle \langle n| = |n\rangle \langle n| \delta_{mn} = P_n \delta_{mn}$
- kontinuierliches Spektrum (z.B. \hat{p}) $P_{\vec{p}} = |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|$; $\int d^3\vec{p} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| = 1$; $P_{\vec{p}} P_{\vec{q}} = |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}|\vec{q}\rangle \langle \vec{q}| = P_{\vec{p}} \delta(\vec{p} - \vec{q})$; $\hat{A} = \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \hat{A} |\vec{q}\rangle \langle \vec{q}| = \int d^3\vec{p} d^3\vec{q} |\vec{p}\rangle A(\vec{p}, \vec{q}) \langle \vec{q}|$ ($= \int d^3\vec{p} a(\vec{p}) P_{\vec{p}}$ falls $A(\vec{p}, \vec{q}) = a(\vec{p}) \delta(\vec{p} - \vec{q})$ gilt)

8.3 Schrödinger-, Heisenberg- und Dirac-Bild

(I) Schrödingerbild

- Operatoren \hat{A}_S zeitunabhängig (bis auf explizite Zeitabhängigkeit $\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_S \neq 0$)
- Zustände $\langle \psi \rangle_S$ (z.B. Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t)$) zeitabhängig
- Zeitentwicklung durch Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle_S = \hat{H} |\psi\rangle_S$$

mit der formalen Lösung $|\psi\rangle_S = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi, t=0\rangle$ mit dem unitären Operator $U = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$

(II) Heisenbergbild

- zeitunabhängige Zustände $|\psi\rangle_H = U^\dagger |\psi\rangle_S = |\psi, t = 0\rangle$
- zeitabhängige Operatoren $\hat{A}_H = U^\dagger \hat{A}_S U$ (speziell $\hat{H}_H = \hat{H}_S = \hat{H}$)
- Zeitevolution

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_H = \frac{i}{\hbar} \hat{H} \hat{A}_H - \frac{i}{\hbar} \hat{A}_H \hat{H} + U^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} U = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] + \left(\frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} \right)_H$$

(Heisenberggleichung)

Anmerkungen

- \hat{H} ist in beiden Bildern identisch
- Erwartungswerte sind invariant $\langle \hat{A} \rangle_S = \langle \psi |_S \hat{A}_S | \psi \rangle_S = \langle \psi |_H U^\dagger \hat{A}_S U | \psi \rangle_H = \langle \psi |_H \hat{A}_H | \psi \rangle_H = \langle \hat{A} \rangle_H$
- $[\hat{A}_H, \hat{B}_H] = U^\dagger \hat{A}_S U U^\dagger \hat{B}_S U - U^\dagger \hat{B}_S U U^\dagger \hat{A}_S U = U^\dagger [\hat{A}_S, \hat{B}_S] U = [\hat{A}_S, \hat{B}_S]_H$
- Bewegungskonstanten $[\hat{H}, \hat{A}_S] = 0 \Rightarrow [\hat{H}, \hat{A}_H] = [\hat{H}, \hat{A}_S]_H = 0$

(III) Dirac-Bild

$$\hat{H} = \underbrace{\hat{H}_0}_{\text{freie Teilchen}} + \underbrace{\hat{H}_w}_{\text{Wechselwirkungsanteil}}$$

- zeitabhängige Zustände $|\psi\rangle_D = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi\rangle_S$
- zeitabhängige Operatoren $\hat{A}_D = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{A}_S e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$
- Bewegungsgleichungen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle_D = -\hat{H}_0 |\psi\rangle_D + \underbrace{e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}}_{\hat{H} e^{i\hat{H}_0 t/\hbar}} |\psi\rangle_S = \hat{H}_W |\psi\rangle_D$$
$$\frac{d}{dt} \hat{A}_D = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0, \hat{A}_D] + \left(\frac{\partial \hat{A}_S}{\partial t} \right)_D$$

Beispiel: Harmonischer Oszillator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \hat{x}^2 = \hbar \omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right)$$
$$\dot{\hat{x}}_H = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{x}_H] = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{x}]_H = \frac{\hat{p}_H}{m}$$
$$\dot{\hat{p}}_H = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}_H] = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{p}]_H = -m \omega^2 \hat{x}$$

Lösung:

$$\begin{aligned}\dot{\hat{a}}_H &= \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{a}_H] = \frac{i}{\hbar} (-\hbar\omega\hat{a}_H) = -i\omega\hat{a}_H \\ &\Rightarrow \hat{a}_H = e^{-i\omega t}\hat{a}_S \Rightarrow \hat{a}_H^\dagger = e^{i\omega t}\hat{a}_S^\dagger \\ \hat{x}_H &= \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\hat{a}_H + \hat{a}_H^\dagger) = \hat{x} \cos \omega t + \frac{\hat{p}}{2m} \sin \omega t \\ \hat{p}_H &= \frac{1}{i} \sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (\hat{a}_H - \hat{a}_H^\dagger) = \hat{p} \cos \omega t - m\omega\hat{x} \sin \omega t\end{aligned}$$

9 Wasserstoffartige Atome

Wasserstoffartige Atome sind ein Zweikörperproblem mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + V(\hat{x}_1, \hat{x}_2)$$

In Ortsraumdarstellung ist $\hat{x}_i = \vec{x}_i$

9.1 Schwerpunktsbewegung

Für das Potential soll Translationsinvarianz gelten, also

$$V(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = V(\vec{x}_1 - \vec{x}_2)$$

mit der Relativkoordinate $\vec{x} = \vec{x}_1 - \vec{x}_2$ und dem dazugehörigen Impulsoperator $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$. Mit der Schwerpunktskoordinate $\vec{x}_S = \frac{m_1\vec{x}_1 + m_2\vec{x}_2}{m_1 + m_2}$ und dem Schwerpunktsimpuls $\hat{p}_S = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_S$ und $M = m_1 + m_2$ und $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ geht der Hamiltonoperator in

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_S - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\vec{x})$$

Daraus folgt sofort, das sich der Schwerpunkt frei bewegen kann. Aus der stationären Schrödingergleichung $\hat{H}\phi(\vec{x}_S, \vec{x}) = E_T\phi(\vec{x}_S, \vec{x})$ folgt mit $\phi(\vec{x}_S, \vec{x}) = e^{i\vec{k}_S \cdot \vec{x}_S}\psi(\vec{x})$ die Gleichung

$$\left(\frac{\hbar^2 \vec{k}_S^2}{2M} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}) = E_T\psi(\vec{x})$$

welche mit $E_T - \frac{\hbar^2 \vec{k}_S^2}{2M} = E$ in

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\vec{x}) \right) \psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x})$$

übergeht. Als Potential wird das Coloumb-Potential eingesetzt. Weiterhin gilt $m_{\text{Kern}} \gg m_{e^-}$ und damit ist $\mu \approx m_{e^-}$.

