

Quantenmechanik I

**Mitschrift der Vorlesung von
Professorin Dr. Milena Grifoni
im Sommersemester 2009**

Florian Rappl

27. April 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Wellen und Quanten	6
1.1	Vorbemerkungen	6
1.1.1	Die Rolle der Quantenphysik	6
1.1.2	Grundbegriffe der klassischen Disziplinen	6
1.1.3	Historischer Abriß	7
2	Von der Wellen zur Quantenmechanik	10
2.1	Welle-Teilchen-Dualität am Beispiel des Doppelspaltexperiments	10
2.2	Die Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen	11
2.2.1	Allgemeines	11
2.2.2	Forderungen an die Feldgleichung für $\psi(\vec{r}, t)$	12
2.2.3	Korrespondierende Wellengleichungen	13
2.3	Wellenpakete	14
2.3.1	Einschub	16
2.3.2	Wellenpaket	17
2.3.3	Ausbreitung	18
2.4	Erwartungswerte für Ort und Impuls; die Unschärfe-Relation	19
2.4.1	Erwartungswerte	19
2.4.2	Varianz (Schwankungsquadrat)	21
2.5	Operatoren und Skalarprodukt	23
2.6	Klassisch-quantenmechanische Korrespondenz	26
2.6.1	Allgemeine Regeln für die Aufstellung der Schrödinger-Gleichung	26
2.6.2	Postulate der Quantenmechanik	28
2.6.3	Mehrteilchensysteme	28
2.6.4	Das Ehrenfest'sche Theorem	28
2.7	Die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte	31

2.8	Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung	32
2.9	Eigenwertgleichungen	32
3	Eindimensionale Probleme	35
3.1	Potentialstufe	35
3.2	Potentialschwelle und Tunneleffekt	38
3.3	Potentialtopf: Gebundene Zustände	40
3.4	Spiegelsymmetrie und Parität	44
3.5	Periodisches Potential	45
3.5.1	Bloch'sches Theorem	45
3.5.2	Kronig-Penney-Modell	46
3.6	δ -Modellpotentiale	50
3.6.1	Einfaches δ -Potential	50
3.6.2	Doppel- δ -Muldenpotential	51
3.7	Harmonischer Oszillator	51
3.7.1	Vorbemerkungen	51
3.7.2	Lösung durch Potenzreihenansatz	52
3.7.3	Diskussion der Lösungen: Hermit'sche Polynome	54
3.7.4	Algebraische Methode	56
3.8	Bewegung im elektromagnetischen Feld	59
3.8.1	Hamilton-Operator	59
3.8.2	Konstantes Magnetfeld	60
4	Zentralkraftfeld	62
4.1	Schrödinger-Gleichung für Zentralkräfte	62
4.2	Der Drehimpuls	62
4.2.1	Vertauschungsrelationen	63
4.2.2	\vec{L} als Erzeugende von Drehungen	63
4.2.3	Spektrum der Drehimpulsoperatoren	64
4.2.4	Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z	66
4.3	Radialgleichung für Zentralkräfte	70
4.4	Das Wasserstoffatom	72
4.4.1	Lösung der Radialgleichung	72
4.4.2	Spektrum	75

5	Abstrakte Formulierung und Hilbertraum	76
5.1	Vektoren im Hilbertraum	77
5.1.1	Zustandsaxiom	77
5.1.2	Dualer Raum, Skalarprodukt, Hilbertraum	77
5.1.3	Darstellung mit Hilfe einer Basis	78
5.2	Operatoren im Hilbertraum	79
5.2.1	Definitionen	79
5.2.2	Assoziativitätsaxiom	80
5.2.3	Matrixdarstellung von Operatoren	81
5.2.4	Basiswechsel und unitäre Operatoren	83
5.3	Das Eigenwertproblem hermitischer Operatoren	84
5.3.1	Grundlegende Eigenschaften	84
5.3.2	Lösung des Eigenwert-Problems	86
5.4	Orts-und Impulsdarstellung	87
5.4.1	Ortsoperator und Ortsdarstellung	87
5.4.2	Impulsoperator und Impulsdarstellung	88
5.4.3	Orts-und Impulsdarstellung von Operatoren	88
5.5	Dynamik von quantenmechanischen Systemen	89
5.5.1	Zeitentwicklungsoperator, Schrödinger-Gleichung	89
5.5.2	Schrödinger/Heisenberg Bild	91
5.6	Messung physikalischer Größen	93
5.6.1	Ergebnis der Messung	93
5.6.2	Reduktion des Zustands durch eine Messung	93
5.6.3	Kommutierende Observablen und gleichzeitige Messbarkeit	94
6	Drehimpuls und Spin	98
6.1	Vorbemerkung	98
6.2	Spin $1/2$	98
6.2.1	Pauli-Matrizen	98
6.2.2	Experimenteller Nachweis des Spins	100
6.2.3	Spinmessung	101
6.2.4	Schrödinger-Gleichung für Spin im Magnetfeld	102
6.3	Drehimpulsaddition	104

6.3.1	Problemstellung	104
6.3.2	Beispiel: Addition von zwei Spin $\frac{1}{2}$	107
6.3.3	Konstruktionsverfahren des $ j_1, j_2, j, m\rangle$	108

7 Näherungsmethoden 112

7.1	Zeitunabhängige Störungstheorie	112
7.1.1	Der nicht entartete Fall	112
7.1.2	Beispiel: Quadratischer Stark-Effekt	115
7.1.3	Störungstheorie für entartete Zustände	115
7.1.4	Beispiel: der lineare Stark-Effekt	118

1 Wellen und Quanten

1.1 Vorbemerkungen

1.1.1 Die Rolle der Quantenphysik

Warum ist die Quantenphysik so interessant und wichtig?

1. Die klassische Physik, d.h. Mechanik, Thermodynamik, Elektrodynamik, kann eine Vielzahl von Effekten und Phänomenen nicht beschreiben. Dazu gehören zum Beispiel:
 - Atomphysik
Größe und Stabilität von Atomen, diskrete Energieniveaus und Spektren.
 - Kernphysik
Größe und Stabilität von Kernen, Spaltung und Fusion.
 - Festkörperphysik und kondensierte Materie
Struktur und Stabilität der Materie, elektrische Leitfähigkeit, Magnetismus, Supraleitung,...
2. Quantenmechanische Effekte beziehen sich vorwiegend auf den mikroskopischen Bereich ($10^{-15} m$ große Nukleonen bis $10^{-9} m$ große Moleküle). Allerdings gibt es auch Quanteneffekte im mesoskopischen Bereich ($10^{-6} m$ Quantenpunkte) und makroskopischen Bereich (Supraleitung, Hohlraumstrahlung).

1.1.2 Grundbegriffe der klassischen Disziplinen

1. **Mechanik** Bewegung von materiellen Teilchen (Massepunkten, Starre Körper, ...) durch Ort $\vec{r}(t)$ und Impuls $\vec{p}(t)$ charakterisiert. Die Lösung der Bewegungsgleichungen gibt uns die Teilchenbahn.

Newton

$$\dot{\vec{p}} = \vec{F}.$$

Lagrange

$$L(q_i, \dot{q}_i, t).$$

Mit Generalisierten Koordinaten q_i ergeben sich die Bewegungsgleichungen aus:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

Hamilton

$$H(q_i, p_i, t), \quad p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}.$$

Die Bewegungsgleichungen ergeben sich aus:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

2. **Elektrodynamik** Räumlich und zeitlich sich ändernde elektromagnetische Felder. Im Mittelpunkt stehen die Maxwell-Gleichungen (Analog \vec{B})

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0.$$

Die Lösung ist eine monochromatische Welle der Form

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp \left(i \left(\vec{k} \vec{r} - \omega t \right) \right),$$

mit $\omega = ck$, $k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Es ergeben sich die aus der Optik bekannten Wellenphänomene: Beugung, Interferenz, Brechung.

1.1.3 Historischer Abriß

- Geburtsstunde der Quantentheorie

14.12.1900: Vortrag von Max Planck zur theoretischen Ableitung des empirisch bekannten Strahlungsgesetzes auf der Deutschen Physikertagung in Berlin (sog. Planck'sches Strahlungsgesetz und Quantenhypothese).

Quantenhypothese: Energieaustausch zwischen Materie und Strahlung erfolgt in Quanten, d.h. in Vielfachen von $h\nu$, wobei

$$h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = h \frac{c}{\lambda} = \hbar\omega,$$

mit $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.

- 1905: Einstein, Erklärung des photoelektrischen Effekts (Hertz 1887, Lennard 1900).
Korpuskelhypothese: Das Strahlungsfeld selbst ist quantisiert. Er nannte die Lichtquanten „Korpuskeln“ (heute „Photonen“). Jedes Photon trägt eine Energie

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \hbar\omega. \quad (1.1)$$

Aus der Relativitätstheorie

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

mit der Ruhemasse m_0 . Somit folgt durch

$$\vec{v} = \frac{\partial E}{\partial \vec{p}} = \frac{\vec{p} c^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4}},$$

aufgrund von $|\vec{v}| = c$ für das Elektromagnetische Feld:

$$m_0 = 0, \quad E = pc. \quad (1.2)$$

Wegen $E = \hbar\omega = \hbar ck$ folgt

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}, \quad (1.3)$$

da \vec{p} und \vec{k} parallel sind.

- 1913: Bohr'sche Atommodell und Experimente von Absorptionsspektren von Franck und Hertz.

Bohr'sche Atommodell: Erklärt die diskreten atomaren Linienspektren.

Postulat:

1. Elektronen laufen in Kreisbahnen um den Kern.
2. Es ist nur ein Satz diskreter stationärer Bahnen mit Energien E_1, E_2, \dots erlaubt.

3. Ein Elektron, das sich in einer stationären Bahn aufhält, kann keine Energie abstrahlen.
 4. Energieabstrahlung ist nur beim Wechsel des Elektrons zwischen stationären Bahnen möglich.
- 1922: Stern-Gerlach
Quantisierter Eigendrehimpuls (spin) der Elektronen.
 - 1923: Compton-Effekt
Bestätigung der Quantennatur der Elektromagnetischen Strahlung.
 - 1924: De-Broglie'sche Hypothese

Dualismus von Wellen und Teilchen

Wie man Elektromagnetische Wellen Teilchencharakter zuschreiben kann, kann man auch Materieteilchen (zum Beispiel Elektronen) als Wellen beschreiben (Materiewellen).

Freies Teilchen

$$\vec{p} = m\vec{v} \stackrel{!}{=} \hbar\vec{k}, \quad E = \frac{p^2}{2m} \Rightarrow p = \sqrt{2mE}, \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (1.4)$$

weshalb direkt die de-Broglie-Wellenlänge folgt:

$$\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE}}. \quad (1.5)$$

Für Elektronen mit $E = 15 \text{ KeV}$ folgt, dass $\lambda \approx 0,1 \text{ \AA}$, weshalb die Beugung von Elektronen in Festkörpern möglich ist.

- 1924: Heisenberg, Born Jordan
Matrizenmechanik.
- 1926: Schrödingergleichung
Wellenmechanik.
- 1927: Experimenteller Nachweis der de-Broglie'schen Hypothese.
- 1930: Dirac - Abstrakte Form der Quantenmechanik.

2 Von der Wellen zur Quantenmechanik

2.1 Welle-Teilchen-Dualität am Beispiel des Doppelspaltexperiments

Elektronen / Photonen sollen auf eine Blende mit Doppelspalt fallen.

Befund

1. Spalt 1 geöffnet und Spalt 2 geschlossen (oder umgekehrt) ergibt eine Intensitätsverteilung $I_1(x)$.
2. Beide Spalte geöffnet resultiert in einem Interferenzbild mit Verstärkung der Intensität, wo die Wegdifferenz Δl ist.

$$\Delta l = n\lambda = R_2 - R_1 \approx x \frac{d}{D},$$

wobei $n \in \mathbb{Z}$ ist, d den Spaltabstand, D den Schirmabstand und λ die Wellenlänge darstellt. Man hat:

$$I(x) \neq I_1(x) + I_2(x) \tag{2.1}$$

Die **Wellentheorie** stellt die natürliche Erklärung des Befundes dar. Wenn wir z.B. (Photonen) Elektromagnetische Wellen mit elektrischen Feldvektor $\vec{E}_1(\vec{r}, t)$ und $\vec{E}_2(\vec{r}, t)$ aus Spalt 1 und 2 betrachten, ergibt sich für die Intensitätsverteilung

$$I = |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2 = I_1 + I_2 + \underbrace{2\Re(\vec{E}_1 \vec{E}_2^*)}_{\text{Interferenzterm}} .$$

Bemerkung Das Resultat ist im Widerspruch zur Annahme, dass es sich um einen Strahl aus Teilchen handelt.

Bemerkung Umgekehrt bedeutet die Annahme einer Welle im klassischen Sinne, eine kontinuierliche Verteilung der Energiedichte. Dies ist im Widerspruch zu lokalisierten Energieklumpen.

⇒ Die klassischen Modelle „Welle“ und „Teilchen“ sind unvereinbar.

Bemerkungen

1. Wellen und Teilchenaspekte sind untrennbar.
2. Vorhersagen über das Verhalten eines Photons können nur über Wahrscheinlichkeiten gemacht werden.
3. Die elektromagnetische Welle charakterisiert den „Photonzustand“ zur Zeit t .
 $\vec{E}(\vec{r}, t)$ ist die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, dass ein Photon zur Zeit t am Ort \vec{r} nachgewiesen werden kann.

Anmerkungen

1. Superpositionsprinzip:
Da die Maxwell-Gleichungen homogen sind löst

$$\vec{E} = \lambda_1 \vec{E}_1 + \lambda_2 \vec{E}_2$$

die Maxwell-Gleichungen.

2. Photonzustand durch $\vec{E}(\vec{r}, t)$ charakterisiert. Analog der Elektronzustand durch $\psi(\vec{r}, t)$ charakterisiert.

2.2 Die Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen

2.2.1 Allgemeines

1. $\psi(\vec{r}, t)$ löst die Schrödinger-Gleichung.

2. $\psi(\vec{r}, t)$ ist eine Wahrscheinlichkeitsamplitude, wohingegen

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \psi(\vec{r}, t)\psi^*(\vec{r}, t)$$

eine Wahrscheinlichkeitsdichte darstellt. Das heißt

$$dP(\vec{r}, t) = |\psi|^2 d\vec{r} = |\psi|^2 d^3r = |\psi|^2 dx dy dz$$

ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen in \vec{r} zu finden. Es gilt

$$\int dP(\vec{r}, t) = \int d\vec{r} |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1.$$

Bemerkung Die Wellenfunktion muss quadratintegrabel sein, d.h.

$$\int d^3r |\psi(\vec{r}, t)|^2 < \infty.$$

2.2.2 Forderungen an die Feldgleichung für $\psi(\vec{r}, t)$

Eine deduktive Ableitung ist nicht möglich.

1. Differentialgleichung, damit $\psi(\vec{r}, t)$ durch Anfangszustand $\psi(\vec{r}, t_0)$ bestimmt ist. (Es genügt hierbei eine Differentialgleichung 1. Ordnung in der Zeit)
2. Gleichung muss homogen und linear in ψ sein damit Superpositionsprinzip gilt.
3. Ebene Wellen der Form

$$\psi(\vec{r}, t) = C \exp\left(i\left(\vec{k}\vec{r} - \omega(k)t\right)\right) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar}\left(\vec{p}\vec{r} - \frac{p^2}{2m}t\right)\right)$$

sollen Lösungen sein. Die letzte Umformung geschieht mittels de-Broglie:

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

Für eben Wellen gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t) = -i\omega\psi(\vec{r}, t) = -i\frac{p^2}{2\hbar m}\psi(\vec{r}, t) = \frac{i}{\hbar}\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}, t)$$

⇒ Die Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen ist somit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t), \quad (2.2)$$

mit $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$. Dies gilt nur für nicht relativistische Teilchen.

2.2.3 Korrespondierende Wellengleichungen

1. Wellengleichung für das Licht (Feldgleichung für Photonen):

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{r}, t) - \Delta \vec{E}(\vec{r}, t) = 0.$$

Mit $\omega = ck = c|\vec{k}|$ folgt, dass

$$\int d^3k \vec{E}(k) \exp\left(i\left(\vec{k}\vec{r} - \omega t\right)\right) = \vec{E}(\vec{r}, t)$$

aufgrund von $E = \hbar\omega$ und $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ folgende relativistische $E - p$ Beziehung für Teilchen mit Masse gleich 0: $E^2 = c^2p^2$.

2. Ersetzungsregel

$$\vec{p} \mapsto -i\hbar\nabla, \quad E \mapsto i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

Ersetze \vec{p} mit einem Differentialoperator, das gleiche für E . Auf $E = c^2p^2$ folgt somit die Wellengleichung für Photonen. \hbar kürzt sich heraus und es folgt, dass die klassische Maxwellgleichung eine Quantenmechanische Beschreibung von Photonen erlauben. Für freie Teilchen mit

$$E = \frac{p^2}{2m} = T = H,$$

wobei T die kinetische Energie darstellt und H die Hamiltonfunktion ($H = T + V$ Allgemein, V potentielle Energie, welche bei freien Teilchen $\equiv 0$ ist) folgt die Ersetzungsregel für $E = H(\vec{q}, \vec{p})$:

$$E \mapsto i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad H \mapsto H(\hat{q}, \hat{p}) = \hat{H},$$

mit $\vec{q} \mapsto \hat{q}$ und $\vec{p} \mapsto -i\hbar\nabla = \hat{p}$.

\Rightarrow Die Schrödinger-Gleichung für nichtrelativistische Teilchen ist somit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = H(\vec{r}, \vec{p}) \psi(\vec{r}, t). \quad (2.3)$$

3. Ersetzungsregel für relativistische Teilchen mit Masse (hier Ruhemasse)

$$E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$$

$$\Rightarrow -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\vec{r}, t) = -\Delta \psi(\vec{r}, t) + \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \psi(\vec{r}, t)$$

Dies ist die sogenannte Klein-Gordon Gleichung. Da in dieser Gleichung eine zweite Ableitung $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ auftritt, hat man folgendes Problem: Die Wahrscheinlichkeitsdichte aus der Kontinuitätsgleichung kann negativ werden.

2.3 Wellenpakete

Erinnerung: Die Schrödinger Gleichung für freie Teilchen ist

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t),$$

und eben Wellen sind Lösungen dieser. Somit gilt:

$$\begin{cases} \psi(\vec{r}, t) = C \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega_k t)) \\ \omega_k = \omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}, \quad E = \hbar \omega \end{cases}$$

- $|\psi|^2 = |C|^2 \Rightarrow$ räumlich homogene Wahrscheinlichkeitsdichte. Somit folgt:
 - Nicht Quadratintegabel
 - Kann nicht physikalischen Zustand eines Teilchens repräsentieren
- Aber: Überlagerung ebener Wellen kann räumlich konzentriert sein (Quadratintegabel)
- Allgemeine Lösung der freien Schrödinger Gleichung:

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int d^3 k \tilde{\psi}(\vec{k}) \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega_k t)) \quad (2.4)$$

(3-dimensionales Wellenpaket)

- 1-dimensionaler Fall:

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk \tilde{\psi}(k) \exp(i(kx - \omega_k t)) \quad (2.5)$$

- Betrachte $t = 0$:

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk \tilde{\psi}(k) \exp(ikx)$$

Somit gilt allgemein:

$$\psi(x, 0) \rightarrow \tilde{\psi}(k, 0),$$

mit

$$\tilde{\psi}(k, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \psi(x, 0) \exp(-ikx).$$

Es folgt, dass

$$\tilde{\psi}(k, 0) \rightarrow \psi(x, t),$$

aus (2.5).