9.2 Kugelsymmetrie und Variablenseparation

Unter der Annahme $V(\vec{x}) = V(|\vec{x}|)$ werden Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} x_1 &= r \sin \vartheta \cos \varphi \\ x_2 &= r \sin \vartheta \sin \varphi \\ x_3 &= r \cos \vartheta \end{aligned}$$

mit dem Laplaceoperator

$$\Delta = \frac{\partial}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right)}_{-\hat{L}^2/\hbar^2}$$

- Die stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi(r, \vartheta, \varphi) = E\psi(r, \vartheta, \varphi)$$

geht durch die Variablenseparation

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right) + V(r) - E\right) R(r) = -\frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 R Y \quad \left| \cdot -\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \frac{1}{R Y} \right.$$

$$\frac{r^2}{R} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{2\mu}{\hbar^2} (V(r) - E)\right) R(r) = \frac{\hat{L}^2 Y}{\hbar^2 Y} \stackrel{!}{=} \text{konst.}$$

in die zwei Gleichungen

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

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) R_{nl}(r) \stackrel{!}{=} 0$$

über.

- Durch die Normierung gilt

$$\int d^3x |\psi|^2 \stackrel{!}{=} 1 = \underbrace{\int r^2 dr |R_{nl}|^2}_{\stackrel{!}{=} 1} \underbrace{\int d\omega |Y_{lm}|^2}_{=1}$$

- Vollständiger Satz von Observablen \hat{H} , \hat{L}^2 , \hat{L}_3

(i) Vertauschbarkeit $[\hat{H}, \hat{L}_i] = 0$ (wegen Kugelsymmetrie) und $[\hat{L}^2, \hat{L}_3] = 0$

(ii) simultanes EF-System

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{unabh. von } m \Rightarrow (2l+1)\text{-fach entartet}} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

(iii) Paritätsinvarianz: $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$ und $P = (-1)^l$

9.3 Radiale Eigenwertgleichung ($R_{nl} = R$)

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - V - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}\right) R = 0$$

(i) Durch die Substitution

$$R = \frac{U(r)}{r} \quad \int_0^\infty dr |U|^2 = 1$$

geht das Eigenwertproblem in

$$U'' + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E - V - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right) U = 0$$

über.

(ii) Asymptotisches Verhalten

- $r \rightarrow 0$ (Annahme $\lim_{r \rightarrow 0} r^2 V(r) = 0$)

$$\Rightarrow U'' - \frac{l(l+1)}{r^2} U = 0$$

Lösung: $U \sim r^s \Rightarrow s(s-1) - l(l+1) = 0$ also $s = -l$ oder $s = l+1$. Aufgrund der Beschränktheit von $R = U/r$ kommt nur die letzte Lösung in Betracht, also $U \sim r^{l+1}$.

- $R \rightarrow \infty$ (Annahme $\lim_{r \rightarrow \infty} V(r) = 0$)

$$\Rightarrow U'' + \frac{2\mu E}{\hbar^2} U = 0$$

mit den Lösungen

$$(1) \quad E > 0 \quad U \sim e^{ikr}, k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}}, \text{ Streuzustand}$$

$$(2) \quad E < 0 \quad U \sim e^{\kappa r}, \kappa = \sqrt{\frac{2\mu(-E)}{\hbar^2}}, \rightarrow \text{ minus-Lsg.} \rightarrow \text{ Bindungszustand}$$

\rightarrow Ansatz $U(r) = r^{l+1} e^{-\kappa r} \psi(r)$

(iii) dimensionslose Variable $\rho = \kappa r$ und Coloumb-Potential $V(r) = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ (z Kernladungszahl). Mit der Feinstrukturkonstante $\alpha = 1/137,04\dots$ und der oben eingeführten Notation wird das Coloumb-Potential umgeschrieben:

$$V(r) = -\frac{z\alpha\hbar c}{r} = -\frac{z\alpha\hbar c\kappa}{\rho}$$

Durch Einsetzen von κ und ρ in die Differentialgleichung erhält man

$$\begin{aligned} 0 &= \left(\kappa^2 \frac{d^2}{d\rho^2} - \kappa^2 + \frac{\kappa^2}{E} V - \kappa^2 \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) U \\ &= \kappa^2 \left(\frac{d^2}{d\rho^2} - 1 + \frac{\rho_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) U \quad \text{mit } \rho_0 = -\frac{z\alpha\hbar c\kappa}{E} \\ \Leftrightarrow 0 &= \left(\frac{d^2}{d\rho^2} - 1 + \frac{\rho_0}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) U \end{aligned}$$

Setzt man nun $U = \rho^{l+1}e^{-\rho}W(\rho)$ in diese DGL ein so erhält man die DGL

$$\rho W'' + 2(l+1-\rho)W' + (\rho_0 - 2l - 2)W = 0$$

deren Lösungen die assoziierten Laguerre-Polynome sind.

(iv) Eine Potenzreihenansatz $W(\rho) = \sum_k a_k \rho^k$ ergibt

$$\sum_k a_k \left(k(k-1)\rho^{k-1} + 2(l+1)k\rho^{k-1} - 2k\rho^k + (\rho_0 - 2(l+1))\rho^k \right) = 0$$

. Da $\sum_k b_k \rho^k \equiv 0 \Leftrightarrow b_k = 0 \forall k$ gilt, kommt man zu folgender Rekursionsformel

$$a_{k+1} = \frac{2(k+l+1) - \rho_0}{(k+1)(k+2l+2)} a_k$$

Um das Konvergenzverhalten

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{a_{k+1}}{a_k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{2}{k}$$

der Folge der a_k zu bestimmen betrachten wir die Exponentialreihe

$$e^{2\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^k}{k!} \rho^k = \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{a}_k \rho^k$$

Für diese gilt

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\tilde{a}_{k+1}}{\tilde{a}_k} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{2}{k+1} = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{2}{k}$$

Damit ist also $W(\rho)$ genauso asymptotisch wie $e^{2\rho}$ also wäre $U \sim \rho^{l+1}e^{-\rho}e^{2\rho}$ nicht normierbar. Daher muss eine Abbruchbedingung mit

$$a_{n_r+1} = \frac{2(n_r+l+1) - \rho_0}{(n_r+1)(n_r+2l+2)} a_{n_r} \stackrel{!}{=} 0 \quad n_r \in \mathbb{N}$$

existieren. Also ist

$$\rho_0 = 2(n_r + l + 1)$$

mit der radialen Quantenzahl $n_r = 0, 1, 2, \dots$ und der Hauptquantenzahl $n = (n_r + l + 1) = 1, 2, 3, \dots$. Das Energieeigenwertspektrum ist dann

$$E_n = -\frac{2z^2\alpha^2\mu c^2}{\rho_0^2} = -\frac{z^2\alpha^2\mu c^2}{2n^2}$$

Bei festem n gibt es $n-1$ Möglichkeiten l bzw. n_r zu wählen ($0 \leq l \leq n-1$ entsprechend $n-1 \geq n_r \geq 0$). Zu jedem l gibt es dann nochmal $(2l+1)$ -Möglichkeiten für die Magnetquantenzahl m ($-l \leq m \leq +l$). Damit hat man einen $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$ -fachen Entartungsgrad der Zustände ψ_{nlm} .

(v) Explizite Darstellung der EF ψ_{nlm}

$$\psi_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{r} U_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

(a)

$$U_{nl} = \rho^{l+1} e^{-\rho} W_{nl}(\rho), \quad W_{nl} = \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k \rho^k$$

Rekursionsformel, Normierung

(b) Aus der DGL für W_{nl} und mit $2\rho = \xi$ folgt

$$\xi W_{nl}'' + ((2l+1) + 1 - \xi) W_{nl}' + ((n+l) - (2l+1)) W_{nl} = 0$$

Die ist eine Laguerresche DGL mit den Laguerre-Polynomen als Lösung:

$$W_{nl} = N L_{n+l}^{2l+1}(2\rho)$$

mit der Normierungskonstante N .

Man erhält

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)! (2\kappa_n)^3}{2n ((n+l)!)^3}} (2\kappa_n r)^l e^{-\kappa_n r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa_n r)$$

mit $\kappa_n = \sqrt{2\mu |E_n|}/\hbar$ und den Energieeigenwerten

$$E_n = -\frac{z^2 \alpha^2 \mu c^2}{2n^2}$$

Dabei wurde so normiert, dass

$$\int r^2 dr d\Omega \psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm} = \delta_{n'n} \delta_{l'l} \delta_{m'm}$$

gilt.

Bemerkungen

- (i) Winkelanteil: $|Y_{lm}|^2 d\Omega$ ist die Wahrscheinlichkeit das Elektron im Raumwinkelelement $[\Omega, \Omega + d\Omega]$ zu finden.
- (ii) Radialanteil: $|R_{nl}|^2 r^2 dr$ ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit das Elektron in einem Abstand zwischen r und dr zu finden.
- (iii) Aufspaltung der Energieniveaus: bisher hatten wie bei festen n eine n^2 -fache Entartung
 - (a) Elektron hat Spin $\pm \frac{1}{2} \rightarrow$ Spinwellenfunktion $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ für $s_3 = \pm \frac{1}{2}$, in obiger Näherung ergibt das eine $2n^2$ -fache Entartung

- (b) in Wirklichkeit hat man jedoch eine Aufspaltung der Energieniveaus durch
- relativistische Effekte $\sim \mathcal{O}(\alpha^2)$ insbesondere Spin-Bahn-Kopplung $(\vec{L}_e \cdot \vec{S}_e)$
 \rightarrow Feinstruktur
 - Kopplung von Elektronen und Kernspin $(\vec{S}_N \cdot \vec{S}_e)$, Effekt $\sim \mathcal{O}\left(\alpha^2 \frac{m_e}{m_N}\right)$, \rightarrow
 Hyperfeinstruktur
- (c) Vakuumpolarisation: Phänomen der Quantenfeldtheorie $\sim \mathcal{O}(\alpha^3 \ln \alpha)$

Aufhebung der Entartung durch Anlegen von äußeren Feldern

z.B. normaler Zeeman-Effekt

$$\begin{aligned}\hat{H}_B &= \hat{H} + \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{L} \cdot \vec{B} \quad \vec{B} = (0, 0, B) \\ &= \hat{H} + \frac{\mu_B B}{\hbar} \hat{L}_3\end{aligned}$$

Dann gilt $\hat{H}_B \psi_{nlm} = (E_n + m \cdot \mu_B B) \psi_{nlm}$

10 Vielteilchensysteme

10.1 Addition von Spin und Drehimpuls

10.1.1 Allgemeiner Formalismus

Es sein ein System a mit $\hat{\vec{J}}_a = (\hat{J}_{a1}, \hat{J}_{a2}, \hat{J}_{a3})$, $[\hat{J}_{ai}, \hat{J}_{aj}] = i\hbar\varepsilon_{ijk}\hat{J}_{ak}$, den Eigenzuständen $|j_a j_{a3}\rangle$ zu \hat{J}_a^2 (EW $\hbar^2 j_a(j_a + 1)$, $j_a = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$) und \hat{J}_{a3} (EW $\hbar j_{a3}$, $-j_a \leq j_{a3} \leq j_a$) und ein analoges System b gegeben. Da beide Teilsysteme unabhängig sind gilt

$$[\hat{J}_{ai}, \hat{J}_{bj}] = 0$$

(A) Daher existiert ein Vollständiger Satz von Observablen für den Gesamtspin: \hat{J}_a^2 , \hat{J}_{a3} , \hat{J}_b^2 , \hat{J}_{b3} (vertauschbar). Die Eigenzustände zu diesem System sind die Produktzustände

$$|j_a j_{a3}\rangle |j_b j_{b3}\rangle = |j_a j_{a3} j_b j_{b3}\rangle$$

mit den Eigenwertern j_a , j_{a3} , j_b und j_{b3} . Dabei werden $(2j_a + 1)$ bzw. $(2j_b + 1)$ als Multiplizität bezeichnet.

Wir definieren uns den Gesamtspin $\hat{\vec{J}} = \hat{\vec{J}}_a + \hat{\vec{J}}_b$. Für diesen gilt

$$\begin{aligned} [\hat{J}_i, \hat{J}_j] &= [\hat{J}_{ai} + \hat{J}_{bi}, \hat{J}_{aj} + \hat{J}_{bj}] = [\hat{J}_{ai}, \hat{J}_{aj}] + [\hat{J}_{bi}, \hat{J}_{bj}] \\ &= i\hbar\varepsilon_{ijk} (\hat{J}_{ak} + \hat{J}_{bk}) = i\hbar\varepsilon_{ijk} \hat{J}_k \\ \Rightarrow [\hat{J}^2, \hat{J}_3] &= 0 \end{aligned}$$

Es existieren also gemeinsame Eigenzustände zu $\hat{J}^2 = (\hat{\vec{J}}_a + \hat{\vec{J}}_b)^2$ und $\hat{J}_3 = \hat{J}_{a3} + \hat{J}_{b3}$ mit den Eigenwerten $\hbar^2 j(j + 1)$, $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots$ und $\hbar j_3$, $-j \leq j_3 \leq j$.