Beispiel Betrachten Gauß-Funktion

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right).$$

Somit folgt, dass

$$\tilde{\psi}(k, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-k^2 \frac{a^2}{4}\right),$$

womit man damit leicht auf $\psi(x, t)$ kommt. Siehe dazu Übungsblatt 2.

Bemerkung Standardabweichung Δx gegeben als

$$(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2,$$

wobei gilt, dass

$$\langle x \rangle_t = \int dx x |\psi(x, t)|^2, \quad \langle x^2 \rangle_t = \int dx x^2 |\psi(x, t)|^2.$$

Man definiert für $\frac{1}{\sqrt{\pi a}} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right)$,

$$\left. \begin{array}{l} \Delta x = \frac{a}{2} \\ \Delta k = \frac{1}{a} \end{array} \right\} \Delta x \Delta k = \frac{1}{2}.$$

2.3.1 Einschub

Fouriertransformation und die Dirac'sche δ -Funktion.

Eigenschaften der Fouriertransformation Schreibweise: $\tilde{\psi}(k) = \text{FT}[\psi(x)]$.

1. $\text{FT}[\psi(x - x_0)] = \tilde{\psi}(k) \exp(-ikx_0)$.
2. $\text{FT}[\psi(cx)] = \frac{1}{|c|} \tilde{\psi}\left(\frac{k}{c}\right)$, $c \neq 0$.
3. Für die n -te Ableitung $\psi^{(n)}(x)$ gilt:

$$\text{FT}[\psi^{(n)}(x)] = (ik)^n \tilde{\psi}(k).$$

4. Für die Faltung

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dy \psi_1(y) \psi_2(x - y) =: (\psi_1 * \psi_2)(x)$$

gilt:

$$\tilde{\psi}(k) = \sqrt{2\pi} \tilde{\psi}_1(k) \tilde{\psi}_2(k).$$

Dirac'sche Deltafunktion Betrachte

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi}a} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{a^2}\right) =: \delta(x - x_0).$$

Im mathematischen Sinne ist dies eine Distribution.

Eigenschaften der δ -Funktion

1. $\int_{-\infty}^{\infty} dx' f(x') \delta(x - x') = f(x)$, insbesondere ist $\int_{-\infty}^{\infty} dx \delta(x - x') = 1$.

$$\begin{cases} \delta(x - x') = 0 & , \quad x \neq x' \\ \delta(x - x') = \infty & , \quad x = x' \end{cases}$$

2. $\delta(cx) = \frac{1}{|c|} \delta(x)$ und es gilt

$$\delta(g(x)) = \sum_j \frac{1}{|g'(x_j)|} \delta(x - x_j),$$

wobei x_j einfache Nullstellen der Funktion $g(x)$ sind.

3. Ableitung:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta^{(n)}(x) = (-1)^{(n)} f^{(n)}(0)$$

4. Fourier-Transformation:

$$\tilde{\delta}_{x_0}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-ikx) \delta(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-ikx_0),$$

womit für die Fourier-Transformierte bei 0 folgt:

$$\Rightarrow \tilde{\delta}_0(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Es gilt allgemein:

$$\delta(x - x_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(ik(x - x_0)) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk \exp(ik(x - x_0))$$

2.3.2 Wellenpaket

Zu festem Zeitpunkt.

Qualitative Überlegung Approximiere typische Impulsverteilung durch Summe über 3 k -Werte. Die Werte sind $k_0 - \frac{\Delta k}{2}$, k_0 , $k_0 + \frac{\Delta k}{2}$ mit Amplituden $\frac{1}{2}$, 1 , $\frac{1}{2}$. Dann folgt

$$\begin{aligned} \psi(x) &\cong \tilde{\psi}(k_0) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\exp(ik_0x) + \frac{1}{2} \exp(i(k_0 - \frac{\Delta k}{2})x) + \frac{1}{2} \exp(i(k_0 + \frac{\Delta k}{2})x) \right) = \\ &= \tilde{\psi}(k_0) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(ik_0x) \left(1 + \cos\left(\frac{\Delta kx}{2}\right) \right). \end{aligned}$$

\Rightarrow Konstruktive Interferenz bei $x = 0$ und destruktive Interferenz bei $x = \pm \frac{\Delta x}{2}$, $\Delta x = \frac{4\pi}{\Delta k}$.

Form eines Wellenpaketes Schreibe $\tilde{\psi}(k) = |\tilde{\psi}(k)| \exp(i\alpha(k))$. Falls $\alpha(k)$ sich nur wenig ändert im relativen Intervall $k_0 \pm \frac{\Delta k}{2}$:

$$\alpha(k) \cong \alpha(k_0) + \underbrace{(k - k_0)}_{\Delta k} \frac{\partial \alpha}{\partial k} \Big|_{k=k_0} + \dots$$

Es folgt für ψ mit $x_0 = -\frac{\partial\alpha}{\partial k}|_{k=k_0}$:

$$\begin{aligned}\psi(x, 0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk |\tilde{\psi}(k)| \exp(i\alpha(k)) \exp(ikx) \underbrace{\exp(ik_0x) \exp(-ik_0x)}_1 = \\ &\cong \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i\alpha(k_0)) \exp(ik_0x) \int_{-\infty}^{\infty} dk |\tilde{\psi}(k)| \exp\left(i(k - k_0) \left(x + \frac{\partial\alpha}{\partial k}|_{k=k_0}\right)\right) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(i(k_0x + \alpha(k_0))) \int_{-\infty}^{\infty} dk \underbrace{|\tilde{\psi}(k)| \exp(i(k - k_0)(x - x_0))}_{I(k)}\end{aligned}$$

Falls

1. $|x - x_0| > \frac{1}{\Delta k}$ heben sich die oszillierenden Beiträge auf. Somit folgt

$$\psi(x, 0) \approx 0.$$

2. $|x - x_0| < \frac{1}{\Delta k}$ oszilliert die Funktion kaum. Somit ist $\psi(x)$ endlich und maximal.

2.3.3 Ausbreitung

Von Wellenpaketen. Siehe dazu auch Übungsblatt 2.

- Betrachte 1-dimensionales Gaußsches Wellenpaket

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\pi}a}} \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right) \exp(ik_0x).$$

Fourier-Transformation liefert

$$\tilde{\psi}(k, 0) = \left(\frac{a}{\sqrt{\pi}}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(k_0 - k)^2 a^2}{2}\right).$$

Somit erhalten wir $\psi(x, t)$:

$$\begin{aligned}\Rightarrow \psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \tilde{\psi}(k) \exp(i(k_0x - \omega_k t)) = \\ &= \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}}} \frac{1}{\sqrt{a^2 + i\frac{\hbar t}{m}}} \exp(i(k_0x - \omega(k_0)t) \exp\left(-\frac{(x - \frac{\hbar k_0 t}{m})^2}{2(a^2 + i\frac{\hbar t}{m})}\right)\end{aligned}$$

- Zeitentwicklung beschrieben durch $|\psi(x, t)|^2$ ergibt sich aus $|\psi(x, 0)|^2$ durch

1. Gruppengeschwindigkeit des Wellenpaketes

$$x \rightarrow x - \frac{\hbar k_0}{m} t \equiv x - vt, \quad v = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k=k_0}.$$

2. $a^2 \rightarrow a^2 + \left(\frac{\hbar t}{ma}\right)^2 \equiv a^2(t).$

3. Wellepaket zerfließt mit der Zeit.

- Impulsverteilung

$$|\psi(k, t)|^2 = |\psi(k, 0)|^2$$

Impuls ist eine Erhaltungsgröße! Somit folgt

$$\Rightarrow \Delta x \Delta p = \frac{1}{2} a(t) \frac{\hbar}{2} = \frac{\hbar}{2} \left(1 + \left(\frac{\hbar t}{ma^2}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}.$$

2.4 Erwartungswerte für Ort und Impuls; die Unschärfe-Relation

2.4.1 Erwartungswerte

Ortsmessung Nachweis des Teilchens im Intervall $[x, x + dx]$ wobei

$$x |\psi(x, t)|^2 dx \equiv \text{Messwert mal Messwahrscheinlichkeit}$$

für eine Quantenmechanische Gesamtheit von Teilchen im Zustand $\psi(x, t)$ gilt:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t) \quad (2.6)$$

(Erwartungswert von x)

Erklärung Bei einer tatsächlichen Messung finden wir das Elektron bei einem bestimmten x -Wert x_i . Messen wir N -mal, so erhalten wir N Messergebnisse x_1, \dots, x_N . Bei der Messung kann jeder x -Wert n -fach auftreten. Für $N \rightarrow \infty$ definiert man die Häufigkeit eines Messwertes x als $\frac{n(x)}{N}$. Dies entspricht dessen Wahrscheinlichkeit.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n(x)}{N} = |\psi(x)|^2 dx$$

Es folgt für den Mittelwert

$$\bar{f} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i f(x_i) = \underbrace{\langle f \rangle}_{\text{Erwartungswert}} .$$

Zeitliche Änderung von $\langle x \rangle$

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x, t) x \psi(x, t) + \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) x \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)$$

Aus der Schrödinger Gleichung (für ein freies Teilchen) erhalten wir $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi$.

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\hbar}{2mi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \left[\frac{\partial}{\partial x} (\psi^* x \psi - \psi^* x \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi^* \psi) + 2\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi \right]$$

Die Partielle Integration liefert in einigen Bereichen 0, da an den Grenzen $\pm\infty$ ψ verschwindet und $\frac{\partial}{\partial x} \psi$ für $x \rightarrow \pm\infty$ verschwindet (schneller als $\frac{1}{x}$). Somit erhalten wir

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x, t) \underbrace{\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}}_{=\hat{p}_x} \psi(x, t).$$

Es gilt:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\langle p_x \rangle}{m} \quad \text{oder} \quad \frac{d}{dt} \langle \hat{x} \rangle = \frac{\langle \hat{p}_x \rangle}{m}$$

Bemerkung Zwischen den Erwartungswerten für Ort und Impuls einer freien quantenmechanischen Gesamtheit besteht der gleiche Zusammenhang wie zwischen klassischen Größen x und p .

Bemerkung Messgrößen sind in der Quantenmechanik „Operatoren“ zugeordnet. Physikalische Messgrößen sind z.B. Ort, Impuls, ...

$$\rightarrow \hat{x}, \quad \underbrace{\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}}_{\text{Impulsoperator in der Ortsdarstellung}} .$$

Erwartungswert von \hat{p} in der Impulsdarstellung Es gilt:

$$\langle \hat{p}_x \rangle = \int dp \tilde{\psi}^*(p, t) \hat{p} \tilde{\psi}(p, t),$$

wobei im Impulsraum

$$\hat{p} \tilde{\psi}(p, t) = p \tilde{\psi}(p, t),$$

gilt und analog im Ortsraum:

$$\hat{x} \psi(x, t) = x \psi(x, t).$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{p}_x \rangle &= \int dp \tilde{\psi}^*(p, t) p \tilde{\psi}(p, t) = \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \right)^2 \int dp \left(\int dx' \exp\left(i\frac{px'}{\hbar}\right) \psi^*(x', t) \right) p \left(\int dx \exp\left(-i\frac{px}{\hbar}\right) \psi(x, t) \right) = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp \int dx' \exp\left(i\frac{px'}{\hbar}\right) \psi^*(x', t) \int dx \left(-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \exp\left(-i\frac{px}{\hbar}\right) \right) \psi(x, t) = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx' \int dx \psi^*(x', t) \left[\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \right] \underbrace{\int dp \exp\left(i\frac{(x' - x)p}{\hbar}\right)}_{=2\pi\hbar\delta(x' - x)} = \\ &= \int dx \psi^*(x, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x, t) \end{aligned}$$

Dabei wurde verwendet, dass

$$\int_a^b dx \frac{\partial}{\partial x} f g = f g \Big|_a^b - \int_a^b f \frac{\partial}{\partial x} g$$

ist. Somit ist der Erwartungswert unabhängig von der Darstellung. □

2.4.2 Varianz (Schwankungsquadrat)

Bei Messung von Ort und Impuls ist die Varianz

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

definiert. Wenn man implizit im Ortsraum arbeitet dann kann man das ganze ungenau schreiben als

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 =: (\Delta x)^2.$$

Das gleiche gilt für $(\Delta p_x)^2$.

Man definiert $\Delta x, \Delta p$ als Standardabweichung.

Kann man zugleich Ort und Impuls beliebig genau messen? Sei dazu $\langle \hat{x} \rangle \equiv 0, \langle \hat{p}_x \rangle \equiv 0$, also $(\Delta x)^2 = \langle \hat{x}^2 \rangle, (\Delta p_x)^2 = \langle \hat{p}_x^2 \rangle$. Betrachte nun:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dx \left| \alpha \psi x + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|^2 \geq 0, \quad \alpha \in \mathbb{R} \\ \Leftrightarrow & \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\underbrace{\alpha^2 \psi^* x^2 \psi}_I + \alpha \underbrace{\left(\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi + \frac{\partial}{\partial x} \psi^* x \psi \right)}_{II} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi}_{III} \right) \geq 0 \\ I &= \alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* x^2 \psi = \alpha^2 \langle x^2 \rangle = \alpha^2 \langle \hat{x}^2 \rangle = \alpha^2 (\Delta x)^2 \\ II &= \alpha \int_{-\infty}^{\infty} dx \left(\psi^* x \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi^* \frac{\partial}{\partial x} (x \psi) \right) = -\alpha \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \psi = -\alpha \\ III &= - \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \psi = \frac{1}{\hbar^2} (\Delta p_x)^2 \\ &\Rightarrow \alpha^2 (\Delta x)^2 - \alpha + \frac{(\Delta p_x)^2}{\hbar^2} \geq 0 \\ &\Leftrightarrow \alpha^2 - \frac{\alpha}{(\Delta x)^2} + \frac{1}{(2(\Delta x)^2)^2} - \frac{1}{(2(\Delta x)^2)^2} + \frac{(\Delta p_x)^2}{\hbar^2 (\Delta x)^2} \geq 0 \\ &\Leftrightarrow \left(\alpha - \frac{1}{2(\Delta x)^2} \right)^2 - \underbrace{\left(\frac{1}{(2(\Delta x)^2)^2} - \frac{(\Delta p_x)^2}{\hbar^2 (\Delta x)^2} \right)}_{=D} \geq 0 \end{aligned}$$

Damit die Bedingung, die für beliebige α gilt, nicht weiter eingeschränkt wird, muss $D \leq 0$ gelten.

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \tag{2.7}$$

Heisenberg'sche Unschärferelation für Δx und Δp .

Wir haben gefunden, dass genaue Messungen von Ort und Impuls nicht simultan möglich sind.

Für Gauß'sche Wellenpackete (bei $t \equiv 0$) hatten wir schon erkannt, dass

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2}$$

gilt.

2.5 Operatoren und Skalarprodukt

Betrachten den (Vektor-)raum L^2 im Konfigurationsraum quadratisch integrierbarer Funktionen. L^2 ist ein Hilbertsraum (also ein linearer Raum mit Skalarprodukt). Somit existiert eine Basis; er ist vollständig und Abgeschlossen.

Funktionen $\psi(\vec{r}), \phi(\vec{r}) \in L^2$ sind stetig und unendlich oft differenzierbar.

Definition 2.5.1 (Operator) Ein Operator \hat{A} ist durch eine Vorschrift so definiert, dass

$$\hat{A}\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}).$$

Beispiele für nicht lineare Operatoren sind:

$$\hat{A}\psi = \psi^2 + \frac{\partial}{\partial x}\psi, \quad \hat{A}\psi = \exp(\psi), \quad \dots$$

Definition 2.5.2 (Linearer Operator) \hat{A} heißt linearer Operator, wenn mit $\hat{A}\psi_1 = \phi_1, \hat{A}\psi_2 = \phi_2$ gilt:

$$\hat{A}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2, \quad \text{mit } c_1, c_2 \in \mathbb{C}.$$

Beispiele für lineare Operatoren:

$$x, \quad \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial t}, \quad \nabla^2, \dots$$

Operationen mit linearen Operatoren

- Multiplikation:

$$c\hat{A}\psi = c(\hat{A}\psi)$$

- Summe:

$$(\hat{A} + \hat{B})\psi = \hat{A}\psi + \hat{B}\psi$$

- Produkt:

$$\hat{A}\hat{B}\psi = \hat{A}(\hat{B}\psi)$$

Definition 2.5.3 (Kommutator) Für zwei Operatoren \hat{A}, \hat{B} ist ihr Kommutator durch

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

definiert. Wenn $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ gilt, dann sagt man, dass \hat{A} und \hat{B} kommutieren.

Beispiele für Kommutatoren:

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \neq 0$$

Sei $(i, j) = 1, 2, 3$ z.B. $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$ so gilt für

$$[\hat{x}_i, \frac{\partial}{\partial x_j}] \psi(\vec{r}, t) = ?$$

Wir wissen bereits

$$\begin{aligned} \hat{r}\psi(\vec{r}, t) &= \vec{r}\psi(\vec{r}, t) \\ \hat{x}\psi(\vec{r}, t) &= x\psi(\vec{r}, t) \\ \frac{\partial}{\partial \hat{x}}\psi(\vec{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Somit folgt

$$x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \psi - \left(\frac{\partial}{\partial x_j} (x_i \psi) \right) = x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \psi - \delta_{ij} \psi - x_i \frac{\partial}{\partial x_j} \psi = -\delta_{ij} \psi.$$

Grundlegende Kommutatoren der Orts und Impulsoperatoren sind:

$$\begin{aligned} [\hat{x}_i, \hat{x}_j] &= x_i x_j - x_j x_i = 0 \\ [\hat{p}_i, \hat{p}_j] &= -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} + \hbar^2 \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} = 0 \end{aligned}$$

Aber

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_i] = i\hbar \delta_{ij} \tag{2.8}$$

(Dies ist die kanonische Vertauschrelation)

Definition 2.5.4 (Skalarprodukt) Das Skalarprodukt (ϕ, ψ) zweier Wellenfunktionen ψ und ϕ ist durch

$$(\phi, \psi) := \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r})$$

definiert.

Es gilt:

1. $(\phi, \psi)^* = (\psi, \phi)$.
2. $(\phi, c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1(\phi, \psi_1) + c_2(\phi, \psi_2)$, $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$.
3. $(c_1\phi_1 + c_2\phi_2, \psi) = c_1^*(\phi_1, \psi) + c_2^*(\phi_2, \psi)$ - Also Antilinear im ersten Faktor.
4. $(\phi, \phi) \geq 0$ und $(\phi, \phi) = 0 \Leftrightarrow \phi \equiv 0$.

Definition 2.5.5 (Norm) Die Norm der Wellenfunktion ϕ ist definiert als

$$\|\phi\| := \sqrt{(\phi, \phi)}.$$

Operatoren mit Skalarprodukt

$$(\phi, \hat{A}\psi) = \int d^3r \phi^* \hat{A}\psi = \int d^3r \phi^* A(\vec{r})\psi,$$

falls $\hat{A}\psi = A(\vec{r})\psi$.

Erwartungswert

$$\langle \hat{A} \rangle = (\psi, \hat{A}\psi).$$

Definition 2.5.6 \hat{A}^\dagger heißt „zu \hat{A} adjungierter Operator“, wenn

$$(\hat{A}^\dagger\phi, \psi) = (\phi, \hat{A}\psi)$$

gilt. Das heißt

$$\int d^3r (\hat{A}^\dagger\phi)^* \psi = \int d^3r \phi^* (\hat{A}\psi).$$

Definition 2.5.7 (Hermitesch) \hat{A} heißt hermitesch (oder selbstadjungiert) wenn

$$\hat{A}^\dagger = \hat{A}$$

gilt.