(B) alternativer vollständiger Satz von Observablen \hat{J}^2 , \hat{J}_3 , \hat{J}_a^2 und \hat{J}_b^2 (vertauschbar) mit den Eigenwerten $\hbar^2 j(j + 1)$, $\hbar(j_{a3} + j_{b3})$, $\hbar^2 j_a(j_a + 1)$ und $\hbar^2 j_b(j_b + 1)$ und den Eigenzuständen $|j j_3 j_a j_b\rangle$.

$$\begin{aligned} |j j_3 j_a j_b\rangle &= \sum_{\substack{-j_a \leq j_{a3} \leq j_a \\ -j_b \leq j_{b3} \leq j_b \\ j_{a3} + j_{b3} = j_3}} \langle j_a j_{a3} j_b j_{b3} | j j_3 j_a j_b \rangle |j_a j_{a3} j_b j_{b3}\rangle \end{aligned}$$

10.1.2 Addition von Spin $\frac{1}{2}$

- Eigenbasis eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems $|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle = |\uparrow\rangle$ und $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle = |\downarrow\rangle$

- Produktzustände

	\hat{S}_a^2	\hat{S}_b^2	\hat{S}_3	\hat{S}^2	
$ \uparrow\uparrow\rangle$	$\frac{3}{4}\hbar^2$	$\frac{3}{4}\hbar^2$	\hbar	$2\hbar^2$	$\hat{S}^2 \uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2 \uparrow\uparrow\rangle$
$ \uparrow\downarrow\rangle$	"	"	0	Mischung	$\hat{S}^2 \uparrow\downarrow\rangle = \hbar^2(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$
$ \downarrow\uparrow\rangle$	"	"	0	Mischung	$\hat{S}^2 \downarrow\uparrow\rangle = \hbar^2(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$
$ \downarrow\downarrow\rangle$	"	"	$-\hbar$	$2\hbar^2$	$\hat{S}^2 \downarrow\downarrow\rangle = 2\hbar^2 \downarrow\downarrow\rangle$

- Gesamtspin ($\hat{S}_\pm = \hat{S}_1 \pm i\hat{S}_2$)

$$\begin{aligned}\hat{S}_3 &= \hat{S}_{a3} + \hat{S}_{b3} \\ \hat{S}^2 &= \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 + 2\hat{S}_a\hat{S}_b = \hat{S}_a^2 + \hat{S}_b^2 + 2\hat{S}_{a3}\hat{S}_{b3} + \hat{S}_{a+}\hat{S}_{b-} + \hat{S}_{a-}\hat{S}_{b+}\end{aligned}$$

Da für das Gesamtsystem die gleiche Algebra wie für die Teilsysteme gilt, müssen die Eigenwerte von \hat{S}^2 und \hat{S}_3 die Form $\hbar^2 s(s+1)$ und $\hbar s_3$ haben.

- Diagonalisierung: Durch Anwenden von \hat{S}^2 und \hat{S}_3 auf die Zustände erhält man die Eigenwerte des Gesamtspins (Normierung beachten!).

	s	s_3	
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	1	$ 11\rangle$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$	1	0	$ 10\rangle$
$ \downarrow\downarrow\rangle$	1	-1	$ 1-1\rangle$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$	0	0	$ 00\rangle$

Durch die Kopplung zweier Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme erhält man also ein System das durch ein Spin-1 Triplet und ein Spin-0 Singlett charakterisiert wird.

- Ergebnis: $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1 \oplus 0$ oder $2 \otimes 2 = 3 \oplus 1$ (als Multiplizität geschrieben).

Clebsch-Gordon -Koeffizienten

$$\left| s s_3 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \sum C(s, s_3, s_{a3}, s_{b3}) \left| \frac{1}{2} s_{a3} \frac{1}{2} s_{b3} \right\rangle$$

s_{a3}	s_{b3}	s_3	s	$C(s, s_3, s_{a3}, s_{b3})$
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0	0
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	1	$1/\sqrt{2}$
$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	$1/\sqrt{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1	$1/\sqrt{2}$
$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0	$-1/\sqrt{2}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	1	1
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	0

10.1.3 Addition von Bahndrehimpuls und Spin

Bahndrehimpuls \hat{L} und Spin \hat{S} mit $[\hat{L}, \hat{S}] = 0$. Gesamtdrehimpuls $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$ mit der üblichen Algebra.

- Eigenzustände zu \hat{L}^2 , \hat{L}_3 , \hat{S}^2 und \hat{S}_3 ergeben $(2l+1)(2s+1)$ Produktzustände $|l l_3 s s_3\rangle$
- Eigenzustände zu \hat{J}^2 , \hat{J}_3 , \hat{L}^2 und \hat{S}^2 mit $\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}_3\hat{S}_3 + \hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+$ und $\hat{J}_3 = \hat{L}_3 + \hat{S}_3$ mit Eigenwerten $\hbar^2 j(j+1)$ und $\hbar j_3$.

Kombinationen von Produktzuständen $j = l + s, l + s - 1, \dots, |l - s|$, $-j \leq j_3 \leq j$. Die $(2j+1)$ Multipletts werden mit Hilfe von Leiteroperatoren und Orthogonalisierung bestimmt. z.B. $l = 1, s = \frac{1}{2}$

- (i) Zustände zu maximalen $|j_3| = l + s = \frac{3}{2}$

$$\hat{J}^2 \left| 11 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar^2 \left(2 + \frac{3}{4} + 2 \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} \right) \left| 11 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar^2 \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) \left| 11 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$$

Also ist $\left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle = \left| 11 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle$. Analog erhält man $\left| \frac{3}{2} - \frac{3}{2} \right\rangle = \left| 1 - 1 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle$

- (ii) Vervollständigung des Spin- $\frac{3}{2}$ -Quartetts mit dem Absteigeoperator $\hat{J}_- = \hat{L}_- + \hat{S}_-$

$$\hat{J}_- |j j_3\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - j_3(j_3-1)} |j j_3 - 1\rangle$$

also

$$\begin{aligned} \hat{J}_- \left| \frac{3}{2} \frac{3}{2} \right\rangle &= \hbar \sqrt{3} \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= (\hat{L}_- + \hat{S}_-) \left| 11 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \left(\sqrt{2} \left| 10 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \left| 11 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ \Rightarrow \left| \frac{3}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| 11 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{2} \left| 10 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right) \end{aligned}$$

analog erhält man

$$\left| \frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{2} \left| 10 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \left| 1 - 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

- (iii) Durch Orthonormalisieren erhält man das $j = \frac{1}{2}, j_3 = \pm \frac{1}{2}$ -Duplett. Man macht den Ansatz

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{a^2 + b^2}} \left(a \left| 11 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + b \left| 10 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

(Welche Terme auf der rechten Seite dieser Gleichung stehen müssen, erhält man aus $j_3 = l_3 + s_3$) Durch das Skalarprodukt erhält man

$$\left\langle \frac{3}{2} \frac{1}{2} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \right\rangle \stackrel{!}{=} 0 = \frac{a + \sqrt{2}b}{\sqrt{3(a^2 + b^2)}} \Rightarrow a = -\sqrt{2}b$$

Man wählt nun einfach $b = 1$ (normalerweise hätten wir den Ansatz ohne die Normierungs-Wurzel machen müssen, dann hätten wir ein zweites Gleichungssystem aus der Normierungsbedingung und würden auf die selbe Lösung kommen) Die Lösung ist also

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\left| 10 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{2} \left| 11 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

Durch Anwendung des Absteigeoperators erhält man

$$\left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\sqrt{2} \left| 1 - 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle - \left| 10 \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

Das Ergebnis ist also $1 \otimes \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \oplus \frac{1}{2}$ bzw. $3 \otimes 2 = 4 \oplus 2$. Die Clebsch-Gordon-Koeffizienten berechnen sich analog zum $\frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2}$ -System.

10.1.4 Allgemeiner Fall

$$j_1 \otimes j_2 = (j_1 + j_2) \oplus (j_1 + j_2 - 1) \oplus \dots \oplus |j_1 - j_2|$$

bzw. $(j_1 + j_2) \geq j \geq |j_1 - j_2|$ in Schritten $\Delta j = 1$.

Beispiel: $1 \otimes 1 = 2 \oplus 1 \oplus 0$, $\frac{5}{2} \otimes 1 = \frac{7}{2} \oplus \frac{5}{2} \oplus \frac{3}{2}$

10.2 Ununterscheidbare Teilchen

- klassisch können (im Prinzip) die "Weltlinien" (Bahnen in Raum und Zeit) aller Teilchen verfolgt werden, die Teilchen sind also unterscheidbar
- quantenmechanisch existieren keine scharfen Bahnen, damit ist die Unterscheidbarkeit nicht gewährleistet

(i) System von zwei ununterscheidbaren Teilchen

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_1} \hat{p}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \hat{p}_2^2 + V(\hat{x}_1, \hat{x}_2) = \frac{1}{2m} (\hat{p}_2^2 + \hat{p}_1^2) + V(\hat{x}_2, \hat{x}_1)$$

(symmetrisch unter $\hat{x}_1 \leftrightarrow \hat{x}_2$, außerdem $m_1 = m_2$) d.h. $\hat{H}(1, 2) = \hat{H}(2, 1)$. Zusätzlich zu den Indizes \hat{x}_1 und \hat{x}_2 kommen noch die Indizes \hat{s}_1 und \hat{s}_2 (Spin) hinzu. Man erhält die Eigenwertgleichungen

$$\begin{aligned} \hat{H}(1, 2) |\psi(1, 2)\rangle &= E |\psi(1, 2)\rangle \\ \hat{H}(2, 1) |\psi(2, 1)\rangle &= E |\psi(2, 1)\rangle \end{aligned}$$

oder (wegen $\hat{H}(1, 2) = \hat{H}(2, 1)$)

$$\begin{aligned} \hat{H}(2, 1) |\psi(1, 2)\rangle &= E |\psi(1, 2)\rangle \\ \hat{H}(1, 2) |\psi(2, 1)\rangle &= E |\psi(2, 1)\rangle \end{aligned}$$

Man erhält die symmetrische Eigenfunktion

$$|\psi_S(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi(1, 2)\rangle + |\psi(2, 1)\rangle)$$

und die antisymmetrische Eigenfunktion

$$|\psi_A(1, 2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi(1, 2)\rangle - |\psi(2, 1)\rangle)$$

(ii) Spin-Statistik-Relation

Systeme aus identischen Teilchen mit halbzahligem (ganzzahligem) Spin werden durch antisymmetrische (symmetrische) Wellenfunktionen beschrieben. Diese Teilchen werden als Fermionen (Bosonen) bezeichnet und folgen der Fermi-Dirac-Statistik (Bose-Einstein-Statistik).

Beispiele

(1) drei identische Bosonen mit der WF $|\psi(1, 2, 3)\rangle$

$$\begin{aligned} |\psi_S(1, 2, 3)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|\psi(1, 2, 3)\rangle + |\psi(2, 3, 1)\rangle + |\psi(3, 1, 2)\rangle \\ &\quad + |\psi(2, 1, 3)\rangle + |\psi(1, 3, 2)\rangle + |\psi(3, 2, 1)\rangle) \end{aligned}$$

(Symmetrisierung durch Addition aller Permutationen)

(2) drei identische Fermionen

$$\begin{aligned} |\psi_S(1, 2, 3)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} (|\psi(1, 2, 3)\rangle + |\psi(2, 3, 1)\rangle + |\psi(3, 1, 2)\rangle \\ &\quad - |\psi(2, 1, 3)\rangle - |\psi(1, 3, 2)\rangle - |\psi(3, 2, 1)\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \varepsilon_{ijk} |\psi(i, j, k)\rangle \end{aligned}$$

10.3 Pauli-Prinzip

Das Pauli-Prinzip gilt für aus Fermionen zusammengesetzte Systeme. Für die antisymmetrische Wellenfunktion gilt

$$|\psi_A(\dots, i, \dots, j, \dots, N)\rangle = -|\psi_A(\dots, j, \dots, i, \dots, N)\rangle$$

Seien zwei Fermionen i und j im gleichen Zustand (Energie, Impuls, Spin, Ort, ...), dann gilt

$$|\psi_A(\dots, i, \dots, i, \dots, N)\rangle = -|\psi_A(\dots, i, \dots, i, \dots, N)\rangle \equiv 0$$

d.h. zwei Fermionen können nicht im gleichen Quantenzustand sein (Pauli-Prinzip).

Dies hat eine zentrale Bedeutung für den Aufbau der Materie. Sowohl Quarks als auch Leptonen (e^-) sind Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen. Aus den Quarks aufgebaute Neutronen und

Protonen sind ebenfalls Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen. Kerne können Spin- $\frac{1}{2}$ Teilchen sein (je nach Anzahl der Nukleonen)

Beispiel: Fermi-Niveau, Fermi-Energie

Für einen Potentialkasten mit

$$V(x) = \begin{cases} \infty & x < 0, x > b \\ 0 & 0 \leq x \leq b \end{cases}$$

erhält man die stationären Eigenfunktionen

$$\psi_n(x) = \sin \frac{n\pi x}{b} \quad \text{mit } n = 1, 1, 3, \dots$$

und die Energieeigenwerte

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mb^2}$$

(a) N nichtwechselwirkende Bosonen: im Grundzustand haben alle Bosonen die Energie $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2}$. Die Gesamtenergie ist also

$$E = N \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} \quad \text{oder} \quad \frac{E}{N} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} = \text{konst}$$

(b) N nichtwechselwirkende Fermionen: es können nur jeweils zwei Fermionen (Spin-Up und Spin-Down) pro Energieniveau existieren. Das heißt im Grundzustand ist das höchste besetzte Energieniveau $n = \frac{N}{2}$ (Fermienergie) mit

$$E_F = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mb^2} \left(\frac{N}{2} \right)^2 \quad (\text{Fermienergie})$$

Für die Gesamtenergie gilt

$$E = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2mb^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{24mb^2} N(N+1)(N+2)$$

Für große N gilt

$$E \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{24mb^2} N^3 \quad \text{oder} \quad \frac{E}{N} \approx \frac{\hbar^2 \pi^2}{24mb^2} N^2$$

Ergebnis: Für eine gegebene Gesamtenergie E ist die Anzahl N von Teilchen im Potentialtop proportional zu E für Bosonen und proportional zu $\sqrt[3]{E}$ für Fermionen.