Somit gilt, falls \hat{A} hermitesch ist:

$$(\psi, \hat{A}\psi) = (\hat{A}^\dagger\psi, \psi) = (\hat{A}\psi, \psi)$$

Das heißt

$$(\psi, \hat{A}\psi) = \int d^3r \psi^* \hat{A}\psi = \int d^3r (\hat{A}^\dagger\psi)^* \psi \Leftrightarrow \psi^* \hat{A}\psi = (\hat{A}\psi)^* \psi.$$

Es gilt:

$$(\psi, \hat{A}\psi) = [(\psi, \hat{A}\psi)^*]^*$$

Es folgt somit, dass

$$\psi^* \hat{A} \psi = [(\hat{A} \psi)^* \psi]^* = (\hat{A} \psi)^* \psi,$$

weshalb man über

$$(\psi, \hat{A} \psi) = (\hat{A} \psi, \psi)^* = (\hat{A} \psi, \psi)$$

rausfindet, dass die Erwartungswerte hermitescher Operatoren reell sind.

2.6 Klassisch-quantenmechanische Korrespondenz

... und die Schrödinger Gleichung.

Für ein freies Teilchen folgte durch Ersetzung von $\vec{p} \rightarrow \hat{\vec{p}}$ und $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ in $E^2 = \frac{p^2}{2m}$ die freie Schrödinger-Gleichung.

2.6.1 Allgemeine Regeln für die Aufstellung der Schrödinger-Gleichung

Hamiltonfunktion für klassisches System mit f Freiheitsgraden und verallgemeinerten Koordinaten q_i, p_i ($i = 1, \dots, f$).

$$H_{\text{klassisch}}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t) = H_{\text{klassisch}}(\vec{q}, \vec{p}, t) = E,$$

welches für eine Lagrangefunktion $L = T - V$, da somit $H = T + V$, gilt.

Ersetzungen Über

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad p_i \rightarrow \hat{p}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \hat{q}_i}, \quad q_i \rightarrow \hat{q}_i$$

gelangen wir zur Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{q}, t) = H_{\text{klassisch}}(\vec{q}, \vec{p}, t) \psi(\vec{q}, t)$$

Der Operator

$$\hat{H} := H_{\text{klassisch}}(\vec{q}, \vec{p}, t)$$

heißt Hamilton-Operator. Wir können somit die Schrödinger-Gleichung umschreiben zu

$$i\hbar\dot{\psi} = \hat{H}\psi. \quad (2.9)$$

Probleme Korrespondenzvorschrift zur Aufstellung der Schrödinger-Gleichung ist nicht eindeutig.

1. Verschiedenen Sätze generalisierter Koordinaten q_i können durch Ersetzungsregeln zu verschiedenen Hamiltonoperatoren führen.

Beispiel Freies Teilchen - $E = \frac{p^2}{2m}$ in kartesischen und Zylinder- oder Polarkoordinaten.

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

in kartesischen Koordianten - weshalb für den Hamilton-Operator folgt, dass

$$\hat{H} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta.$$

Ersetzen wir den LaPlace-Operator (Δ) durch ebene Polarkoordinaten, so erhalten wir

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial}{\partial \varrho} + \frac{1}{\varrho^2}\frac{\partial}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) =: (\star).$$

Aber wenn wir von Anfang an ebene Polarkoordinaten als verallgemeinerte Koordinaten einführen, so weicht das Ergebnis ab. Wir rechnen nach:

$$\begin{aligned} L &= \frac{m}{2}(\dot{\varrho}^2 + \varrho^2\dot{\varphi}^2 + \dot{z}^2) \\ \Rightarrow p_\varrho &= \frac{\partial L}{\partial \dot{\varrho}} = m\dot{\varrho}, \quad p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = m\varrho^2\dot{\varphi}, \quad p_z = \frac{\partial L}{\partial \dot{z}} = m\dot{z} \\ \Rightarrow H_{\text{klassisch}}(p_\varrho, p_\varphi, p_z, \varrho) &= p_\varrho\dot{\varrho} + p_\varphi\dot{\varphi} + p_z\dot{z} - L = \frac{1}{2m}(p_\varrho^2 + \frac{p_\varphi^2}{\varrho^2} + p_z^2) \\ \Rightarrow \text{Ersetzungsregeln} &\quad -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho^2}\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \neq (\star) \end{aligned}$$

Ersetzungsregeln sind nur auf kartesische Koordinaten anzuwenden!

2. Reihenfolge der Größen $q_i, \frac{\partial}{\partial q_i}$ nicht vertauschbar.

Beispiel Klassisch $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m}\frac{1}{\sqrt{q}}pqp\frac{1}{\sqrt{q}}$. In der Quantenmechanik dagegen:

$$E = \frac{p^2}{2m} \rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial q^2}, \quad \frac{1}{2m}\frac{1}{\sqrt{q}}pqp\frac{1}{\sqrt{q}} \rightarrow \hat{H}\psi = \frac{-\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{4}q^{-2}\psi + \frac{\partial^2}{\partial q^2}\psi\right).$$

2.6.2 Postulate der Quantenmechanik

(Zusammenfassung)

Es liegen folgende Postulate zu Grunde

1. Der Zustand eines Quantenmechanischen Systems wird durch eine Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t)$ beschrieben. $|\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$ ist die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Volumen d^3r am Ort \vec{r} zur Zeit t zu finden.
2. Messgrößen (Observablen) werden hermitesche Operatoren zugeordnet.
3. Der Mittelwert (Erwartungswert) eines Operators ist gegeben durch

$$\langle \hat{A} \rangle := \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t).$$

4. Die Zeitentwicklung von $\psi(\vec{r}, t)$ wird durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \dot{\psi}(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)$$

2.6.3 Mehrteilchensysteme

Schrödinger-Gleichung für N Teilchen mit Koordinaten \vec{r}_i ($i = 1, \dots, N$) ist:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t) + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \psi$$

Falls $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$. Hier ist $|\psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, t)|^2 d^3r_1 \dots d^3r_N$ die Wahrscheinlichkeit die Teilchen $i = 1, \dots, N$ an den Orten \vec{r}_i im Volumen d^3r_i zu finden.

Beispiel Heliumatom: Kern und 2 Elektronen:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|} - \frac{Ze^2}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_3|} + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

2.6.4 Das Ehrenfest'sche Theorem

Erwartungswert: $\langle \hat{A} \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \hat{A} \psi(\vec{r}, t)$.

Zeitentwicklung

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle &= \int d^3r \left(\frac{\partial}{\partial t} \psi^* \hat{A} \psi + \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial}{\partial t} \psi \right) \\ \text{Es folgt mit } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi &= \hat{H} \psi \text{ und } -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = \underbrace{(\hat{H} \psi)^*}_{\hat{H} \text{ hermitesch}} \\ \Rightarrow \frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle &= \int d^3r \left(\frac{i}{\hbar} \psi^* \hat{H} \hat{A} \psi - \frac{i}{\hbar} \psi^* \hat{A} \hat{H} \psi + \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \psi \right) \\ &= \int d^3r \left(\frac{i}{\hbar} \psi^* [\hat{H}, \hat{A}] \psi + \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \psi \right) \end{aligned}$$

Das Ehrenfest'sche Theorem besagt somit:

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} \right\rangle \quad (2.10)$$

Bemerkungen

1. $\langle \hat{A} \rangle$ ist eine Erhaltungsgröße, wenn $\frac{d}{dt}\langle \hat{A} \rangle = 0$ gilt.
2. Hermitizität von \hat{H} : $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$. Für $\hat{V} = V(\vec{r})$ gilt:

$$\int d^3r \psi^* \hat{V} \phi = \int d^3r \psi^* V(\vec{r}) \phi = \underbrace{\int d^3r (V \psi)^* \phi}_{V \text{ nur von Ort abhängig, reell}}$$

Kinetischer Anteil: $\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$.

$$\int d^3r \psi^* \hat{T} \phi = \int d^3r \psi^* \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \phi \right) = \int d^3r \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \right)^* \phi$$

3. Vergleich mit der klassischen Mechanik

Bewegungsgleichungen für (generalisierte) Orts- und Impulsvariablen:

$$f(q, p, t) \mapsto \frac{d}{dt} f = \{H, f\} + \frac{\partial f}{\partial t},$$

wobei die Poissonklammer über

$$\{g, f\} = \frac{\partial g}{\partial q} \frac{\partial f}{\partial p} - \frac{\partial f}{\partial q} \frac{\partial g}{\partial p}$$

definiert ist.

⇒ Poissonklammer entspricht in der Quantenmechanik den Kommutator multipliziert mit $\frac{i}{\hbar}$.

4. Wichtige Kommutatoren

- $[\hat{H}, \hat{x}_i]$ mit $i = 1, 2, 3$ und $j = 1, 2, 3$:

$$[\hat{H}, \hat{x}_i] = \left[\sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m}, \hat{x}_i \right] = -i\hbar \frac{\hat{p}_i}{m}$$

- $[\hat{H}, \hat{p}_i]$ mit $i = 1, 2, 3$:

$$[\hat{H}, \hat{p}_i] = [\hat{V}, \hat{p}_i] = [V(\hat{r}), \hat{p}_i] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x_i}$$

5. Anwendung auf \vec{r}, \vec{p} mit $\hat{H} = \hat{T} + V(\hat{r})$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle &= \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle \\ \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle &= \underbrace{-\langle \nabla V(\vec{r}) \rangle}_{\equiv \langle \vec{K}(\vec{r}) \rangle} \text{ Kraft} \end{aligned}$$

Die klassischen Gleichungen gelten für die Mittelwerte!, insbesondere gilt

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{r} \rangle = -\langle \nabla V(\hat{r}) \rangle \tag{2.11}$$

Aber $m \frac{d^2}{dt^2} \langle \hat{r} \rangle \neq -\nabla V(\langle \hat{r} \rangle)$ im Allgemeinen! Das heißt die Mittelwerte von \hat{r} und \hat{p} genügen nicht klassischen Gleichungen. Ausnahmen gibt es, wenn

$$\langle \vec{K}(\hat{r}) \rangle = \int d^3r \psi^* \vec{K}(\hat{r}) \psi = \vec{K}(\langle \hat{r} \rangle),$$

wie z.B. falls $V(\vec{r}) = 0$, oder $V(\vec{r}) = \vec{r}$ oder aber auch $V(\vec{r}) = \vec{r}^2$ - wie beim harmonischen Oszillator. Ganz allgemein gilt dies, wenn alle Ableitungen ≥ 2 der Kraft verschwinden.

2.7 Die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist definiert als

$$\varrho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2.$$

Mit Hilfe von $\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + \hat{V}(\vec{r})\psi$ können wir die Zeitentwicklung durchführen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\varrho(\vec{r}, t) &= \frac{\partial}{\partial t}\psi^*\psi + \psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{i}{\hbar}(\hat{H}\psi)^*\psi + \frac{1}{i\hbar}\psi^*(\hat{H}\psi) \\ &= \frac{\hbar}{2mi}((\Delta\psi^*)\psi - \psi^*\Delta\psi) \end{aligned}$$

Definition 2.7.1 (Wahrscheinlichkeits-Stromdichte) Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte ist über

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^*(\nabla\psi) - (\nabla\psi^*)\psi)$$

definiert.

Damit ergibt sich die Kontinuitätsgleichung als (beachte $\Delta f = \nabla\nabla f$)

$$\frac{\partial}{\partial t}\varrho(\vec{r}, t) = -\nabla\vec{j}(\vec{r}, t).$$

Bemerkungen

1. Analogie zur Kontinuitätsgleichung für Ladungsdichte in Elektrodynamik.
2. Beispiel: Ebene Welle $\psi(\vec{r}, t) = C \exp(i(\vec{k}\vec{r} - \omega t))$

$$\Rightarrow \vec{j} = |C|^2 \frac{\hbar\vec{k}}{m} = |\psi|^2 \frac{\vec{p}}{m} = \varrho\vec{v},$$

was eine Konstante Stromdichte ergibt.

2.8 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Falls \hat{H} zeitunabhängig ist, läßt sich die Schrödinger-Gleichung separieren. Wir wählen dazu einen Separationsansatz:

$$\psi(\vec{r}, t) = f(t)\psi(\vec{r})$$

Damit ergibt sich die Schrödinger-Gleichung zu:

$$i\hbar\psi(\vec{r})\frac{\partial}{\partial t}f = f(t)\hat{H}\psi(\vec{r}) \Leftrightarrow \frac{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f}{f} = \frac{1}{\psi}\hat{H}\psi \stackrel{!}{=} E$$

Wir erhalten somit die Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$\Rightarrow \begin{cases} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}f = Ef \Rightarrow f(t) = \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right) \\ \hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \end{cases} \quad (2.12)$$

Bemerkungen

1. $\psi(\vec{r}, t) = \exp\left(-i\frac{Et}{\hbar}\right)\psi(\vec{r})$ heißen Stationäre Zustände, da die Wahrscheinlichkeitsdichte konstant ist.
2. $\hat{H}\psi = E\psi$ ist Eigenwertgleichung für den Operator \hat{H} .
 - $\psi(\vec{r})$ ist Eigenfunktion.
 - E ist Eigenwert.

2.9 Eigenwertgleichungen

Definition 2.9.1 (Eigenfunktion) ψ ist *Eigenfunktion* zum Operator \hat{A} mit *Eigenwert* a , wenn

$$\hat{A}\psi = a\psi$$

gilt. (Zum Beispiel $\hat{r}\psi(\vec{r}) = \vec{r}\psi(\vec{r})$).

Im folgenden ist \hat{A} hermitesch.

Satz 2.9.2 *Eigenwerte von hermiteschen Operatoren sind reell.*

Beweis Wir stellen fest, dass

$$(\psi, \hat{A}\psi) = (\psi, a\psi) = a(\psi, \psi)$$

gilt, sowie

$$(\hat{A}\psi, \psi) = (a\psi, \psi) = a^*(\psi, \psi).$$

Da \hat{A} hermitesch folgt sofort:

$$(\hat{A}\psi, \psi) = (\psi, \hat{A}\psi) \Rightarrow 0 = (a - a^*)(\psi, \psi) \Rightarrow a = a^*.$$

□

Satz 2.9.3 *Eigenfunktionen hermitescher Operatoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.*

Beweis Ausgehend von

$$\hat{A}\psi_m = a_m\psi_m, \quad \hat{A}\psi_n = a_n\psi_n,$$

stellen wir fest, dass gilt:

$$a_n(\psi_m, \psi_n) = (\psi_m, \hat{A}\psi_n) = (\hat{A}\psi_m, \psi_n) = a_m(\psi_m, \psi_n)$$

Nun folgt, dass entweder Gleichheit von a_n, a_m gelten muss oder ψ_m, ψ_n :

$$\Rightarrow 0 = (a_n - a_m)(\psi_m, \psi_n)$$

1. $a_n \neq a_m \Rightarrow 0 = (\psi_m, \psi_n)$ bzw.
2. $a_n = a_m$, zu einem Eigenwert gehören mehrere Eigenfunktionen (Entartung). Man kann diese Systeme wie folgt diagonalisieren: Wir definieren

$$(\psi_m, \psi_n) = C_{mn}, \quad \text{mit } C_{mn}^* = C_{nm} \text{ (hermitesche Matrix)}$$

Da C hermitesch kann man eine Diagonalgestalt mit Hilfe von Unitären Transformationen U erreichen:

$$C^D = U^\dagger C U$$

Wir sehen ein, dass man dies über das Matrizenprodukt erhalten kann, also

$$\sum_{m,n} (U_{m\alpha} \psi_m, \psi_n U_{n\beta}) = \sum_{m,n} U_{m\alpha}^* C_{mn} U_{n\beta} = C_{\alpha\beta}^D \delta_{\alpha\beta}.$$

Die neuen (orthogonalen) Funktionen sind somit:

$$\phi_\beta = \sum_n \psi_n U_{n\beta}$$

□

3 Eindimensionale Probleme

3.1 Potentialstufe

Betrachten Potential mit Unstetigkeit an der Stelle $x = 0$.

$$V(x) = 0 \begin{cases} 0 & \text{für } x \leq 0 \\ V_0 & \text{für } x > 0 \end{cases}$$

Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung ($\hat{H}\psi = E\psi$) lautet somit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E\psi(x).$$

1. Fall: $E < V_0$ Im Bereich I bei $x < 0$ gilt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi_I(x) = E\psi_I(x) \Rightarrow \psi_I(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad \hbar k = \sqrt{2mE}$$

Im Bereich II bei $x > 0$ gilt:

$$\psi_{II}(x) = C \exp(-\kappa x) + D \exp(\kappa x), \quad \hbar \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}$$

Randbedingungen

- $\psi_{II}(x)$ endlich für $x \rightarrow \infty$. Somit folgt, dass $D \equiv 0$ gelten muss.
- Anschlussbedingungen bei $x = 0$:

Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte ist konstant (durch Kontinuitätsgleichung gegeben), also

$$\frac{d}{dx} j(x) = 0 \Rightarrow j(-\epsilon) = j(\epsilon), \quad \epsilon \rightarrow 0, \quad \text{mit } j = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{d}{dx} \psi - \psi \frac{d}{dx} \psi^* \right).$$

$\Rightarrow \psi(x)$ und $\frac{d}{dx}\psi(x)$ stetig bei $x = 0$.

Bemerkung: Es gilt nicht, falls $V(x) = V_0\delta(x - x_0)$ (siehe später).

- Es gilt dann allgemein:

1. $\psi_I(x_0) = \psi_{II}(x_0), \quad (x_0 = 0).$

2. $\frac{d}{dx}\psi_I(x)|_{x=x_0} = \frac{d}{dx}\psi_{II}(x)|_{x=x_0}.$

Bemerkung: Statt (2) kann man

$$\frac{d}{dx} \ln \psi_I(x_0) = \frac{d}{dx} \ln \psi_{II}(x_0)$$

verwenden.

- Es folgt somit aus den Randbedingungen:

$$\begin{cases} A + B = C \\ ik(A - B) = -\kappa C \end{cases}$$

Damit erhalten wir ψ_I und ψ_{II} :

$$\begin{aligned} \Rightarrow ik\left(1 - \frac{B}{A}\right) &= -\kappa\left(1 + \frac{B}{A}\right) \\ \frac{B}{A} &= \frac{\kappa + ik}{-\kappa + ik} =: \exp(i\alpha) \\ \frac{C}{A} &= 1 + \frac{B}{A} = 1 + \exp(i\alpha) \\ \Rightarrow \begin{cases} \psi_I(x) = A \exp(i\alpha/2) (e^{ikx - i\frac{\alpha}{2}} + e^{-ikx + i\frac{\alpha}{2}}) = 2Ae^{i\alpha/2} \cos\left(kx - \frac{\alpha}{2}\right) \\ \psi_{II}(x) = A \exp(i\alpha/2) (e^{-i\frac{\alpha}{2}} + e^{i\frac{\alpha}{2}}) e^{-\kappa x} = 2Ae^{i\alpha/2} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) e^{-\kappa x} \end{cases} \end{aligned}$$

- Parameter A durch Normierung festlegbar.
- Volle Lösung $\psi(x, t) = \psi(x) \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)$.
- $\psi_I(x)$: Superposition einer nach rechts und einer nach links ebenen Welle: Stehende Welle!
- $\psi_{II}(x)$: Räumlich exponentiell abfallende Funktion: sog. evaneszente Welle! Eindringtiefe $\rightarrow 0$ für $V_0 \rightarrow \infty$.

2. Fall: $E > V_0$ Im Bereich I bei $x < 0$ gilt:

$$\psi_I(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad \hbar k = \sqrt{2mE}$$

Im Bereich II bei $x \geq 0$ gilt:

$$\psi_{II}(x) = C \exp(ik'x) + D \exp(-ik'x), \quad \hbar k' = \sqrt{2m(E - V_0)},$$

Wellen mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $k' = \frac{2\pi}{\lambda'} \Rightarrow \lambda' > \lambda$.

- Betrachte von links einlaufendes Teilchen $\Rightarrow D = 0$.
- Stetigkeit von $\psi(x)$: $A + B = C$ und von $\frac{d}{dx}\psi(x)$: $k(A + B) = k'C$ somit folgt

$$\frac{B}{A} = \frac{k - k'}{k + k'}, \quad \frac{C}{A} = \frac{2k}{k + k'}.$$

Stromdichte:

$$j(x < 0) = \frac{\hbar k}{m} (|A|^2 - |B|^2), \quad j(x > 0) = \frac{\hbar k'}{m} |C|^2,$$

wobei $R = \frac{|B|^2}{|A|^2}$ den Anteil der reflektierten Wahrscheinlichkeitsdichte beschreibt. Des weiteren steht $T = \frac{k'}{k} \frac{|C|^2}{|A|^2}$ für den Anteil der transmittierten Wahrscheinlichkeitsdichte.

Über $j(x < 0) = j(x > 0)$ folgt:

$$1 = \frac{|B|^2}{|A|^2} + \frac{k'}{k} \frac{|C|^2}{|A|^2} := R + T \Rightarrow R = \left(\frac{k - k'}{k + k'} \right)^2, \quad T = \frac{4kk'}{(k + k')^2},$$

mit $\hbar k = \sqrt{2mE}$, $\hbar k' = \sqrt{2m(E - V_0)}$.

Bemerkungen

- $E \gg V_0 \Rightarrow k \approx k'$ - damit folgt, dass $R \rightarrow 0$, $T \rightarrow 1$ gilt.
- $E \cong V_0 \Rightarrow k' \approx 0$ - damit folgt, dass $R \rightarrow 1$, $T \rightarrow 0$ gilt.
- Optische Analogie - Schrödinger-Gleichung:

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar} (E - V) \right) \psi(x) = 0$$

Helmholtz-Gleichung:

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{n^2 \omega^2}{c^2} \right) E(x) = 0$$

$$\Rightarrow \frac{n^2 \omega^2}{c^2} = \frac{2m}{\hbar} (E - V) \Rightarrow E > V \text{ transparentes Medium.}$$

3.2 Potentialschwelle und Tunneleffekt

Siehe „The early history of quantum tunneling“ für historischen Hintergrund, Physics Today, August 2002 Seite 44.

Betrachte $E < V_0$

$$\begin{cases} \psi_I(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), & x \leq -a, \quad \hbar k = \sqrt{2mE} \\ \psi_{II}(x) = C \exp(-\kappa x) + D \exp(\kappa x), & -a < x < a, \quad \hbar \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)} \\ \psi_{III}(x) = F \exp(ikx) + G \exp(-ikx), & x \geq a \end{cases}$$

Anschlussbedingungen $x = -a$:

$$\begin{aligned} A \exp(-ika) + B \exp(ika) &= C \exp(\kappa a) + D \exp(-\kappa a) \\ A \exp(-ika) - B \exp(ika) &= \frac{\kappa}{1k} (-C \exp(\kappa a) + D \exp(-\kappa a)) \end{aligned}$$

Addition und Subtraktion der 2 Gleichungen liefert

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 + i\frac{\kappa}{k}) \exp(\kappa a + ika) & (1 - i\frac{\kappa}{k}) \exp(-\kappa a + ika) \\ (1 - i\frac{\kappa}{k}) \exp(\kappa a - ika) & (1 + i\frac{\kappa}{k}) \exp(-\kappa a - ika) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$$

Analog für $x = a$

$$\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} (1 - i\frac{k}{\kappa}) \exp(\kappa a + ika) & (1 + i\frac{k}{\kappa}) \exp(\kappa a - ika) \\ (1 + i\frac{k}{\kappa}) \exp(-\kappa a + ika) & (1 - i\frac{k}{\kappa}) \exp(-\kappa a - ika) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}$$

Schreibe

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M_L(k, \kappa) \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} = M_R(k, \kappa) \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix},$$

womit folgt, dass

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M_L(k, \kappa) M_R(k, \kappa) \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}.$$

Das heißt, dass mit $\epsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}$, bzw. $\eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}$ gilt, dass

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\cosh(2\kappa a) + \frac{i\epsilon}{2} \sinh(2\kappa a)) \exp(2ika) & \frac{i}{2} \eta \sinh(2\kappa a) \\ -\frac{i}{2} \eta \sinh(2\kappa a) & (\cosh(2\kappa a) - \frac{i\epsilon}{2} \sinh(2\kappa a)) \exp(-2ika) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix}.$$

Für von links einfallende Welle ($G = 0$) gilt (Transmissionsamplitude):

$$\frac{F}{A} = \frac{\exp(-2ika)}{\cosh(2\kappa a) + \frac{i\epsilon}{2} \sinh(2\kappa a)}$$

Transmissions-oder Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$T(E) = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + (1 + \frac{\epsilon^2}{4}) \sinh^2(2\kappa a)}$$

Grenzfall $\kappa a \gg 1$ (sehr große oder breite Barriere):

$$a\kappa = \frac{a}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} \gg 1 \Rightarrow \cosh(2\kappa a) \approx \frac{1}{2} \exp(2\kappa a) \approx \sinh(2\kappa a)$$

Somit folgt für die Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$T(E) \approx \frac{4}{1 + \frac{\epsilon^2}{4}} \exp(-4\kappa a) = 16 \left(\frac{\kappa k}{k^2 + \kappa^2} \right) \exp(-4\kappa a) \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)}(2a)\right)$$

\Rightarrow **Exponentielle Unterdrückung der Transmission!**

- Realistisches Potential: Potentialberg

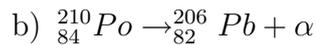
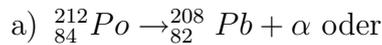
Seien a, b klassische Umkehrpunkte. Approximiere das Potential durch N Teilschwellen der Breite Δx zwischen a und b . Somit folgt für die Tunnelwahrscheinlichkeit:

$$T(E) = \prod_{i=1}^N T_i(E) \approx \exp\left(-\frac{2\Delta x}{\hbar} \sum_{i=1}^N \sqrt{2m(V(x) - E)}\right) = \underbrace{\exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_a^b dx \sqrt{2m(V(x) - E)}\right)}_{\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta x \rightarrow 0}$$

• Beispiele für Tunnelphänomene

1. **α -Zerfall** (siehe Schwabl)

Beispiel: Polonium zu Bleikern.



Im ersten Fall ist $E_\alpha = 8,95$ MeV mit $\tau = 3 \cdot 10^{-7}$ s Lebensdauer. Im zweiten Fall dagegen ist $E_\alpha = 5,41$ MeV mit $\tau = 1,2 \cdot 10^7$ s (!) Lebensdauer.

Erklärung Das Coloumbpotential $V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r}$ mit Z_1 Kernladung der Tochter und $Z_2 = 2$ Kernladung des α -Teilchens. Die Reichweite der Kernkräfte betragen ca. $R \approx 10^{-12}$ cm. Benutze nun die Formel für $T(E)$ mit $a = R$ und $b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E}$. Die genaue Rechnung findet sich im Schwabl. Als Ergebnis erhalten wir

$$T(E) \propto \exp\left(-\left(C_1 + \frac{C_2 Z_1}{\sqrt{E}}\right)\right).$$

τ^{-1} entspricht der Zerfallswahrscheinlichkeit pro Sekunde. Es gilt dann

$$\tau^{-1} \propto T(E) \propto \exp\left(-\frac{\gamma}{\sqrt{E}}\right), \quad \Rightarrow \log_{10} \frac{1}{\tau} \propto -\frac{1}{\sqrt{E}}.$$

2. Tunneln zwischen zwei Metallen:

Rastertunnelmikroskopie

STM ist die Abkürzung für „Scanning Tunneling Microscope“ und wurde 1982 entdeckt. Man kann damit, z.B. Topographische Informationen von Proben, durch konstant halten des Stromes, erhalten, oder aber auch diese über Atomare Verschiebung manipulieren.

3.3 Potentialtopf: Gebundene Zustände

Betrachte Lösung der Schrödinger-Gleichung für $V(x) = -V_0 \Theta(a - |x|)$ und $-V_0 < E < 0$. Das Potential ändert sich somit für $x \mapsto -x$ nicht:

⇒ Spiegelsymmetrie. Somit folgt für den Ansatz der Wellenfunktion: Im Inneren wählen wir eine Linearkombination von $\sin(kx)$, $\cos(kx)$.

- Gerade Funktion

$$\psi^+(x) = \begin{cases} C \exp(\kappa x) & , x < -a \\ B \cos(kx) & , |x| < a \\ C \exp(-\kappa x) & , x > a \end{cases} ,$$

mit $\hbar\kappa = \sqrt{2m(-E)}$, $\hbar k = \sqrt{2m(E + V_0)}$.

- Ungerade Funktion

$$\psi^-(x) = \begin{cases} -D \exp(\kappa x) & , x < -a \\ A \sin(kx) & , |x| < a \\ D \exp(-\kappa x) & , x > a \end{cases} ,$$

mit $\hbar\kappa = \sqrt{2m(-E)}$, $\hbar k = \sqrt{2m(E + V_0)}$.

- Gerade Symmetrie

$$\begin{aligned} x = a \quad B \cos(ka) &= C \exp(-\kappa a) \\ -kB \sin(ka) &= -C\kappa \exp(-\kappa a) \\ \Rightarrow \tan(ka) &= \frac{\kappa}{k} \quad (\star) \end{aligned}$$

Definiere nun

$$k_0 = \sqrt{\frac{2mV_0}{\hbar^2}} = \sqrt{k^2 + \kappa^2}.$$

Damit folgt nun, dass

$$\frac{1}{\cos^2(ka)} = 1 + \tan^2(ka) \stackrel{(\star)}{=} \frac{k^2}{k^2} + \frac{\kappa^2}{k^2} = \frac{k_0^2}{k^2} \quad (\star\star).$$

Die Gleichung $(\star\star)$ ist äquivalent zu

$$|\cos(ka)| = \frac{k}{k_0}, \quad \tan(ka) > 0 \Rightarrow ka \in \left[m\pi, \left(m + \frac{1}{2} \right) \pi \right].$$

Die Lösung dieser transzendenten Gleichung geschieht entweder numerisch (per Computer) oder grafisch (Schnittpunkte finden). Die Schnittpunkte k_i liefern die Lösung. Es gibt endlich viele diskrete Werte k_i .

• Ungerade Symmetrie

$$\begin{aligned} x = a \quad A \sin(ka) &= D \exp(-\kappa a) \\ kA \cos(ka) &= -D\kappa \exp(-\kappa a) \\ \Rightarrow \cot(ka) &= -\frac{\kappa}{k} \quad (\star \star \star) \end{aligned}$$

Somit folgt direkt, dass in diesem Fall

$$|\sin(ka)| = \frac{k}{k_0}, \quad \tan(ka) < 0 \Rightarrow ka \in \left[\left(m - \frac{1}{2}\right) \pi, m\pi \right]$$

gilt.

Bemerkungen

1. Zusammenfassung

	Zustand	ka	Symmetrie	Knoten
ψ_1^+	Grundzustand	$[0, \frac{\pi}{2}]$	gerade	0
ψ_1^-	1. Angeregter Zustand	$[\frac{\pi}{2}, \pi]$	ungerade	1
ψ_2^+	2. Angeregter Zustand	$[\pi, \frac{3\pi}{2}]$	gerade	2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

2. Grenzfall $V_0 \rightarrow \infty$:

- Aus $|\cos(ka)| = \frac{k}{k_0} \Rightarrow k_i a = \left(i - \frac{1}{2}\right) \pi$.

$$\psi_i^+(x) = \cos(k_i x) \Theta(a - |x|)$$

- Aus $|\sin(ka)| = \frac{k}{k_0} \Rightarrow k_j a = \pi j$.

$$\psi_j^-(x) = \sin(k_j x) \Theta(a - |x|)$$

mit $i, j = 1, 2, 3, \dots$. Für gerade und ungerade Lösungen zusammen gilt

$$k_n = \frac{\pi n}{2a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Somit folgt für die Energie

$$E_n = -V_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m(2a)^2} n^2.$$

3. In 2 Dimensionen

$$V(x, y) = V(x) + V(y), \quad V(x) = \begin{cases} 0 & , |x| > a \\ -\infty & , |x| < a \end{cases}, \quad V(y) = \begin{cases} 0 & , |y| > b \\ -\infty & , |y| < b \end{cases}.$$

In diesem Fall folgt für die Energie

$$E_{n_x, n_y} = E_{n_x} + E_{n_y} = C + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{(2a)^2} + \frac{n_y^2}{(2b)^2} \right).$$

Im Fall $a = b$ gibt es eine Energieentartung aufgrund der Symmetrie des Problems.

4. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen

Man unterscheidet zwischen dem niedrigsten Zustand ($n = 0$), was dem Grundzustand entspricht (Keine Knoten, Nullpunktenergie) und den angeregten Zuständen.

$E < 0$: Lokalisierte Lösungen, gebundene Zustände mit diskreten Energiewerten.

$E > 0$: Ungebundene Zustände, kontinuierliche Energieeigenwerte.

Anwendungen

- a) Quantentröge in Halbleiterheterostrukturen (AG Ganichev)
- b) Quantenpunkte entspricht künstlichen Atome (Quantencomputation)
- c) Atome

3.4 Spiegelsymmetrie und Parität

Definition 3.4.1 (Paritätsoperator) Der Paritätsoperator \hat{P} besitzt die Eigenschaft

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

womit aus der Eigenwert-Gleichung

$$\hat{P}\phi(x) = \lambda\phi(x)$$

folgt:

$$\hat{P}^2\phi(x) = \hat{P}(\hat{P}\phi(x)) = \hat{P}(\lambda\phi(x)) = \lambda^2\phi(x) = \phi(x) \Rightarrow \lambda = \pm 1.$$

Die Eigenfunktionen sind:

$$\lambda = \begin{cases} 1: & \hat{P}\phi^+(x) = \phi^+(x) = \phi^+(-x), & \text{gerade} \\ -1: & \hat{P}\phi^-(x) = -\phi^-(x) = \phi^-(-x), & \text{ungerade} \end{cases}$$

- Sei Potential $V(x)$ spiegelsymmetrisch, $V(x) = V(-x)$. Somit folgt

$$\begin{aligned} \hat{P}V(x) &= V(-x) = V(x) \\ \hat{P}\hat{H}\psi(x) &= \hat{H}(-x)\psi(-x) = \hat{H}(x)\hat{P}\psi \\ \Rightarrow [\hat{H}, \hat{P}] &= 0 \end{aligned}$$

- Falls $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$, folgt dann

$$\left. \begin{aligned} \hat{P}\hat{H}\psi(x) = \hat{H}\hat{P}\psi(x) = \hat{H}\psi(-x) \\ \hat{P}E\psi(x) = E\psi(-x) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \hat{H}\psi(-x) = E\psi(-x).$$

Damit ist $\psi(-x)$ Lösung der Schrödinger-Gleichung zum Eigenwert E .

$$\psi^\pm(x) := \psi(x) \pm \psi(-x)$$

ist Eigenfunktion zu \hat{H} mit Eigenwert E . Somit gilt $\hat{P}\psi^\pm(x) = \pm\psi^\pm(x)$, d.h. ψ^\pm ist Eigenfunktion zu \hat{P} zum Eigenwert ± 1 .

Für symmetrische Potentiale lässt sich ein Basissystem wählen, dass nur aus geraden und ungeraden Zuständen besteht.

3.5 Periodisches Potential

(siehe Cohen-Tannoudji Komplement O_{III})

3.5.1 Bloch'sches Theorem

- Betrachte Teilchen in periodischen Potential

$$V(x+l) = V(x)$$

(eindimensionales Modell für Elektron in einem Kristall mit Gitterkonstante l):

$$\hat{H}(x+l) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \hat{V}(x+l) = \hat{H}(x)$$

Definition 3.5.1 (Verschiebungsoperator) Wir definieren den Verschiebungsoperator \hat{T}_l über die Eigenschaft

$$\hat{T}_l \phi(x) := \phi(x+l),$$

womit direkt folgt, dass

$$\hat{T}_l \hat{H} \phi(x) = \hat{H}(x+l) \phi(x+l) = \hat{H} \hat{T}_l \phi(x).$$

Wir sehen somit, dass \hat{H} invariant ist bzgl. Verschiebungen:

$$[\hat{T}_l, \hat{H}] = 0$$

- Sei $\hat{T}_l \psi(x) = \lambda_l \psi(x)$, mit

$$\hat{T}_{-l} \hat{T}_l f(x) = \hat{T}_l \hat{T}_{-l} f(x) = f(x),$$

folgt, dass

$$\lambda_l \lambda_{-l} = 1 \Rightarrow \lambda_l = \exp(\sigma l).$$

- Betrachte $\psi(x)$ als simultane Eigenfunktion von \hat{T}_l und \hat{H} und definieren

$$\begin{aligned} u(x) &:= \exp(-\sigma x)\psi(x) \\ \Rightarrow \hat{T}_l u(x) &= u(x+l) = \exp(-\sigma(x+l))\hat{T}_l \psi(x) = \\ &= \exp(-\sigma(x+l))\exp(\sigma l)\psi(x) = \exp(-\sigma x) = u(x). \end{aligned}$$

Es folgt, dass $u(x)$ ist Eigenfunktion von \hat{T}_l . Es gilt somit $u(x+l) = u(x)$.

$$\Rightarrow \text{Bloch'sches Theorem} \quad \begin{cases} \psi(x) = \exp(\sigma x)u(x), & u(x+l) = u(x) \\ \exp(\sigma x) = \exp(ikx), & k \text{ reell} \end{cases}$$

Da $|\psi(x+l)|^2 = |\psi(x)|^2 \Rightarrow \exp(\sigma l) = \exp(ikx)$ für Lösungen der Schrödinger-Gleichung mit $V(x) = V(x+l)$.

3.5.2 Kronig-Penney-Modell

Wir betrachten ein stückweise konstantes Potential mit Abstand $l = 2a + 2b$ und Länge $2a$. Wir verwenden das Ergebnis aus 3.2 (Potentialsschwelle):

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix},$$

$$M = \begin{pmatrix} (\cosh(2\kappa a) + \frac{i\epsilon}{2} \sinh(2\kappa a)) \exp(2ika) & \frac{i}{2} \eta \sinh(2\kappa a) \\ -\frac{i}{2} \eta \sinh(2\kappa a) & (\cosh(2\kappa a) - \frac{i\epsilon}{2} \sinh(2\kappa a)) \exp(-2ika) \end{pmatrix},$$

mit $\epsilon = \frac{\kappa}{k} - \frac{k}{\kappa}$, $\eta = \frac{\kappa}{k} + \frac{k}{\kappa}$, $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0-E)}}{\hbar}$. Unter Voraussetzung von

1. Stromerhaltung, also

$$(|A|^2 - |B|^2 = |F|^2 - |G|^2),$$

2. Zeitumkehrinvarianz, sprich \hat{H} reell,

3. Spiegelsymmetrie, also $\hat{H}(x) = \hat{H}(-x)$,

folgt allgemein mit

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix},$$

dass $M_{11} = M_{22}^*$, $M_{12} = -M_{12}^* = -M_{21} = M_{21}^*$, also $\det M = 1$ gilt.