10.4 Ideales Fermigas

Spezialfall mit dem Gesamt-Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^N \hat{k}(n)$$

mit dem Einteilchen-Hamiltonoperator

$$\hat{k}(n) = \frac{\hat{p}_n^2}{2m} + V(\hat{x}_n)$$

- alle Fermionen unterliegen demselben Potential, wechselwirken jedoch nicht miteinander
- Energie-Eigenfunktion:

$$\hat{k}(n) \psi_{k_n}(n) = E_{k_n} \psi_{k_n}(n) \quad n = 1, 2, \dots, N$$

mit den Produktzuständen

$$\psi(1, 2, 3, \dots, N) = \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_N}(N)$$

also

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_k(1, 2, \dots, N) &= \left(\hat{k}(1) + \hat{k}(2) + \dots + \hat{k}(N) \right) (\psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_N}(N)) \\ &= \underbrace{\sum_{n=1}^N E_{k_n}}_{E_k} \psi_k(1, 2, \dots, N) \end{aligned}$$

- Antisymmetrisierung durch *Slater-Determinante*

$$\begin{aligned} \psi_A(1, 2, \dots, N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_1}(2) & \dots & \psi_{k_1}(N) \\ \psi_{k_2}(1) & \psi_{k_2}(2) & \dots & \psi_{k_2}(N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_{k_N}(1) & \psi_{k_N}(2) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum (-1)^P P \{ \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \dots \psi_{k_N}(N) \} \end{aligned}$$

Austausch zweier Fermionen entspricht dem Austausch zweier Spalten in Slater-Determinante \Rightarrow Vorzeichenwechsel

- zwei Fermionen im gleichen Quantenzustand $\Rightarrow \psi_{k_i} = \psi_{k_j} \Rightarrow$ Slater-Determinante verschwindet falls $\vec{x}_i = \vec{x}_j$. Also kann kein Zustand mehrfach besetzt sein (Pauli).

Anmerkungen

- Atome (Zustände mit mehreren Elektronen): Näherungen (Schalenmodell, Hartree-Fock-Näherung) \rightarrow Hund'sche Regeln
- Forderung nach Antisymmetrie der Wellenfunktion impliziert eine effektive Wechselwirkung zwischen identischen Fermionen, die verhindert, daß beide sich am selben Ort aufhalten
- Ist die Zahl der Fermionen eines zusammengesetzten Systems gerade (ungerade) so ist das System ein Boson (Fermion). z.B. drei Quarks ($uud = p$, $bdd = n$): Nukleon = Fermion; zwei Quarks ($u\bar{u}$, $u\bar{d}$, $\bar{u}d$): Pionen = Bosonen, ${}^3He = ppne^-e^-$: Fermion, ${}^4He = ppnne^-e^-$: Boson

10.5 Atomaufbau und Hundsche Regeln

- Einelektron-Wellenfunktion $\psi = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)\chi_{S_3}$ mit Spin-Wellenfunktion χ_{S_3}
- das effektive Potential unterscheidet sich vom Coulomb-Potential, so dass die Energieeigenwerte auch von l (Nebenquantenzahl) abhängen: E_{nl} , die Energie-EF werden dann mit 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d ... (Orbitale) nummeriert, wobei die Ziffer für die Haupt-QZ und der Buchstabe für die Neben-QZ (s=0, p=1, d=2, f=3) steht. Die Anzahl der Elektronen, die gleichzeitig die gleiche Haupt- und Neben-QZ haben können, sich also im selben Orbital "befinden", ist durch $2(2l + 1)$ gegeben. Der Atomaufbau geschieht durch sukzessives Auffüllen der Orbitale z.B. H 1s, Ne (1s)² (2s)² (2p)⁶
- Bestimmung des Grundzustandes mit Hilfe der Hundschen-Regeln: Besetzung der Zustände (Orbitale) unter Beachtung des Pauli-Prinzips so, dass
 - (1) Gesamtspin $\vec{S} = \sum_i \vec{S}_i$ maximal
 - (2) Gesamtdrehimpuls $\vec{L} = \sum_i \vec{L}_i$ maximal
 - (3) Notation: $^{2s+1}L_J$ mit $J = |J - S|$ für weniger als halbgefüllte Schalen und $J = L + S$ für mehr als halbgefüllte Schalen

Begründung: effektives Potential, Spin-Bahn-WW, Antisymmetrie der WF

11 Näherungsmethoden

- Störungstheorie (bei geringer Abweichung von exakt lösbaren Problemen)
- Variationsrechnung (bei qualitativer Kenntnis der Wellenfunktion)
- Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB)-Näherung (nahe am klassischen Grenzfall)

11.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

Gegeben sein ein Operator \hat{H}_0 mit den Eigenzuständen $|n\rangle$, den Eigenwerten ε_n ($\hat{H}_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$). Gesucht sind die Eigenwerte und Eigenzustände zu einem Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ (Störpotential \hat{V}).

11.1.1 Nichtentartetes Energiespektrum von \hat{H}_0

Einführung eines reellen Parameters λ mit

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}$$

führt zu Eigenwertgleichung

$$\hat{H}(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle = E_n(\lambda) |\psi_n(\lambda)\rangle$$

Durch eine Entwicklung nach Potenzen von λ :

$$\begin{aligned} |\psi_n(\lambda)\rangle &= |\psi_n(0)\rangle + \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} |\psi_n^{(\nu)}\rangle = |n\rangle + \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} |\psi_n^{(\nu)}\rangle \\ E_n(\lambda) &= E_n(0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} E_n^{(\nu)} = \varepsilon_n + \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} E_n^{(\nu)} \end{aligned}$$

erhält man

$$\left(\hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \right) \left(|n\rangle + \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} |\psi_n^{(\nu)}\rangle \right) = \left(\varepsilon_n + \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} E_n^{(\nu)} \right) \left(|n\rangle + \sum_{\nu=1}^{\infty} \lambda^{\nu} |\psi_n^{(\nu)}\rangle \right)$$

Dies ergibt die Koeffizientengleichungen

$$\begin{aligned} \lambda^0 &: \hat{H}_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle \\ \lambda^1 &: \hat{H}_0 |\psi_n^{(1)}\rangle + \hat{V} |n\rangle = \varepsilon_n |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n\rangle \\ \lambda^2 &: \hat{H}_0 |\psi_n^{(2)}\rangle + \hat{V} |\psi_n^{(1)}\rangle = \varepsilon_n |\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n\rangle \end{aligned}$$