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha + i\beta_1 & i\beta_2 \\ -i\beta_2 & \alpha - i\beta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix},$$

mit α, β_1, β_2 reell und $\alpha^2 + \beta_1^2 - \beta_2^2 = 1$.

- Anwendung auf Kronig-Penny Potential

Lösung der Schrödinger-Gleichung für $V = 0$, also $a - l < x - nl < -a$ mit z.B. $n = 0$:

$$\psi_0(x) = A_0 \exp(ikx) + B_0 \exp(-ikx)$$

Mit dem Bloch'schen Theorem folgt nun, dass

$$\psi(x + l) = \psi(x) \exp(ikl), \quad \psi(x) = \psi(x - l) \exp(ikl).$$

Dadurch können wir Informationen über $\psi_i(x)$ erlangen.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \psi_1(x) &= \exp(ikl)\psi_0(x - l) = \exp(ikl) (A_0 \exp(ik(x - l)) + B_0 \exp(-ik(x - l))) = \\ &= A_1 \exp(ik(x - l)) + B_1 \exp(-ik(x - l)) \\ \psi_n(x) &= A_n \exp(ik(x - nl)) + B_n \exp(-ik(x - nl)) \\ \psi_{n+1}(x) &= A_{n+1} \exp(-ikl) \exp(ik(x - nl)) + B_{n+1} \exp(ikl) \exp(-ik(x - nl)) \\ \Rightarrow \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \alpha + i\beta_1 & i\beta_2 \\ -i\beta_2 & \alpha - i\beta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{n+1} \exp(-ikl) \\ B_{n+1} \exp(ikl) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

- Damit folgt

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} A_n \\ B_n \end{pmatrix}, \quad \text{mit } D = \begin{pmatrix} (\alpha - i\beta_1) \exp(ikl) & -i\beta_2 \exp(-ikl) \\ i\beta_2 \exp(ikl) & (\alpha + i\beta_1) \exp(-ikl) \end{pmatrix}.$$

Über Induktion erhalten wir

$$\begin{pmatrix} A_{n+1} \\ B_{n+1} \end{pmatrix} = D^n \begin{pmatrix} A_0 \\ B_0 \end{pmatrix}.$$

- Für periodisches Potential muss $\lim_{n \rightarrow \pm\infty} D^n$ existieren. Wir betrachten dazu die Eigenwerte d von D :

$$\begin{aligned} 0 &= \det(D - d\mathbb{E}) = d^2 - d\text{Spur}D + \underbrace{\det D}_1 = \\ &= d^2 - 2(\alpha \cos(kl) + \beta_1 \sin(kl))d + 1 \\ \Rightarrow d_{\pm} &= \frac{1}{2} \left(\underbrace{\text{Spur}D}_{\text{reell}} \pm \sqrt{(\text{Spur}D)^2 - 4} \right) \end{aligned}$$

1. Falls $|\text{Spur}D| > 2$ folgt

$$d_{\pm} = \exp(\pm\theta), \quad d_{\pm} = -\exp(\pm\theta), \quad \theta \text{ reell.}$$

Allerdings folgt mit

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |d_{\pm}^n| \rightarrow \infty, \quad \lim_{n \rightarrow -\infty} |d_{\pm}^n| \rightarrow \infty,$$

dass die Lösung unphysikalisch ist.

2. Falls $|\text{Spur}D| < 2$ folgt

$$d_{\pm} = \exp(i\tilde{k}l), \quad \tilde{k} \text{ reell.}$$

Somit folgt, dass bei $\frac{1}{2}\text{Spur}D = \cos(\tilde{k}l)$ folgt:

$$\frac{1}{2}\text{Spur}D = \cos(\tilde{k}l) = \alpha \cos(kl) + \beta_1 \sin(kl)$$

3. Falls $|\text{Spur}D| = 2$ folgt

$$d_{\pm} = 1 \Rightarrow \tilde{k}l = N\pi.$$

- Für Stufenpotential gilt:

1. $E - V_0$:

$$\cos(\tilde{k}l) = \cosh(2\kappa a) \cos(2kb) - \frac{\kappa^2 - k^2}{2k\kappa} \sinh(2\kappa) \sin(2kb),$$

$$\text{mit } \hbar\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}.$$

2. $E > V - 0$:

$$\cos(\tilde{k}l) = \cos(2k'a) \cos(2kb) - \frac{k'^2 + k^2}{2kk'} \sin(2k'a) \sin(2kb),$$

$$\text{mit } \hbar k' = \sqrt{2m(E - V_0)}.$$

\Rightarrow Nur bestimmte Werte von $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ sind erlaubt, für die 1 bzw. 2 eine Lösung besitzt!

Zum Beispiel $\cosh(2\kappa) \gg 1 \Rightarrow 2kb = N\pi$ verboten.

\Rightarrow Energiebänder durch Lücken (verbotene Energiebereiche) getrennt.

- Dirac-Kamm

$$\lim a \rightarrow 0, \quad V_0 \rightarrow \infty, \quad \text{und} \quad aV_0 = \text{const.} =: \tilde{V}_0,$$

weshalb aus 1 folgt.

$$\begin{aligned} \cos(\tilde{k}l) &= \underbrace{\cos(kl) + \frac{2mV_0a}{\hbar^2k} \sin(kl)}_{\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sinh x}{x} = 1} = \\ &= \cos(kl) + p \frac{\sin(kl)}{kl}, \quad \text{mit} \quad p = \frac{2mV_0al}{\hbar^2}. \end{aligned}$$

- Entstehung von Energiebändern (schematisch):

Falls $N \rightarrow \infty$ Barrieren folgt, dass es N quasi-entartete Niveaus gibt. Dies entspricht den Energiebändern.

Bemerkung

$$\text{Spur}D = \pm 2 \Rightarrow \tilde{k}l = N\pi, \quad d_+ = d_-,$$

somit sind die Eigenfunktionen stehende Wellen, also

$$\psi(x) \propto \frac{\cos(N\pi x)}{l}, \quad \frac{\sin(N\pi x)}{l}.$$

3.6 δ -Modellpotentiale

3.6.1 Einfaches δ -Potential

Sei $V(x) = -\tilde{V}_0\delta(x)$ mit $\tilde{V}_0 > 0$. \tilde{V}_0 hat die Einheit Energie mal Länge. Für die Schrödinger-Gleichung folgt somit

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} - \tilde{V}_0\delta(x)\right)\psi(x) = E\psi(x).$$

Für $E < 0$ muss nun aufgrund der Stetigkeit integriert werden:

$$\begin{aligned}\psi'(l) - \psi'(-l) &= \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-l}^l dx \left(-\tilde{V}_0\delta(x) - E\right)\psi(x) = \\ &= \frac{-2m}{\hbar^2}\tilde{V}_0\psi(0) + \underbrace{0}_{l \rightarrow 0}\end{aligned}$$

Somit erhalten wir mit der Limes-Betrachtung das Ergebnis

$$\lim_{l \rightarrow 0} (\psi'(l) - \psi'(-l)) = -\frac{2m}{\hbar^2}\tilde{V}_0\psi(0)$$

Als Lösungsansatz wählen wir

$$\psi(x) = C \exp(-\kappa|x|), \quad \text{mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m(-E)}{\hbar^2}},$$

welcher $\psi''(x) - \kappa^2\psi(x) = 0$ für $x \neq 0$ löst.

$$\psi'(x) = \begin{cases} -C\kappa \exp(-\kappa x), & x > 0 \\ C\kappa \exp(\kappa x), & x < 0 \end{cases}$$

Es gibt einen Sprung der Ableitung bei $x = 0$.

$$\lim_{l \rightarrow 0} (\psi'(l) - \psi'(-l)) = -\frac{2m}{\hbar^2}\tilde{V}_0\psi(0) = -2\kappa\psi(0)$$

Wir erhalten somit

$$\kappa = \frac{m\tilde{V}_0}{\hbar^2} \Rightarrow E = -\frac{\tilde{V}_0 m}{2\hbar^2} \quad \text{einen Eigenwert.}$$

3.6.2 Doppel- δ -Muldenpotential

Wir setzen $V(x) = -\tilde{V}_0(\delta(x-a) + \delta(x+a))$. Aufgrund der Parität ergeben sich symmetrische und antisymmetrische Lösungen.

3.7 Harmonischer Oszillator

3.7.1 Vorbemerkungen

- Sehr wichtig für sehr viele Bereiche der Quantenphysik.
- Oft sind niedrige Anregungen um Ruhelage relevant (Taylorentwicklung - Parabolische Näherung).

Daher ist eine Entwicklung um die Ruhelage $V(x_0)$ über

$$V(x) = V(x_0) + \underbrace{V'(x_0)}_{=0}(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots$$

sinnvoll. Man erhält für den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2.$$

- Eigenwertproblem

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

wird durch Umformung zu

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^2 x^2 + \frac{2mE}{\hbar^2} \right) \psi = 0.$$

Definiere nun

$$x_0^2 = \frac{\hbar}{m\omega}, \quad z = \frac{x}{x_0}, \quad \lambda = \frac{E}{\frac{\hbar\omega}{2}},$$

als charakteristische Längen- und Energieskala. Somit folgt:

$$\Rightarrow \left(\frac{d^2}{dz^2} + \lambda - z^2 \right) \psi(z) = 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dz |\psi(z_0)|^2 = \frac{1}{x_0}$$

3.7.2 Lösung durch Potenzreihenansatz

- Asymptotisches Verhalten ($\rightarrow \infty$):

$$z^2 \gg \lambda : \frac{d^2}{dz^2} \psi = z^2 \psi \Rightarrow \psi(z) \propto \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

- Ansatz für beliebige z

$$\begin{aligned} \psi(z) &:= h(z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \\ \Rightarrow \psi'(z) &= h'(z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) - h(z)z \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \\ \psi''(z) &= h''(z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) - 2h'(z)z \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) + h(z)z^2 \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) - h(z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \\ \Rightarrow \psi''(z) &= ((z^2 - 1)h(z) - 2zh'(z) + h''(z)) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) \end{aligned}$$

Wir erhalten somit eine Differentialgleichung für $h(z)$ aus der Schrödinger-Gleichung:

$$h''(z) - 2zh'(z) + (\lambda - 1)h(z) = 0$$

- Potenzreihe für $h(z)$:

$$h(z) = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} z^{\nu}$$

Somit folgt mit der Differentialgleichung, dass

$$0 = \sum_{\nu=0}^{\infty} (a_{\nu} \nu(\nu - 1) z^{\nu-2} - 2z a_{\nu} \nu z^{\nu-1} + (\lambda - 1) a_{\nu} z^{\nu}) \text{ gilt.}$$

Damit die Potenzreihe die Differentialgleichung erfüllt, muss der Vorfaktor für jede Potenz verschwinden.

$$z^\nu : (\nu + 2)(\nu + 1)a_{\nu+2} - 2\nu a_\nu + (\lambda - 1)a_\nu = 0$$

Wir erhalten somit eine Rekursionsformel:

$$a_{\nu+2} = \frac{2\nu + 1 - \lambda}{(\nu + 2)(\nu + 1)} a_\nu$$

Nebenbetrachtung Für große, gerade $\nu = 2k$ können wir (grob) nähern:

$$\begin{aligned} a_{2(k+1)} &= a_{\nu+2} \approx \frac{2}{\nu + 2} a_\nu = \frac{1}{k + 1} a_{2k} \\ \Rightarrow a_{2k} &\approx \frac{1}{k!} \\ \Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} a_{2k} z^{2k} &\approx \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(z^2)^k}{k!} = \exp(z^2) \end{aligned}$$

Entsprechend für ungerade Potenzen.

\Rightarrow Potenzreihe muss abbrechen! Rekursion bricht ab beim Grad n , wenn

$$2n + 1 - \lambda = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \lambda_n = 2n + 1.$$

Somit folgt für die Eigenwerte:

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

- Bemerkungen

1. Die Normierbarkeit (Randbedingung) führt über die Abbruchbedingung zu diskreten Energien.
2. Der niedrigste Eigenwert ist

$$E_0 = \frac{\hbar\omega}{2} > 0,$$

die Nullpunktenergie. Klassisch ist die niedrigste Energie gleich Null. Quantenmechanisch ist dies eine Konsequenz der Unschärferelation:

$$\langle \hat{x} \rangle = \langle \hat{p} \rangle = 0,$$

aus Symmetriegründen, und somit

$$\Rightarrow (\Delta x)^2 = \langle \hat{x}^2 \rangle, \quad (\Delta p)^2 = \langle \hat{p}^2 \rangle.$$

Die Unschärferelation ergibt nun

$$(\Delta x)^2 (\Delta p)^2 \geq \left(\frac{\hbar}{2} \right)^2.$$

Somit folgt für die Energie

$$E = \langle \hat{H} \rangle = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \hat{x}^2 \rangle \geq \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} + \frac{m \omega^2 \hbar^2}{4} \frac{1}{\langle \hat{p}^2 \rangle}.$$

Das Minimum liegt nun bei $E \geq \frac{\hbar \omega}{2}$, da

$$\langle \hat{p}^2 \rangle_{\min} = \frac{m \hbar \omega}{2}.$$

3.7.3 Diskussion der Lösungen: Hermit'sche Polynome

Betrachten Rekursionsformel

$$a_{\nu+2} = \frac{2\nu + 1 - \lambda}{(\nu + 2)(\nu + 1)} a_{\nu},$$

mit dem Abbruchkriterium $\lambda_n = 2n + 1$:

- $n = 0, \quad \lambda = 1: h_0(z) = a_0$, wähle $a_0 = 1, a_1 = 0: H_0(z) = 1$.

Aus der Wahl von a_0, a_1 folgt direkt

$$a_1 = a_3 = a_5 = a_7 = \dots = 0, \quad a_2 = a_4 = a_6 = a_8 = \dots = 0.$$

- $n = 1, \quad \lambda = 3: h_1(z) = a_1 z$, mit $a_0 = 0$ wähle $a_1 = 2: H_1(z) = 2z$.
- $n = 2, \quad \lambda = 5: h_2(z) = a_0(1 - 2z^2)$, mit $a_1 = 0$ wähle $a_0 = -2: H_2(z) = 4z^2 - 2$.
- $n = 3, \quad \lambda = 7: h_3(z) = a_1(z - \frac{2}{3}z^3)$, mit $a_0 = 0$ wähle $a_1 = -12: H_3(z) = 8z^3 - 12z$.

Allgemein

$$H_n(z) = (-1)^n \exp(z^2) \frac{d^n}{dz^n} \exp(-z^2),$$

sog. Hermit'sche Polynome.

Eigenschaften

1. Erzeugende Funktion - Wir betrachten

$$F(z-t) = \exp(-(z-t)^2).$$

Eine Taylorentwicklung ergibt

$$F(z-t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(z) \exp(-z^2).$$

Somit folgt für die erzeugende Funktion

$$\exp(-t^2 + 2tz) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} H_n(z).$$

2. Orthogonalität und Normierung

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz H_n(z) H_{n'}(z) \exp(-z^2) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nn'}$$

3. Rekursionsrelation

- $\frac{d}{dz} H_n(z) = 2n H_{n-1}(z)$
- $z H_n(z) = n H_{n-1}(z) + \frac{1}{2} H_{n+1}(z)$

Eigenfunktionen des Harmonischen Oszillators Somit erhalten wir, dass

$$\psi_n(z) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(z) \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right)$$

und

$$z = x \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$$

orthogonal sind und

$$\int \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx = \delta_{nm}.$$

Der zugehörige Eigenwert ist

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

Klassische und Quantenmechanische Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Vergleich.

Quantenmechanisch

$$W_{qm}dx = |\psi_n(x)|^2 dx$$

Klassisch

$$W_{kl}dx = \frac{dt}{T},$$

mit dt als Aufenthaltsdauer in dx und $T = \frac{2\pi}{\omega}$. Klassisch ist $x(t) = a \sin(\omega t)$ mit $E = \frac{1}{2}m\omega^2 a^2$.
Somit folgt

$$dx = a\omega \cos(\omega t) = a\omega \left(1 - \left(\frac{x}{a} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} dt.$$

Somit folgt für die Klassische Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$W_{kl}dx = \frac{1}{2\pi a} \frac{dx}{\sqrt{1 - \left(\frac{x}{a} \right)^2}}, \quad |x| \leq a.$$

3.7.4 Algebraische Methode

Definition 3.7.1 (Besetzungsoperator) Über die Operatoren \hat{a}, \hat{a}^\dagger , welche durch

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

definiert sind kann man \hat{x} und \hat{p} zusammensetzen:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega m}} (\hat{a} + \hat{a}^\dagger),$$

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

Aus dem Kommutator $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar = [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]i\hbar$. Des weiteren gilt

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1, \quad [\hat{a}, \hat{a}] = [\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger] = 0.$$

Für den Hamilton-Operator gilt folgende Relation:

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2} (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \hat{a} \hat{a}^\dagger) = \hbar\omega (\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2})$$

Als Besetzungsoperator definieren wir nun

$$\hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}$$

und können das Problem nun auf Auffindung der Eigenwerte dieses Operators reduzieren.

- Wir suchen Lösungen der Eigenwertgleichung

$$\hat{n}\psi_\nu = \nu\psi_\nu, \quad \hat{n} = \hat{a}^\dagger \hat{a}.$$

- **Berechnung der Eigenfunktion ψ_ν**

$$\nu(\psi_\nu, \psi_\nu) = (\psi_\nu, \hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_\nu) = (\hat{a} \psi_\nu, \hat{a} \psi_\nu) \geq 0$$

Es folgt, $\nu \geq 0$. Außerdem folgt aus der Gleichung, dass die Norm von $\hat{a}\psi_0$ verschwindet.

Wir stellen somit fest, dass

$$\hat{a}\psi_0 = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{d}{dx} + \frac{x}{x_0^2} \right) \psi_0 = 0,$$

gilt und die Eigenfunktion somit

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

ist.

- Berechnung der übrigen Eigenfunktionen

$$[\hat{n}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \underbrace{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]}_1 + \underbrace{[\hat{a}^\dagger, \hat{a}^\dagger]}_0 \hat{a} = \hat{a}^\dagger,$$

da wir die Kommutator-Regel $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$ ausgenutzt haben.

Behauptung $\hat{a}^\dagger \psi_\nu$ ist Eigenfunktion von \hat{n} mit Eigenwert $\nu + 1$.

Beweis

$$\hat{n}(\hat{a}^\dagger \psi_\nu) = (\hat{a}^\dagger \hat{n} + \hat{a}^\dagger) \psi_\nu = (\nu + 1) \hat{a}^\dagger \psi_\nu.$$

Für die Norm erhalten wir

$$(\hat{a}^\dagger \psi_\nu, \hat{a}^\dagger \psi_\nu) = (\psi_\nu, \hat{a} \hat{a}^\dagger \psi_\nu) = (\psi_\nu, (\hat{a} \hat{a}^\dagger + 1) \psi_\nu) = (\nu + 1) (\psi_\nu, \psi_\nu) > 0.$$

Somit gilt für auf 1 normierte ψ_ν und $\psi_{\nu+1}$:

$$\hat{a}^\dagger \psi_\nu = \sqrt{\nu + 1} \psi_{\nu+1}$$

Ausgehend von ψ_0 erhalten wir

$$\psi_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{a}^\dagger \psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}^\dagger)^n \psi_0.$$

Behauptung $\hat{a} \psi_\nu$ ist Eigenfunktion von \hat{n} mit Eigenwert $\nu - 1$.

Beweis

$$\hat{n} \hat{a} \psi_\nu = (\hat{a} \hat{n} - \hat{a}) \psi_\nu = (\nu - 1) \hat{a} \psi_\nu.$$

Daraus folgt für $\nu = 0$ wieder $\hat{a} \psi_0 = 0$ und $\nu \geq 1$

$$\hat{a} \psi_\nu = \sqrt{\nu} \psi_{\nu-1}.$$

Behauptung Mit ψ_n , $n = 0, 1, 2, \dots$ sind alle Eigenfunktionen gefunden.

Beweis durch Widerspruch Angenommen es gäbe einen Eigenwert $\nu = n + \alpha$, $n \in \mathbb{N}$ und $0 < \alpha < 1$, dann gilt

$$\hat{n}\psi_\nu = (n + \alpha)\psi_\nu \Rightarrow \hat{n}(\hat{a}^n\psi_\nu) = \alpha(\hat{a}^n\psi_\nu), \quad \hat{n}(\hat{a}^{n+1}\psi_\nu) = (\alpha - 1)(\hat{a}^{n+1}\psi_\nu).$$

Da die Norm $\hat{a}^{n+1}\psi_\nu$ existiert und $\alpha - 1 < 0$ ist, gäbe es eine Eigenfunktion von \hat{n} mit endlicher Norm und negativen Eigenwert. Dies steht im Widerspruch zur Positivität der Eigenwerte von \hat{n} .

3.8 Bewegung im elektromagnetischen Feld

3.8.1 Hamilton-Operator

- Betrachte Teilchen mit Masse M und Ladung e im elektromagnetischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t), \vec{B}(\vec{r}, t)$:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \nabla \Phi, \quad \vec{B} = \nabla \times \vec{A},$$

mit dem Vektorpotential \vec{A} .

- Die Hamiltonfunktion

$$H_{kl} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + e\Phi(\vec{r}, t)$$

liefert die klassische Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\vec{r}} = e \left(\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B} + \vec{E} \right).$$

Aus $\hat{H} = H_{kl}(\hat{\vec{r}}, \hat{\vec{p}})$ bekommt man die Schrödinger-Gleichung

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi &= \left(\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 + e\Phi \right) \psi = \\ &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{\hbar e}{2mic} (\nabla \vec{A} + \vec{A} \nabla) + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2mc^2} + e\Phi \right) \psi. \end{aligned}$$

Unter Verwendung der Coulomb-Eichung $\nabla \vec{A} = 0$ folgt nun

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{i\hbar e}{mc} \vec{A} \nabla + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 + e\Phi \right) \psi. \quad (3.1)$$

Bemerkungen

1. Verhalten unter Eichtransformation

$$\vec{A} \mapsto \vec{A}' + \nabla \Lambda, \quad \Phi \mapsto \Phi' = \Phi - \frac{\partial \Lambda}{\partial t}.$$

Wir finden, dass obige Gleichung identisch ist mit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi' = \left(\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \vec{A}' \right)^2 + e\Phi \right) \psi',$$

mit $\psi' = \exp\left(\frac{ie}{\hbar c} \Lambda(\vec{r}, t)\right) \psi(\vec{r}, t)$.

2. In der klassischen Physik erscheint \vec{A} als Hilfsgröße; in der Quantenmechanik ist $\vec{A}(\vec{r}, t)$ ein fundamentales Potential (z.B. Ahronov-Bohm-Effekt).

3.8.2 Konstantes Magnetfeld

Sei nun $\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}(\vec{r}) = B\hat{e}_z$. Wir wählen

$$\vec{A} = -\frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{B} = -\frac{1}{2} (-B_y, B_x, 0).$$

- Betrachten den zweiten Term in (3.1):

$$\frac{i\hbar}{mc} e \vec{A} \nabla \psi = \frac{i\hbar e}{mc} \left(-\frac{1}{2} \right) (\vec{r} \times \vec{B}) \nabla \psi = \frac{i\hbar e}{2mc} (\vec{r} \times \nabla) \vec{B} \psi,$$

wobei ausgenutzt wurde, dass $\vec{A} \times \vec{B} = \vec{A} \times \vec{C} \vec{B}$ ist. Setzen wir nun $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$ ein, über Quantenmechanische Operatoren, so erhalten wir

$$\frac{i\hbar e}{2mc} (\vec{r} \times \nabla) \vec{B} \psi = \frac{-e}{2mc} \vec{L} \vec{B} \psi = \hat{H}_P \psi.$$

- Betrachten den dritten Term in (3.1):

$$\frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \psi = \frac{e^2}{8mc^2} \left(|\vec{r}|^2 |\vec{B}|^2 - (\vec{r} \cdot \vec{B})^2 \right) \psi = \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2) \psi = \hat{H}_D \psi.$$

- \hat{H}_P liefert den Beitrag zum Paramagnetismus, während \hat{H}_D den Beitrag zum Diamagnetismus liefert.
- Größenordnung für e^- in Atomen:

$$\langle x^2 + y^2 \rangle \approx a_0^2, \quad \langle L_z \rangle \approx \hbar,$$

wobei a_0 der Bohr'sche Radius ist. Für das Verhältnis von \hat{H}_D zu \hat{H}_P gilt

$$\frac{\langle \hat{H}_D \rangle}{\langle \hat{H}_P \rangle} \approx 10^{-6} B \quad (\text{Tesla}).$$

4 Zentralkraftfeld

4.1 Schrödinger-Gleichung für Zentralkräfte

Der Hamilton-Operator der Schrödinger-Gleichung ist für ein Zentralkraftproblem durch

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r)$$

gegeben.

4.2 Der Drehimpuls

Sei $\vec{x} = (x, y, z) = (x_1, x_2, x_3)$. Der Drehimpuls ist nun gegeben durch

$$\vec{L} = \vec{x} \times \vec{p} = \frac{\hbar}{i} (\hat{x} \times \nabla), \quad L_i = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} x_j p_k.$$

Definition 4.2.1 (Levi-Cevita-Symbol) Wir definieren den total anti-symmetrischen Einheitstensor. Es gilt

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & i, j, k = \{(1, 2, 3), (3, 1, 2), (2, 3, 1)\} \\ -1 & i, j, k = \{(1, 3, 2), (2, 1, 3), (3, 2, 1)\} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Bemerkung \vec{L} ist ein hermitescher Operator. Es gilt:

$$\begin{aligned} L_i^\dagger &= \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} (x_j p_k)^\dagger = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} p_k^\dagger x_j^\dagger = \\ &= \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} p_k x_j = \sum_{j,k} \varepsilon_{ijk} x_j p_k = L_i \end{aligned}$$

4.2.1 Vertauschungsrelationen

$$\begin{aligned}
 [L_i, x_j] &= i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} x_k \\
 [L_i, p_j] &= i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} p_k \\
 [L_i, L_j] &= i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} L_k \\
 [p_l, x_j] &= -i\hbar \delta_{lj} \\
 L_i x_j &= \sum_{k,l} \varepsilon_{ikl} x_k p_l x_j = \sum_{k,l} \varepsilon_{ikl} x_k x_j p_l - i\hbar \sum_{k,l} \varepsilon_{ikl} x_k \delta_{lj} = \\
 &= x_j \sum_{k,l} \varepsilon_{ikl} x_k p_l - i\hbar \sum_k \varepsilon_{ikj} x_k = x_j L_i + i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} x_k \\
 \Rightarrow [L_i, x_j] &= L_i x_j - x_j L_i = i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} x_k
 \end{aligned}$$

4.2.2 \vec{L} als Erzeugende von Drehungen

Satz 4.2.2 *Der unitäre Operator*

$$U_{\delta\varphi} = \exp\left(\frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \vec{L}\right) \approx 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \vec{L}$$

bewirkt eine Drehung um den infinitesimalen Winkel $\delta\varphi = |\delta\vec{\varphi}|$.

1. Unitarität von $U_{\delta\varphi}$:

$$U_{\delta\varphi}^\dagger = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \vec{L}\right) = U_{\delta\varphi}^{-1}.$$

2. $U_{\delta\varphi}$ bewirkt Drehung:

$$\begin{aligned}
 U_{\delta\varphi} \psi(\vec{x}) &= \left(1 + \frac{i}{\hbar} \delta\vec{\varphi} \vec{L}\right) \psi(\vec{x}) = (1 + \delta\vec{\varphi}(\vec{x} \times \nabla)) \psi(\vec{x}) = \\
 &= (1 + (\delta\vec{\varphi} \times \vec{x}) \nabla) \psi(\vec{x}) = \psi(\vec{x} + \delta\vec{\varphi} \times \vec{x}).
 \end{aligned}$$

4.2.3 Spektrum der Drehimpulsoperatoren

Eigenwerte aus Vertauschungsoperationen

$$[L_i, L_j] = i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} L_k.$$

Definition 4.2.3 Das Quadrat des Drehimpulsoperators

$$L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2.$$

Dieses kommutiert mit L_i ,

$$[L^2, L_i] = 0,$$

das heißt wir können L^2 und ein L_i gemeinsam diagonalisieren.

Definition 4.2.4 Wir definieren den Hilfsoperator

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y.$$

Es ergibt sich direkt, dass

$$[L_{\pm}, L_z] = [L_x \pm iL_y, L_z] = [L_x, L_z] + \pm i[L_y, L_z] = -i\hbar L_y \pm i(i\hbar L_x) = \pm(-\hbar L_{\pm}).$$

Ziel ist die Bestimmung der Eigenwerte von L_z . Wir machen folgenden Ansatz:

$$L_z \psi_{lm} = \hbar m \psi_{lm}.$$

Über unseren Hilfsoperator gelangen wir zur Auswahlregel.

$$\begin{aligned} L_z L_{\pm} \psi_{lm} &= L_{\pm} L_z \psi_{lm} \pm \hbar L_{\pm} \psi_{lm} = \\ &= \hbar m L_{\pm} \psi_{lm} \pm \hbar L_{\pm} \psi_{lm} = \hbar(m \pm 1) L_{\pm} \psi_{lm} \end{aligned}$$

Wenn $\hbar m$ ein Eigenwert ist, dann ist auch $-\hbar m$ ein Eigenwert. $\frac{L_z}{\hbar}$ hat Eigenwerte

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

für den **Drehimpuls**. Wir erhalten aber auch noch andere Eigenwerte und zwar

$$m = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}, \dots$$

für den **Spin!**

Eigenwerte von L^2 Über

$$[L_{\pm}, L^2] = [L_x \pm iL_y, L^2] = 0, \quad L^2 \psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1) \psi_{lm}$$

finden wir raus, dass ψ_{lm} eine gemeinsame Eigenfunktion von L^2 und L_z ist.

$$L^2 L_{\pm} \psi_{lm} = L_{\pm} L^2 \psi_{lm} = \hbar^2 l(l+1) L_{\pm} \psi_{lm}.$$

Da $L_{\pm} \psi_{lm}$ sind Eigenfunktionen von L_z mit verschiedenen Eigenwerten $\hbar(m \pm 1)$ und Eigenfunktionen von L^2 mit dem gleichen Eigenwert $\hbar^2 l(l+1)$. Es gibt ein maximales m . Wir nennen dies $m_{\max} =: M$.

$$(L^2 - L_z^2) \psi_{lm} = L^2 \psi_{lm} - \hbar^2 m^2 \psi_{lm} = \underbrace{(L_x^2 + L_y^2)}_{\geq 0} \psi_{lm}$$

Wir erhalten somit, dass m^2 beschränkt sein muss, da $L_x^2 + L_y^2$ positiv definit ist. Somit folgt

$$L_+ \psi_{lM} = \psi_{lM+1} \stackrel{!}{=} 0.$$

Wir stellen nun fest

$$L_- L_+ = (L_x - iL_y)(L_x + iL_y) = L_x^2 + L_y^2 + i[L_x, L_y] = L^2 - L_z^2 - \hbar L_z.$$

Damit können wir nun einsehen, dass

$$0 = L_- L_+ \psi_{lM} = (L^2 - L_z^2 - \hbar L_z) \psi_{lM} \Rightarrow L^2 \psi_{lM} = (L_z^2 + \hbar L_z) \psi_{lM}.$$

Wir erhalten also

$$L^2 \psi_{lM} = \hbar^2 M^2 \psi_{lM} + \hbar \hbar M \psi_{lM} = \hbar^2 M(M+1) \psi_{lM}.$$

Zusammenfassung der Ergebnisse

$$\begin{aligned} L^2 \psi_{lm} &= \hbar^2 l(l+1) \psi_{lm}, & \text{mit } l = 0, 1, 2, \dots, \\ L_z \psi_{lm} &= \hbar m \psi_{lm}, & \text{mit } m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \end{aligned}$$

Dies ist eine Konsequenz der Vertauschungsoperationen.

Bemerkung Für jeden Drehimpulsoperator \hat{J} , definiert durch die Kommutationsrelation

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_j] = \varepsilon_{ijk} \hat{J}_k,$$

gilt:

$$\begin{cases} \hat{J}^2 \psi = \hbar^2 j(j+1) \psi \\ \hat{J}_z \psi = \hbar m \psi, & |m| \leq j \end{cases},$$

mit entweder $j = 0, 1, 2, \dots$ (Bahndrehimpuls, bzw. Spindrehimpuls für Bosonen) oder $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ (Spindrehimpuls für Fermionen).

Bemerkung Leiteroperator $\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ oder allgemein $\hat{J}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$. Es gilt:

$$\hat{L}_{\pm} \psi_{lm} = C_{\pm} \psi_{l, m \pm 1},$$

mit $C_{\pm} = \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}$.

4.2.4 Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z

Erinnerung:

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = \hat{r} \times \frac{\hbar}{i} \nabla = \hat{r} \times \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}.$$

Wir gehen nun in Kugelkoordinaten über. Die notwendige Transformation lautet:

$$\begin{cases} x = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y = r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z = r \cos \vartheta \end{cases}.$$

Somit erhalten wir neue Einheitsvektoren

$$\hat{e}_r = \begin{pmatrix} \sin \vartheta \cos \varphi \\ \sin \vartheta \sin \varphi \\ \cos \vartheta \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_\vartheta = \begin{pmatrix} \cos \vartheta \cos \varphi \\ \cos \vartheta \sin \varphi \\ -\sin \vartheta \end{pmatrix}, \quad \hat{e}_\varphi = \begin{pmatrix} -\sin \varphi \\ \cos \varphi \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Man findet dann:

$$\begin{aligned} \hat{L} &= \frac{\hbar}{i} r \hat{e}_r \times \left(\hat{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \hat{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \\ &= \frac{\hbar}{i} \left(-\hat{e}_\vartheta \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \hat{e}_\varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right), \\ \Rightarrow \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}, \\ \hat{L}_x &= -i\hbar \left(\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \varphi \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right), \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right). \end{aligned}$$

Aus der Elektrodynamik weiß man, dass die Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ Eigenfunktionen von \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind. Sie sind Lösung der Differentialgleichung

$$\left(\underbrace{\frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right)}_{-\frac{\hat{L}^2}{\hbar^2}} + l(l+1) \right) Y_{lm} = 0.$$

Ausgeschrieben ergeben sich die Kugelflächenfunktionen aus

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

mit assoziierten Legendre(-Polynom) Funktionen. Diese lauten

$$P_l^m(\xi) = (1-\xi^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{d\xi^m} P_l(\xi), \quad \xi = \cos \vartheta, \quad m \geq 0,$$

sowie

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \left(\frac{d^l}{d(\cos \vartheta)^l} \sin^{2l} \vartheta \right),$$

die sog. Legendre Polynome.

Eigenwertgleichungen Wie im vorherigen Abschnitt schon festgestellt, ergeben sich die Eigenwertgleichungen zu

$$\begin{cases} \hat{L}^2 Y_{lm} = -\hbar^2 l(l+1) Y_{lm}, & l = 0, 1, \dots \\ \hat{L}_z Y_{lm} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}, & m = -l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l \end{cases}.$$

Eigenschaften der Legendre-Polynome

1. $P_l(\xi)$ sind Polynome l -ten Grades in ξ .
2. $P_0 = 1, \quad P_1 = \xi, \quad P_2 = \frac{1}{2}(3\xi^2 - 1), \quad P_3 = \frac{1}{2}(5\xi^3 - 3\xi), \dots$

Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen

1. Orthogonalität

$$(Y_{lm}, Y_{l'm'}) = \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l'm'}(\vartheta, \varphi) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

2. Vollständigkeit

$$f(\vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

und

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=l}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta', \varphi') = \frac{1}{\sin \vartheta} \delta(\vartheta - \vartheta') \delta(\varphi - \varphi').$$

3. $Y_{lm}^*(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$.

4. Additionstheorem

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi) Y_{lm}(\vartheta', \varphi') = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \alpha),$$

mit α , dem Winkel zwischen den durch (ϑ, φ) und (ϑ', φ') definierten Vektoren.

5. Paritätsrelation (bei $\vec{r} \mapsto -\vec{r}$)

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

über $\cos(\pi - \vartheta) = -\cos(\vartheta)$ folgt:

$$\hat{P}Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \exp(im\pi)(-1)^{l+m}Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = (-1)^l Y_{lm}(\vartheta, \varphi).$$

Somit ist Y_{lm} Eigenfunktion von \hat{P} mit Eigenwert $(-1)^l$.

6. Die Y_{lm} sind keine Eigenfunktionen zu \hat{L}_x und \hat{L}_y . Es gilt:

$$(Y_{lm}, \hat{L}_x Y_{lm}) = 0, \quad (Y_{lm}, \hat{L}_y Y_{lm}) = 0.$$

Es wurde ausgenutzt, dass $L_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-)$ ist. Wir stellen jedoch fest, dass

$$(Y_{lm}, \hat{L}_x^2 Y_{lm}) = (Y_{lm}, \hat{L}_y^2 Y_{lm}) = \frac{1}{2}(Y_{lm}, (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2) Y_{lm}) = \frac{\hbar^2}{2}(l(l+1) - m^2).$$

Dies ist minimal für $(Y_{ll}, \hat{L}_x^2 Y_{ll})$ da die Zustände Y_{ll} in der $x - y$ -Ebene konzentriert sind.

7. Spektroskopische Bezeichnung:

l		Orbital
0		s
1		p
2		d
3		f
\vdots		\vdots

8. Polardiagramm

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Man definiert für $l = 1$, $m = \{0, \pm 1\}$ die Orbitale P_x, P_y, P_z mit

$$\begin{aligned} P_x &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \\ P_y &= \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \\ P_z &= Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}. \end{aligned}$$

4.3 Radialgleichung für Zentralkräfte

Die Schrödinger-Gleichung hat für Zentralkräfte die Form

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

Wir schreiben den Laplace-Operator in Kugelkoordinaten, da das Problem rotationsinvariant ist.

$$\Delta_{\vec{r}} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2} \hat{L}^2,$$

wobei

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} (\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right).$$

Es folgt: $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$.

⇒ Suche Eigenfunktion ψ , die gleichzeitig Eigenfunktionen von \hat{H} und \hat{L}^2 sind. Als Ansatz wählen wir hierzu

$$\psi(\vec{r}) = \psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi).$$

Somit ergibt sich für die Schrödinger-Gleichung im Zentralpotential

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + V \right) \psi = E\psi,$$

mit $\hat{L}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$. Es folgt die Differentialgleichung für den Radialanteil:

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

Mit der Substitution $u_l(r) := rR_l(r)$ folgt

$$-\frac{d^2}{dr^2} u_l(r) + \frac{2m}{\hbar^2} \left(V(r) + \underbrace{\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}}_Z - E \right) u_l(r) = 0.$$

Diese Radialgleichung für $u(r)$ erinnert an die eindimensionale Schrödinger-Gleichung. Zusätzlich ist noch der Zentrifugalterm Z enthalten. Für das Wasserstoffatom ergibt sich

$$V(r) = -\frac{\exp(2)}{r}, \quad V_{\text{eff}} = V + V_Z.$$

- **Normierungsbedingungen**

$$1 = \int d\vec{r} |\psi(r, \vartheta, \varphi)|^2 = \overbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta |Y_{lm}(\vartheta, \varphi)|^2}^{=1} \int_0^\infty dr r^2 |R_l(r)|^2.$$

Wir benötigen somit nur noch die Normierung der Radialen Funktion:

$$1 = \int_0^\infty dr r^2 |R_l(r)|^2 = \int_0^\infty |u_l(r)|^2.$$

Durch die Substitution kann man hier leicht aussagen machen.