Das Problem lässt sich also sukzessive lösen: Entwicklung von $|\psi_n^{(1)}\rangle$ in der Basis $\{|n\rangle\}$

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} a_{nm}^{(1)} |m\rangle$$

und Einsetzen in die Gleichung von λ^1 ergibt

$$\sum_m^{\infty} a_{nm}^{(1)} \varepsilon_m |m\rangle + \hat{V} |n\rangle = \sum_{m=1}^{\infty} a_{nm}^{(1)} \varepsilon_n |m\rangle + E_n^{(1)} |n\rangle$$

Durch Skalarprodukt mit $\langle k|$ erhält man

$$a_{nk}^{(1)} \varepsilon_k + \langle k | \hat{V} | n \rangle = a_{nk}^{(1)} \varepsilon_n + E_n^{(1)} \delta_{kn}$$

und damit

- für $n = k$:

$$E_n^{(1)} = \langle n | \hat{V} | n \rangle$$

- für $n \neq k$:

$$a_{nk}^{(1)} = \frac{\langle k | \hat{V} | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k}$$

(Nichtentartung)

- $a_{nn}^{(1)}$ folgt aus der Normierung:

$$|\psi_n(\lambda) | \psi_n(\lambda) \rangle \stackrel{!}{=} 1 + \lambda (a_{nn}^{(1)} + a_{nn}^{(1)*}) + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

d.h. $\text{Re}(a_{nn}^{(1)}) = 0$ also $a_{nn}^{(1)} = i\varphi$

$$|\psi_n(\lambda) \rangle = \underbrace{(1 + i\lambda\varphi)}_{e^{i\lambda\varphi + \mathcal{O}(\lambda^2)}} |n\rangle + \lambda \sum_{m=1, m \neq n}^{\infty} a_{nm}^{(1)} |m\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

und

$$\underbrace{e^{-i\lambda\varphi} |\psi_n(\lambda) \rangle}_{\hat{=} |\psi_n(\lambda) \rangle} = |n\rangle + \lambda \sum_{m \neq n} a_{nm}^{(1)} |m\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

also kann φ Null gesetzt werden. Somit ist $a_{nn}^{(1)} = 0$. Analog verfährt man für Ordnung λ^2 .

Zusammenfassung

(I) Zustände in 0.Ordnung

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |n\rangle \\ E_n &= \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = \langle n | \hat{H} | n \rangle = \varepsilon_n + \langle n | \hat{V} | n \rangle = \varepsilon_n + E_n^{(1)} \end{aligned}$$

(II) Zustände in 1. Ordnung

$$|\psi_n\rangle = |n\rangle + |\psi_n^{(1)}\rangle = |n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | \hat{V} | n \rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} |m\rangle$$

$$E_n = \langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle = \varepsilon_n + E_n^{(1)} + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | \hat{V} | n \rangle|^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} = \varepsilon_n + E_n^{(1)} + E_n^{(2)}$$

11.1.2 Entartetes Spektrum

Gegeben sein ein Hamiltonoperator mit

$$\hat{H}_0 |n_\alpha\rangle = \varepsilon_n |n_\alpha\rangle \quad \alpha = 1, 2, \dots, N$$

und eine passende Wellenfunktion mit

$$|\psi_n(\lambda)\rangle = \sum_{\alpha=1}^N c_{n_\alpha} |n_\alpha\rangle + \lambda \sum_{k \neq n_\alpha} a_{nk}^{(1)} |k\rangle + \mathcal{O}(\lambda^2)$$

Dann ergibt die Koeffizientengleichung für $\lambda^1(1)$ (siehe nichtentartetes Spektrum)

$$\sum_{k \neq n_\alpha} a_{nk}^{(1)} \varepsilon_k |k\rangle + \sum_{\alpha=1}^N c_{n_\alpha} \hat{V} |n_\alpha\rangle = \sum_{k \neq n_\alpha} a_{nk}^{(1)} |k\rangle + E_n^{(1)} \sum_{\alpha=1}^N c_{n_\alpha} |n_\alpha\rangle$$

Durch Skalarprodukt mit $\langle n_\beta |$ erhält man

$$\sum_{\alpha=1}^N c_{n_\alpha} \langle n_\beta | \hat{V} | n_\alpha \rangle = E_n^{(1)} \sum_{\alpha=1}^N c_{k_\alpha} \delta_{n_\alpha n_\beta} = c_{n_\beta}$$

also

$$V \vec{c} = E_n^{(1)} \vec{c} \quad V = (V_{n_\beta n_\alpha}), \quad \vec{c} = (c_{n_1}, c_{n_2}, \dots, c_{n_N})^T$$

Dies führt zur Lösung in niedrigster Ordnung

$$|\psi_{n_\alpha}\rangle = \sum_{\beta=1}^N c_{\beta\alpha} |n_\beta\rangle$$

$$E_{n_\alpha} = \varepsilon_n + E_{n_\alpha}^{(1)}$$

11.1.3 Anwendungen (Nolting Kap 39/40)

z.B. Stark-Effekt: Wasserstoff-Atom in äußerem elektrischen Feld \vec{E}

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}; \quad \hat{V} = eE\hat{z}$$

(homogenes elektrisches Feld in z -Richtung)

- $\hat{H}_0 |nlm\rangle = \varepsilon_n |nlm\rangle$, $\varepsilon_n = -\frac{\alpha\hbar c}{2an^2}$, $a = \frac{\hbar}{m_e\alpha c}$, $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - \frac{\alpha\hbar c}{r}$, $\psi_{nlm}(\vec{x}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \langle \vec{x} | nlm \rangle$
- Grundzustand (nicht entartet) \Rightarrow quadratischer Effekt
- angeregter Zustand ($l \neq 0$) \Rightarrow linearer Effekt

(a) **quadratischer Stark-Effekt**

Wellenfunktion im Grundzustand

$$\langle \vec{x} | 100 \rangle = \psi_{100}(\vec{x}) = \frac{2}{\sqrt{4\pi a^3}} e^{-\frac{r}{a}}$$

$$E_1 = \varepsilon_1 + \underbrace{\langle 100 | \hat{V} | 100 \rangle}_{E_1^{(1)}} + \sum_{n,l,m,n \neq 1} \underbrace{\frac{|\langle 100 | \hat{V} | nlm \rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n}}_{E_1^{(2)}}$$

$$E_1^{(1)} = eE \langle 100 | \hat{z} | 100 \rangle = \frac{eE}{\pi a^3} \int r^2 dr d\Omega r \cos \vartheta e^{-\frac{2r}{a}} = 0$$

$$E_1^{(2)} = e^2 E^2 \sum_{nlm,n \neq 1} \underbrace{\frac{|\langle 100 | \hat{z} | nlm \rangle|^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_n}}_{f(n)}$$

(b) **linearer Stark-Effekt**

angeregte Zustände, z.B. $|2lm\rangle$, $\varepsilon_2 = -\frac{\alpha\hbar c}{2a} \frac{1}{4}$ mit vierfacher Entartung

$$\langle \vec{x} | 200 \rangle = \frac{2}{\sqrt{8a^3}} \left(1 - \frac{r}{2a}\right) e^{-\frac{r}{2a}} Y_{00}(\vartheta, \varphi)$$

$$\langle \vec{x} | 21m \rangle = \frac{1}{\sqrt{8a^3}} \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{r}{a} e^{-\frac{r}{2a}} Y_{1m}(\vartheta, \varphi)$$

Wir betrachten nun $E_2^{(1)}$, mit $V\vec{c} = E_2^{(1)}\vec{c}$. V ist also eine 4×4 -Matrix.