- **Verhalten für $r \rightarrow \infty$**

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |u(r)| \leq \frac{a}{\sqrt{r} + \varepsilon}, \quad \varepsilon > 0, \quad a \in \mathbb{R} = \text{const.}$$

- **Verhalten am Ursprung $r = 0$**

Für $V(r) \neq \delta^3(r) = \delta(\vec{r})$ muss $u(0) = 0$ gelten. Ansonsten würde $\Delta\psi = \nabla^2 \frac{u(0)}{r} \propto \delta(\vec{r})u(0)$ gelten. Dies ist ein Widerspruch zur radialen Schrödinger-Gleichung!

- Für $r \rightarrow 0$ folgt mit $r^2 V(r) \rightarrow 0$ (z.B. Coulomb-Potential oder Kasten-Potential)

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u_l(r) = 0.$$

Wir erhalten somit

$$u_l(r) = Ar^{l+1} + Br^{-l}.$$

Dies gilt für reguläre und irreguläre. Die physikalische Lösung gibt $u_l(r) \propto Ar^{l+1}$ als $r \rightarrow 0$.

- **Beispiele für $V(r)$**

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 \Theta(R-r) & \text{Kasten} \\ \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 & \text{Harmonischer Oszillator} \\ -\frac{Ze^2}{r} & \text{Coulomb} \end{cases},$$

$$R_l(r) \propto \begin{cases} \begin{cases} j_l(qr) & \text{für } r \leq R \\ l=0 \quad \frac{1}{r} \sin(qr) & q = \frac{\sqrt{2m(V_0+E)}}{\hbar} \end{cases} & \text{Kasten} \\ r^l \exp(-\frac{r^2}{2}) & \text{Harmonischer Oszillator} \\ r^l \exp(-Zr) & \text{Coulomb} \end{cases}.$$

4.4 Das Wasserstoffatom

4.4.1 Lösung der Radialgleichung

Sei $V(r) = -\frac{Ze^2}{r}$. Definiere für gebundene Zustände ($E < 0$):

$$\kappa^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2}.$$

Somit folgt für die Schrödinger-Gleichung:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2Z}{a_0 r} - \kappa^2 \right) u_l(r) = 0,$$

wobei $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ der Bohr'sche Radius ist.

Wir erhalten als Lösung für $r \rightarrow \infty$:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \kappa^2\right) u_l(r) = 0 \quad \Rightarrow u_l(r) \propto \exp(-\kappa r), \quad r \rightarrow \infty.$$

Definiere: $\varrho = \kappa r$, $\varrho_0 = \frac{2Z}{a_0 \kappa}$.

$$\Rightarrow \left(\frac{d^2}{d\varrho^2} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2} + \frac{\varrho_0}{\varrho} - 1\right) u_l(\varrho) = 0$$

Zur Lösung stellen wir folgenden Ansatz auf:

$$u_l(\varrho) = \varrho^{l+1} f(\varrho) \exp(-\varrho).$$

Einsetzen liefert uns

$$\varrho \frac{d^2 f}{d\varrho^2} + 2(l+1-\varrho) \frac{df}{d\varrho} + (\varrho_0 - 2(l+1)) f = 0.$$

Wie schon beim Harmonischen Oszillator versuchen wir f über einen Potenzreihen Ansatz zu erhalten:

$$f(\varrho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \varrho^k.$$

Erneutes Einsetzen liefert uns

$$a_{k+1} ((k+1)k + 2(l+1)(k+1)) + (-2k + (\varrho_0 - 2(l+1))) a_k = 0.$$

Somit erhalten wir folgende Rekursionsbeziehung:

$$a_{k+1} = a_k \frac{2(k+l+1) - \varrho_0}{(k+1)(k+2l+2)}.$$

Eine kurze Konvergenzanalyse für große k zeigt uns, dass

$$\frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow \frac{2k}{k^2} = \frac{2}{k}.$$

Wir vergleichen dies mit

$$\exp(2\varrho) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (2\varrho)^k = \sum_{k=0}^{\infty} a'_k \varrho^k.$$

Wir stellen fest, dass

$$\frac{a'_{k+1}}{a'_k} \rightarrow \frac{2^{k+1}}{2^k} \frac{k!}{(k+1)!} = \frac{2}{k+1} \approx \frac{2}{k}.$$

Somit kann man sagen, dass sich $\sum_{k=0}^{\infty} a_k \varrho^k$ wie $\exp(2\varrho)$ verhält. Die Potenzreihe muss abbrechen!

Wir lesen folgende Abbruchbedingung ab (für $n_r = 0, 1, 2, 3, \dots$):

$$\varrho_0 = 2(n_r + l + 1)$$

Mit $\varrho_0 = \frac{2Z}{a_0\kappa}$ folgt

$$\kappa a_0 = \frac{2Z}{2(n_r + l + 1)} \quad \text{und mit} \quad n = n_r + l + 1 \quad \Rightarrow \quad \kappa^2 a_0^2 = -\frac{2mE}{\hbar^2} \frac{\hbar^4}{m^2 e^4}.$$

Das heißt

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{2\hbar^2 n^2}.$$

Wir nennen n die Hauptquantenzahl, n_r die radiale Quantenzahl. Für festes n kann $l = 0, \dots, n-1$ annehmen. Die Zahl der Zustände mit gleicher Energie n sind $(n, \quad l = 0, 1, \dots, n-1, \quad \underbrace{-l \neq m \neq l}_{2l+1})$:

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

Die Zustände sind also entartet!

Bemerkungen

1. Für allgemeine Zentralkraftprobleme bekommt man nur $(2l+1)$ Entartung.
2. Entartung wird durch relativistische Effekte (Feinstruktur), Quantenelektrodynamische Korrekturen, Wechselwirkung mit Kernspin (Hyperfeinstruktur) verursacht.

Radialwellenfunktion

$$R_{nl} = r^l \exp(-\kappa r) f_{nl}(r) = - \left(\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3} \right)^{\frac{1}{2}} (2\kappa r)^l \exp(-\kappa r) L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r),$$

mit Normierungsbedingung und den assoziierten Laguerre-Polynomen,

$$L_q^p(x) = \frac{d^p}{dx^p} \underbrace{\left(\exp(x) \frac{d^q}{dx^q} \exp(-x)x^q \right)}_{L_q(x)}.$$

$L_q(x)$ heißt Laguerre-Polynom. Die L_q^p sind Lösung der Differentialgleichung

$$x \frac{d^2}{dx^2} L_q^p + (p+1-x) \frac{d}{dx} L_q^p + (q-p) L_q^p = 0,$$

die mit $r = \frac{1}{2Z} n a_0 x$, $p = 2l + 1$ und $q = n + l$ identisch ist mit der Differentialgleichung für $f_{nl}(r)$. Wir können die Laguerre-Polynome verkürzt schreiben als

$$L_r^s(x) = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \binom{r}{k+s} \frac{x^k}{k!}.$$

Bemerkung Bezüglich R_{nl} stellen wir fest, dass

1. Zustände mit $l = 0$ am Ursprung endlich sind und
2. Zustände mit $l \geq 1$ bei $r = 0$ verschwinden.

Die Radialwellenfunktion R_{nl} hat $n_r = n - l - 1$ Knoten (positive Nullstellen).

4.4.2 Spektrum

Zustände mit maximalen $l = n - 1$.

$$R_{n,n-1}(r) \propto r^{n-1} \exp(-\kappa r),$$

weil $L_{2n-1}^{2n-1} = \text{const.}$. Lokalisiert bei $r_0 = \frac{n}{\kappa} = \frac{n^2 a_0}{Z}$ (Extremwert der Funktion). Dies entspricht dem Radius der klassischen Kreisbahn aus dem Modell von Bohr.

5 Abstrakte Formulierung und Hilbertraum

Bisherige Diskussion:

1. Quantenmechanische Zustände \rightarrow Wellenfunktion $\psi(\vec{r})$.
2. Statistische Interpretation über $|\psi(\vec{r})|^2$ (Wahrscheinlichkeitsdichte) mit $\int d^3r |\psi|^2 = 1$.
3. Physikalische Größen, Messwert. So sind Observablen Hermitesche Operatoren zugeordnet (z.B. $\hat{x}, \hat{p}, \hat{H}, \dots$), mögliche Messwerte sind Eigenwerte von \hat{O} . Der Mittel- bzw. Erwartungswert ist

$$\langle \hat{O} \rangle = \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \hat{O} \psi(\vec{r}).$$

Für die Unschärfe / Varianz definiert man

$$(\Delta O)^2 = \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \left(\underbrace{\hat{O} - \langle \hat{O} \rangle}_{\delta \hat{O}} \right)^2 \psi(\vec{r}).$$

4. Eigenwerte und Eigenfunktionen hermitescher Operatoren:

$$\hat{O} \phi_n(\vec{r}) = O_n \phi_n(\vec{r}).$$

Diese sind Orthonormal:

$$(\psi_n \psi_m) = \int d^3r \phi_n^* \phi_m = \delta_{nm}.$$

5. Basis und Vollständigkeit:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}),$$

wobei diese Eindeutig ist. Die Entwicklungskoeffizienten erhält man über

$$(\phi_m, \psi) = (\phi_m, \sum_n c_n \phi_n(\vec{r})) = \sum_n c_n \underbrace{(\phi_m, \phi_n)}_{\delta_{mn}} = c_m.$$

Erneutes Einsetzen liefert uns die Vollständigkeitsrelation

$$\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \phi_n(\vec{r}) = \int d^3r' \underbrace{\sum_n \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}')}_{\delta(\vec{r}-\vec{r}')} \psi(\vec{r}').$$

5.1 Vektoren im Hilbertraum

5.1.1 Zustandsaxiom

Physikalische Zustände werden durch Vektoren $|\psi\rangle$ eines komplexen Vektorraumes dargestellt.

- Dimension \rightarrow festgelegt durch das physikalische System. So ist die Dimension eines freien Teilchens unendlich, während $\frac{1}{2}$ -Spin zwei Dimensionen besitzt.
- Nach Dirac nennt man $|\psi\rangle$ „ket“.
- $c|\psi\rangle$ und $|\psi\rangle$ (c Komplex $\neq 0$) beschreiben den selben Zustand.
- $\psi(x)$ Komponenten von $|\psi\rangle$ in einer speziellen Basis (Ortsbasis).

5.1.2 Dualer Raum, Skalarprodukt, Hilbertraum

$$\psi(x) \rightarrow \begin{pmatrix} c_1 \\ \vdots \\ c_n \end{pmatrix} \rightarrow |\psi\rangle,$$

und

$$\psi^*(x) \rightarrow (c_1^*, \dots, c_n^*) \rightarrow \langle \psi |.$$

- $\langle \psi |$ ist zu $|\psi\rangle$ dual. $\langle \psi |$ heißt „bra“ nach Dirac.
- Sei nun

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 \\ \psi^*(x) &= \lambda_1^* \psi_1^* + \lambda_2^* \psi_2^* \\ \langle \psi | &= \langle \lambda_1 \psi_1 + \lambda_2 \psi_2 | = \lambda_1^* \langle \psi_1 | + \lambda_2^* \langle \psi_2 |.\end{aligned}$$

- Skalarprodukteigenschaften
 1. $(\langle \varphi | \psi \rangle)^* = \langle \psi | \varphi \rangle$.
 2. $\langle \varphi | \lambda \psi \rangle = \lambda \langle \varphi | \psi \rangle$ sowie $\langle \lambda \varphi | \psi \rangle = \lambda^* \langle \varphi | \psi \rangle$.
 3. $\langle \psi | \psi \rangle \geq 0$, $\langle \psi | \psi \rangle = 0 \Leftrightarrow |\psi\rangle = 0$.
 4. $\langle \varphi | \psi_1 + \psi_2 \rangle = \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \langle \varphi | \psi_2 \rangle$.

Der komplexe vollständige Vektorraum mit genau diesen Skalarprodukt heißt Hilbertraum H .

5.1.3 Darstellung mit Hilfe einer Basis

Sei $\{|\psi_i\rangle\}$ Orthonormalbasis von H . Wir wissen, dass $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Somit folgt aus

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \Rightarrow \langle \psi_i | \psi \rangle = c_i, \quad |\psi\rangle = \underbrace{\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i |}_{1} \psi.$$

Beispiele

1. Energiezustände $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$:

$$\sum_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = 1.$$

2. Eigenzustände zu L^2 (Drehimpuls):

$$\psi_{l,m}(\vartheta, \varphi) \rightarrow |l, m\rangle, \quad \langle lm|l'm'\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}.$$

Wir erhalten somit insgesamt

$$1 = \sum_{l,m} |l, m\rangle\langle l, m|.$$

3. Eigenzustände des Ortsoperators:

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle, \quad \langle x|x'\rangle = \delta(x - x'), \quad 1 = \int dx|x\rangle\langle x|.$$

Somit ist $\psi(x) = \langle x|\psi\rangle$ die Wellenfunktion in Ortsdarstellung.

5.2 Operatoren im Hilbertraum

5.2.1 Definitionen

1. \hat{A} ist Operator im Hilbertraum H , wenn zu $|\psi\rangle \in H$ auch $|\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \in H$ gilt.
2. \hat{A} heißt linear, wenn

$$\hat{A}(\lambda_1|\psi_1\rangle + \lambda_2|\psi_2\rangle) = \lambda_1\hat{A}|\psi_1\rangle + \lambda_2\hat{A}|\psi_2\rangle,$$

mit $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ gilt.

3. Produkt zweier linearer Operatoren:

$$(\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle = \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle).$$

Beachte: Im Allgemeinen ist $\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A}$! Somit gilt allgemein $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$.

4. Einsoperator:

$$1|\psi\rangle = |\psi\rangle.$$

Nulloperator:

$$\hat{0}|\psi\rangle = |0\rangle.$$

5. $|\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$. Inverser Operator: $\hat{A}^{-1}|\varphi\rangle = |\psi\rangle$.

$$|\varphi\rangle = \underbrace{\hat{A}\hat{A}^{-1}}_1|\varphi\rangle.$$

6. Matrixelemente von \hat{A} :

$$|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \in H \rightarrow \text{Skalarprodukt: } \langle\psi_1|\underbrace{(\hat{A}|\psi_2\rangle)}_{\in H}\rangle = \langle\psi_1|\hat{A}|\psi_2\rangle \in \mathbb{C}.$$

5.2.2 Assoziativitätsaxiom

„Alle erlaubten Anwendungen von Bra- und Ketvektoren sowie Operatoren sind assoziativ.“

Nicht erlaubt, z.B. $\hat{A}\langle\psi|$, $|\psi\rangle\hat{A}$...

- Behauptung: $\hat{\chi} = |\psi\rangle\langle\varphi|$ ist Operator. Wähle $|\chi\rangle \in H$ und wende $\hat{\chi}$ an:

$$(|\psi\rangle\langle\varphi|)\chi = |\psi\rangle\underbrace{(\langle\varphi|\chi\rangle)}_{c \in \mathbb{C}} = |\psi\rangle c = c|\psi\rangle \in H.$$

Somit gilt für $\lambda \in \mathbb{C}$:

$$|\psi\rangle\lambda = \lambda|\psi\rangle, \quad \langle\varphi|\lambda|\psi\rangle = \lambda\langle\varphi|\psi\rangle.$$

- Projektor auf Zustand $|\psi\rangle \in H$, $\langle\psi|\psi\rangle = 1$:

$$\hat{P}_\psi = |\psi\rangle\langle\psi|, \quad \hat{P}_\psi|\varphi\rangle = |\psi\rangle\underbrace{\langle\psi|\varphi\rangle}_{c \in \mathbb{C}} = c|\psi\rangle.$$

\hat{P}_ψ ist idempotent! Somit folgt

$$\hat{P}_\psi^2|\varphi\rangle = |\psi\rangle\langle\psi|\psi\rangle\langle\psi|\varphi\rangle = \hat{P}_\psi|\varphi\rangle.$$

- Der zu \hat{A} adjungierte Operator \hat{A}^\dagger :

$$|\varphi\rangle = \hat{A}|\psi\rangle \rightarrow \langle\varphi| = \langle\psi|\hat{A}^\dagger.$$

Bemerkungen

- Für $|\psi\rangle \in H$ beliebig folgt mit $\langle\varphi|\psi\rangle = \langle\psi|\varphi\rangle^*$, dass

$$\underbrace{\langle\chi|\hat{A}^\dagger|\psi\rangle}_{\langle\varphi|} = \langle\psi|\underbrace{\hat{A}|\chi\rangle}_{|\varphi\rangle}^*.$$

- Selbst adjungierte oder hermitische Operatoren bei denen $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$ gilt

$$\langle\psi|\hat{A}|\chi\rangle = \langle\chi|\hat{A}|\psi\rangle^*.$$

Speziell kann man damit zeigen, dass hermitische Operatoren reelle Erwartungswerte besitzen, denn

$$\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle^* \Rightarrow \langle\hat{A}\rangle \in \mathbb{R}.$$

5.2.3 Matrixdarstellung von Operatoren

- Sei $\{|\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N\}$ Basis von H . Ein vollständiges Orthonormalsystem ist gegeben, denn

$$1 = \sum_{i=1}^N |\psi_i\rangle\langle\psi_i|.$$

- Es folgt

$$\hat{X} = 1\hat{X}1 = \sum_{i,j=1}^N |\psi_i\rangle\langle\psi_i|\hat{X}|\psi_j\rangle\langle\psi_j|,$$

d.h. wir können \hat{X} in Matrixdarstellung wie folgt schreiben:

$$\hat{X} \doteq \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \hat{X} | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | \hat{X} | \psi_2 \rangle & \dots \\ \langle \psi_2 | \hat{X} | \psi_1 \rangle & \dots & \\ \vdots & \dots & \langle \psi_N | \hat{X} | \psi_N \rangle \end{pmatrix}.$$

Erinnerung Wie wir wissen ist $|\psi_i\rangle\langle\psi_j|$ ein Operator, $\langle\psi_i|\hat{X}|\psi_j\rangle$ eine komplexe Zahl und somit \hat{X} über diese Form als eine $N \times N$ -Matrix darstellbar.

Matrixdarstellung von $|\psi_b\rangle = \hat{X}|\psi_a\rangle$ Sei

$$|\psi_a\rangle = \sum_{j=1}^N a_j |\psi_j\rangle, \quad |\psi_b\rangle = \sum_{j=1}^N b_j |\psi_j\rangle.$$

Wir schreiben nun:

$$\begin{aligned} \sum_j b_j |\psi_j\rangle &= \sum_j a_j \hat{X} |\psi_j\rangle \rightsquigarrow b_k = ? \\ \langle \psi_k | \left(\sum_j b_j |\psi_j\rangle \right) &= \sum_j b_j \underbrace{\langle \psi_k | \psi_j \rangle}_{\delta_{kj}} = b_k \\ &= \sum_j a_j \langle \psi_k | \hat{X} |\psi_j\rangle \Rightarrow b_k = \sum_j a_j X_{kj} = \\ &= \sum_j X_{kj} a_j \\ \Rightarrow |\psi_b\rangle &\doteq \begin{pmatrix} b_1 \\ \vdots \\ b_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_{11} & \dots & X_{1N} \\ \vdots & & \\ \dots & \vdots & \\ X_{N1} & \dots & X_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ \vdots \\ a_N \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Dies ist also die Matrixdarstellung von $\hat{X}|\psi_a\rangle$ bezüglich der Basis $\{|\psi_i\rangle\}$.