- Für die Diagonale gilt $\langle 2lm | \hat{V} | 2lm \rangle = 0$
- $\langle 2lm | \hat{V} | 2l'm' \rangle \sim \delta_{mm'}$, $l \neq l'$ wegen $\int d\Omega e^{i(m-m')\varphi}$.
- $\langle 200 | \hat{V} | 210 \rangle = -3eEa = V_0$.

Somit ergibt sich V zu

$$V = \begin{pmatrix} 0 & V_0 & 0 & 0 \\ V_0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Aus der Eigenwertgleichung erhält man die Eigenwerte $(+V_0, -V_0, 0, 0)$ und die Eigenvektoren (c). Aus diesen ergeben sich die Zustände zu

$$(|200\rangle + |210\rangle)/\sqrt{2}, (|200\rangle - |210\rangle)/\sqrt{2}, |211\rangle, |21-1\rangle$$

11.2 Zeitabhängige Störungstheorie

Gegeben sein ein System $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$ mit $\hat{V}(t) = 0$ für $t \leq 0$.

- Evolution

$$\begin{aligned} t \leq 0 & \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_0, t\rangle = \hat{H}_0 |\psi_0, t\rangle \text{ bekannt} \\ t > 0 & \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle = \hat{H} |\psi, t\rangle ? \end{aligned}$$

mit Anfangsbedingung $|\psi, t\rangle = |\psi_0, t\rangle$, $t = 0$

- Dirac-Darstellung $|\psi, t\rangle_D = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\psi, t\rangle$ und $\hat{V}_D = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{V} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar}$. Also folgt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi, t\rangle_D = \hat{V}_D(t) |\psi, t\rangle_D$$

und

$$|\psi, t\rangle_D = |\psi, 0\rangle_D + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_D(t') |\psi, t'\rangle_D$$

Diese Integralgleichung lässt sich durch Iteration lösen:

$$\begin{aligned} |\psi, t\rangle_D &= |\psi, 0\rangle_D + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \hat{V}_D(t') |\psi, 0\rangle_D \\ &+ \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \hat{V}_D(t') \hat{V}_D(t'') |\psi, 0\rangle_D + \dots \end{aligned}$$

11.2.1 Übergänge der 1.Ordnung

Lösung des ungestörten Problems $\hat{H}_0 |n\rangle = \varepsilon_n |n\rangle$ mit VONB $\{|n\rangle\}$. Daraus folgt

$$\begin{aligned} |n, t\rangle &= e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |n\rangle = e^{-i\varepsilon_n t/\hbar} |n\rangle = |\psi_0, t\rangle \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |n, t\rangle &= \hat{H}_0 |n, t\rangle \end{aligned}$$

Gesucht ist die Wahrscheinlichkeit, das System unter Einfluss von $V(t)$ zur Zeit t im Zustand $|n, t\rangle$ zu finden, wenn es zur Zeit $t = 0$ im Zustand $|m\rangle$ war.

$$P_{mn}(t) = |\langle n, t | \psi, t \rangle|^2$$

$$\begin{aligned} \langle n, t | \psi, t \rangle &= \langle n | e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} | \psi, t \rangle = \langle n | \psi, t \rangle_D \quad \text{mit } |\psi, 0\rangle_D = |m\rangle \\ &= \langle n | m \rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle n | \hat{V}_D(t') | m \rangle + \dots \\ &= \delta_{nm} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \langle n | e^{i\varepsilon_n t'/\hbar} \hat{V}(t') e^{-i\varepsilon_m t'/\hbar} | m \rangle \\ &= \delta_{nm} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t'/\hbar} \langle n | \hat{V}(t') | m \rangle \end{aligned}$$

11.2.2 Übergänge im kontinuierlichem Spektrum (Fermi's Goldene Regel)

z.B. Streuung eines Teilchens, α -Zerfall, optische Übergänge. Modellansätze:

$$(1) V(t) = V\Theta(t)$$

$$(2) V(t) = (Ve^{-i\omega t} + V^*e^{i\omega t})\Theta(t)$$

Fall 1:

$$\begin{aligned} P_{mn}(t) &= \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t dt' e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t'} \langle n | \hat{V} | m \rangle \right|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left| \frac{e^{i(\varepsilon_n - \varepsilon_m)t/\hbar} - 1}{\frac{i}{\hbar}(\varepsilon_n - \varepsilon_m)} \right|^2 |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2 \\ &\quad \omega_{nm} = (\varepsilon_n - \varepsilon_m)/\hbar \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{2 - 2\cos(\omega_{nm}t)}{\omega_{nm}^2} \right) |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\sin\left(\frac{\omega_{nm}t}{2}\right)}{\frac{\omega_{nm}}{2}} \right)^2 |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2 \\ &\quad \delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(xt)}{x^2t} \\ &= \frac{\pi}{\hbar^2} \delta\left(\frac{\omega_{nm}}{2}\right) |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2 t \quad \text{für } t \rightarrow \infty \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m) |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2 t \end{aligned}$$

- Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit

$$\Gamma_{mn} = \frac{P_{mn}(t)}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m) |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2$$

- Sei $\rho(\varepsilon_n) d\varepsilon_n$ die Anzahl der Zustände im Intervall $[\varepsilon_n, \varepsilon_n + d\varepsilon_n]$, dann ist die Übergangsrate in diese Zustände

$$\int d\varepsilon_n \rho(\varepsilon_n) \Gamma_{mn} = \underbrace{\frac{2\pi}{\hbar} \rho(\varepsilon_m) |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2}_{\text{Fermi's Goldene Regel}}_{\varepsilon_n = \varepsilon_m}$$

Fall 2:

$$\Gamma_{mn} \frac{2\pi}{\hbar} \left(\delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m - \hbar\omega) |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2 + \delta(\varepsilon_n - \varepsilon_m + \hbar\omega) |\langle n | \hat{V} | m \rangle|^2 \right)$$

d.h. Übergänge mit Energieänderung $\pm\hbar\omega$.

Anwendungen: induzierte Emission/Absorption, spontane Emission, Dipol/Quadrupol.