Matrix des Produktes von Operatoren Wir stellen fest, dass

$$\langle \psi_i | \hat{A} \hat{B} | \psi_j \rangle = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_k \rangle \langle \psi_k | \hat{B} | \psi_j \rangle = \sum_k A_{ik} B_{kj}.$$

Dies entspricht der Multiplikationsvorschrift von Matrizen.

Matrix des adjungierten Operators Wir sehen, dass

$$\langle \psi_i | \hat{A}^\dagger | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_i \rangle^* \underbrace{=}_{\text{falls } \hat{A}^\dagger = \hat{A}} \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle.$$

Somit können wir sagen, dass

$$\Rightarrow \begin{cases} A_{ij}^\dagger = (A_{ji})^* & \text{für beliebige Operatoren} \\ A_{ij} = A_{ji}^* & \text{für hermitesche Operatoren} \end{cases} \quad \text{gilt.}$$

5.2.4 Basiswechsel und unitäre Operatoren

Definition 5.2.1 (Unitär) \hat{U} heißt genau dann unitär, wenn $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$ bzw. $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1$ gilt.

Bemerkung Die Norm von $\|\varphi\| = \sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle}$:

$$\Rightarrow \|\varphi\|^2 = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle = \|\psi\|^2.$$

Unitäre Abbildungen sind Normbehaltend!

Sei $|\varphi\rangle = \hat{U}|\psi\rangle \Rightarrow \langle \varphi| = \langle \psi|\hat{U}^\dagger$.

Beispiel Drehoperator

$$\hat{U}_\varphi = \exp\left(i\frac{\varphi \hat{L}}{\hbar}\right).$$

Basiswechsel Seien $\{|\psi_i\rangle\}$, und $\{|\varphi_j\rangle\}$ Basissysteme in H . Wir betrachten zunächst

$$|\varphi_j\rangle = \underbrace{\sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|}_{1} |\varphi_j\rangle = \sum_i U_{ij} |\psi_i\rangle. \quad (5.1)$$

Nun betrachten wir

$$|\psi_k\rangle = \sum_j |\varphi_j\rangle \langle \varphi_j | \psi_k \rangle = \sum_j \langle \psi_k | \varphi_j \rangle^* |\varphi_j\rangle = \sum_j U_{kj}^* |\varphi_j\rangle = \sum_j (\hat{U}^\dagger)_{jk} |\varphi_j\rangle. \quad (5.2)$$

Wir werten dies nun aus über

$$\begin{aligned} \delta_{ik} &= \langle \psi_i | \psi_k \rangle \stackrel{(5.2)}{=} \sum_j \langle \psi_i | \varphi_j \rangle (\hat{U}^\dagger)_{jk} = \\ &= \sum_{n,j} \langle \psi_i | U_{nj} | \psi_n \rangle (\hat{U}^\dagger)_{jk} = \sum_j U_{ij} (\hat{U}^\dagger)_{jk} \Rightarrow \hat{U} \hat{U}^\dagger = 1. \end{aligned}$$

Wir haben somit rausgefunden, dass der Basiswechsel in H durch eine unitäre Transformation vermittelt wird!

5.3 Das Eigenwertproblem hermitischer Operatoren

5.3.1 Grundlegende Eigenschaften

(Siehe dazu auch Kapitel 2.9)

- Eigenwert-Problem:

$$\hat{A}|a_\alpha\rangle = a_\alpha|a_\alpha\rangle$$

Wir nennen $\{a_\alpha\}$ das Spektrum von \hat{A} .

- Für hermitsche Operatoren wissen wir bereits, dass

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger.$$

Dadurch folgt, dass

$$\langle a_\alpha | \hat{A} | a_\alpha \rangle = a_\alpha \langle a_\alpha | a_\alpha \rangle = a_\alpha \|a_\alpha\|^2 \in \mathbb{R}.$$

Somit ist $a_\alpha \in \mathbb{R}$. Dadurch folgt Eigenschaft (I):

Eigenwerte hermitischer Operatoren sind reell.

- Orthogonalität der Eigenzustände

Wir betrachten zunächst

$$\hat{A}|a_\alpha\rangle = a_\alpha|a_\alpha\rangle, \quad \hat{A}|a_{\alpha'}\rangle = a_{\alpha'}|a_{\alpha'}\rangle,$$

mit $a_{\alpha'} \neq a_\alpha$! Wir bilden nun

1. $\langle a_\alpha|\hat{A}^\dagger|a_{\alpha'}\rangle = a_\alpha\langle a_\alpha|a_{\alpha'}\rangle.$
2. $\langle a_\alpha|\hat{A}|a_{\alpha'}\rangle = a_{\alpha'}\langle a_\alpha|a_{\alpha'}\rangle.$

Da $\hat{A}^\dagger = \hat{A}$ folgt nun, dass beide Gleichungen identisch sein müssen, also

$$0 = \langle a_\alpha|\hat{A}^\dagger|a_{\alpha'}\rangle - \langle a_\alpha|\hat{A}|a_{\alpha'}\rangle = (a_\alpha - a_{\alpha'})\langle a_\alpha|a_{\alpha'}\rangle.$$

Dies ist nur erfüllt wenn $\langle a_\alpha|a_{\alpha'}\rangle = 0$, also die Zustände orthogonal sind. Eigenschaft (II):

Eigenzustände zu verschiedenen Eigenwerten hermitescher Operatoren sind orthogonal.

Falls der Eigenwert g -fach entartet ist, dann konstruiere die Basis aus Eigenvektoren im zugehörigen Unterraum. Eigenschaft (III):

Ein hermitescher Operator (entspricht) ist Observabel, wenn ein Orthonormalsystem der Einzelzustände eine Basis bildet.

Das heißt die Vollständigkeitsrelation,

$$\sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^{g_\alpha} |a_\alpha^i\rangle\langle a_\alpha^i| = 1,$$

ist erfüllt.

Bemerkung Beweis dazu findet sich in Cohen-Tannoudji IID 1b.

- Spektraldarstellung von \hat{A}

$$\hat{A}|\psi\rangle = \sum_{\alpha} \hat{A}|a_\alpha\rangle\langle a_\alpha|\psi\rangle,$$

womit folgt, dass wenn $|\psi\rangle$ Eigenwert zu \hat{A} (z.B. $|\psi\rangle = |a_{\alpha'}\rangle$) besitzt mit

$$\hat{A}|\psi\rangle = a_{\alpha'}|a_{\alpha'}\rangle,$$

folgendes für \hat{A} gilt:

$$\hat{A} = \sum_{\alpha} a_{\alpha} |a_{\alpha}\rangle \langle a_{\alpha}| = \begin{pmatrix} a_1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & a_N \end{pmatrix}.$$

Es gilt also, dass \hat{A} diagonal in Basis $\{|a_{\alpha}\rangle\}$ ist.

5.3.2 Lösung des Eigenwert-Problems

Gegeben: Basis $\{|\psi_i\rangle\} \in H$.

Gesucht: Lösung von $\hat{A}|a_{\alpha}\rangle = a_{\alpha}|a_{\alpha}\rangle$.

Wir betrachten dazu

$$\begin{aligned} \hat{A}|a_{\alpha}\rangle &= \hat{A} \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i | a_{\alpha}\rangle = a_{\alpha} \sum_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i | a_{\alpha}\rangle \\ \langle \psi_j | &: \sum_i \underbrace{\langle \psi_j | \hat{A} | \psi_i\rangle}_{A_{ji}} \underbrace{\langle \psi_i | a_{\alpha}\rangle}_{c_{i\alpha}} = \\ &= a_{\alpha} \sum_i \underbrace{\langle \psi_j | \psi_i\rangle}_{\delta_{ij}} \underbrace{\langle \psi_i | a_{\alpha}\rangle}_{c_{i\alpha}}, \end{aligned}$$

wobei $c_{i\alpha}$ der Entwicklungskoeffizient für $|a_{\alpha}\rangle$ in Basis $\{|\psi_i\rangle\}$ ist. Wir haben also ein lineares, homogenes Gleichungssystem für $c_{i\alpha}$ erhalten

$$\sum_i (A_{ji} - a_{\alpha} \delta_{ij}) c_{i\alpha} = 0,$$

die j -te Zeile. Nicht triviale Lösung existiert, wenn

$$\det(\hat{A} - a_{\alpha} \mathbb{E}) = 0.$$

Dies ist unabhängig von der Wahl der Basis. Wir wissen, dass \hat{A} diagonal ist in der Eigendarstellung

$$\langle a_\alpha | \hat{A} | a_\alpha \rangle = a_\alpha \langle a_{\alpha'} | a_\alpha \rangle = a_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Wir schreiben dies nun aus

$$\sum_{i,j} \langle a_{\alpha'} | \psi_j \rangle \langle \psi_j | \hat{A} | \psi_i \rangle \langle \psi_i | a_\alpha \rangle = \sum_{i,j} U_{\alpha'j} A_{ji} \overbrace{U_{\alpha i}^*}^{=(\hat{U}^\dagger)_{i\alpha}} = a_\alpha \delta_{\alpha\alpha'}.$$

Somit sehen wir, dass $\hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger$ Diagonalform hat.

5.4 Orts- und Impulsdarstellung

5.4.1 Ortsoperator und Ortsdarstellung

$$\begin{aligned} \hat{r} |\vec{r}\rangle &= \vec{r} |\vec{r}\rangle & \vec{r} \in (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \\ \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle &= \delta(\vec{r} - \vec{r}'), & \int d^3 r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = 1. \\ \Rightarrow |\psi\rangle &= \int d^3 r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \psi \rangle \in H \\ \psi(\vec{r}) &:= \langle \vec{r} | \psi \rangle. \end{aligned}$$

Ortsdarstellung von $|\psi\rangle \Leftrightarrow$ Wellenfunktion

$$\begin{aligned} \langle \psi | \psi \rangle &= 1 = \int d^3 r' \int d^3 r \langle \psi | \vec{r}' \rangle \underbrace{\langle \vec{r}' | \vec{r} \rangle}_{\delta(\vec{r}' - \vec{r})} \langle \vec{r} | \psi \rangle = \\ &= \int d^3 r |\langle \psi | \vec{r} \rangle|^2 = \int d^3 r |\psi(\vec{r})|^2 = 1. \end{aligned}$$

5.4.2 Impulsoperator und Impulsdarstellung

$$\begin{aligned}\hat{p}|\vec{k}\rangle &= \hbar\vec{k}|\vec{k}\rangle & \vec{k} \in (k_x, k_y, k_z) \in \mathbb{R}^3 \\ \langle \vec{k} | \vec{k}' \rangle &= \delta(\vec{k} - \vec{k}'), & \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| = 1. \\ \Rightarrow |\psi\rangle &= \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k} | \psi \rangle \in H \\ \tilde{\psi}(\vec{k}) &:= \langle \vec{k} | \psi \rangle.\end{aligned}$$

Betrachte nun

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} | \psi \rangle &= \int d^3k \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \psi \rangle \\ \Rightarrow &\int d^3k \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \tilde{\psi}(\vec{k}) = \psi(\vec{r}).\end{aligned}$$

Dies entspricht der Fourier-Transformation, Wechsel von der Impuls zur Ortsdarstellung.

Bemerkung

$$\langle \vec{k} | \vec{r} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \exp(-i\vec{k}\vec{r}) = (\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle)^*.$$

5.4.3 Orts-und Impulsdarstellung von Operatoren

Bisher: $A_{ij} = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle$. Wir definieren nun:

$$A(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \hat{A} | \vec{r}' \rangle, \quad \text{bzw.} \quad A(\vec{k}, \vec{k}') = \langle \vec{k} | \hat{A} | \vec{k}' \rangle.$$

Somit folgt direkt

$$\begin{aligned}A(\vec{k}, \vec{k}') &= \langle \vec{k} | \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \hat{A} \int d^3r' |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}' | \vec{k}' \rangle = \\ &= \int d^3r \int d^3r' \frac{1}{(2\pi)^3} \exp(-i\vec{k}\vec{r}) \exp(i\vec{k}'\vec{r}') A(\vec{r}, \vec{r}').\end{aligned}$$

Somit folgt für die Ortsdarstellung von \hat{p} über

$$\hat{p}|\vec{k}\rangle = \hbar\vec{k}|\vec{k}\rangle.$$

Wir schreiben

$$\langle\vec{r}|\hat{p}|\vec{k}\rangle = \int d^3r' \langle\vec{r}|\hat{p}|\vec{r}'\rangle \langle\vec{r}'|\vec{k}\rangle = \hbar\vec{k} \int d^3r' \underbrace{\langle\vec{r}|\vec{r}'\rangle}_{\delta(\vec{r}-\vec{r}')} \underbrace{\langle\vec{r}'|\vec{k}\rangle}_{\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\vec{k}\vec{r}')}. .$$

Wir sehen also direkt, dass folgendes gelten muss

$$\langle\vec{r}|\hat{p}|\vec{r}'\rangle = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{r}'}$$

5.5 Dynamik von quantenmechanischen Systemen

Ziel: Wie entwickelt sich ein physikalisches System in der Zeit?

Achtung: Zeit ist ein Parameter in der nicht-relativistischen Quantenmechanik!

$$|\psi\rangle = |\psi, t_0\rangle \xrightarrow{\text{Zeitentwicklung}} |\psi, t_0; t\rangle.$$

5.5.1 Zeitentwicklungsoperator, Schrödinger-Gleichung

Gesucht: Unitärer Operator $\hat{U}(t, t_0)$ mit $|\psi, t_0; t\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi, t_0\rangle$. Die Norm bleibt erhalten aufgrund des Unitären Operators. Das heißt:

$$\hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = 1.$$

- Wir stellen fest, dass

$$|\psi, t_0\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t_0)|a_{\alpha}\rangle \quad \Rightarrow \quad |\psi, t_0; t\rangle = \sum_{\alpha} c_{\alpha}(t)|a_{\alpha}\rangle.$$

Da \hat{U} unitär ist, folgt

$$\langle\psi, t_0|\psi, t_0\rangle = \langle\psi, t_0; t|\psi, t_0; t\rangle,$$

genau dann wenn,

$$\sum_{\alpha} |c_{\alpha}(t_0)|^2 = \sum_{\alpha} |c_{\alpha}(t)|^2.$$

- Die Zeitentwicklung muss auch Schrittweise erfolgen können, also

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}(t, t_1) \hat{U}(t_1, t_0).$$

- Wir wählen folgenden Ansatz für den infinitesimalen Zeitentwicklungsoperator

$$\begin{cases} \hat{U}(t_0 + dt, t_0) = 1 - i\hat{\Omega}dt \\ \hat{\Omega} = \hat{\Omega}^\dagger \end{cases}.$$

(Vergleich infinitesimalen Rotationsoperator)

- Bestimmung von $\hat{\Omega}$

$$[\hat{\Omega}] = \text{Frequenz}, \quad [E] = [\hat{H}] = \text{Wirkung mal Frequenz}(= \hbar\omega).$$

Aus der klassischen Mechanik wissen wir, dass eine Translation in der Zeit den Hamilton-Operator als Generator hat. Wir raten nun damit:

$$\Rightarrow \hat{\Omega} = \frac{\hat{H}}{\hbar}.$$

(Vergleiche mit Drehungen: Generator von Drehungen ist $\frac{\hat{L}}{\hbar}, \frac{\hat{J}}{\hbar}$)

- Schrödinger-Gleichung für \hat{U}

Betrachte endliches Zeitintervall $t - t_0$:

$$\hat{U}(t + dt, t_0) = \underbrace{\hat{U}(t + dt, t)}_{1 - \frac{i}{\hbar}\hat{H}dt} \hat{U}(t, t_0) \Rightarrow \frac{\hat{U}(t + dt, t_0) - \hat{U}(t, t_0)}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\hat{H}\hat{U}(t, t_0).$$

Somit ergibt sich folgende Operator-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H}\hat{U}(t, t_0). \quad (5.3)$$

Diese Operator-Gleichung beinhaltet alles was man über die Zeitentwicklung eines Systems wissen muss.

- Multipliziere (5.3) mit $|\psi, t_0\rangle =: |\psi(t_0)\rangle$. Somit folgt direkt für die Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle,$$

genau dann wenn

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle.$$

Dies entspricht der Zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung mit $|\psi, t_0; t\rangle =: |\psi(t)\rangle$.

- Im Fall, wenn $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = 0$ (\Leftrightarrow abgeschlossenes System) folgt

$$(5.3) \Rightarrow \hat{U}(t, t_0) = \exp\left(-i \frac{\hat{H}}{\hbar} (t - t_0)\right).$$

Bemerkungen

- Falls $\frac{\partial \hat{H}}{\partial t} \neq 0$ muss man beachten, ob $[\hat{H}(t), \hat{H}(t')] = \begin{cases} 0 \\ \neq 0 \end{cases}$.
- Energie-Eigenzustände

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle,$$

wobei die $\{|n\rangle\}$ triviale Zeitabhängigkeit besitzen,

$$|n, t\rangle = \hat{U}(t, t_0)|n, t_0\rangle = \exp\left(-i \frac{\hat{H}}{\hbar} (t - t_0)\right) |n, t_0\rangle = \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} (t - t_0)\right) |n\rangle.$$

5.5.2 Schrödinger/Heisenberg Bild

Bislang haben wir im sogenannten Schrödinger Bild gearbeitet.

$$\begin{cases} \text{Zustände sind zeitabhängig} & : |\psi(t)\rangle_S = \hat{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle_S \\ \text{Operatoren bleiben konstant} & : \frac{d}{dt} \hat{A}_S = 0 \end{cases}$$

Vergleiche mit klassischer Physik

- Begriff eines Zustandsvektors existiert nicht.

- Observablen sind zeitabhängig genau dann, wenn Bewegungsgleichungen für $x(t)$, $p(t)$ oder $x(t)$, $\dot{p}(t)$.

⇒ Motivation für Heisenberg Bild

Konstruktion Betrachte

$$\langle \beta; t | \hat{x} | \alpha; t \rangle = \langle \beta; t_0 | \hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{x} \hat{U}(t, t_0) | \alpha; t_0 \rangle = \langle \beta | \underbrace{\hat{U}^\dagger(t, t_0) \hat{x} \hat{U}(t, t_0)}_{=:\hat{x}_H(t, t_0)} | \alpha \rangle.$$

\hat{x}_H ist der Ortsoperator in Heisenberg-Darstellung. Per Konstruktion gilt (bei $\beta = \alpha$):

$$\langle \hat{x} \rangle_S(t) = \langle \hat{x} \rangle_H(t).$$

- Entsprechend gilt für die Zustände

$$|\psi, t_0; t \rangle_H = |\psi, t_0 \rangle_S \equiv |\psi \rangle_H.$$

- Heisenberg Bewegungsgleichungen für \hat{A}

Mit (5.3) folgt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt} (\hat{U}^\dagger \hat{A}_S \hat{U}) = \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{U}^\dagger \right) \hat{A}_S \hat{U} + \hat{U}^\dagger \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_S \right) \hat{U} + \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \left(\frac{\partial}{\partial t} \hat{U} \right) = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{H} \underbrace{\hat{U} \hat{U}^\dagger}_{=1} \hat{A}_S \hat{U} + \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_S \hat{U} + \frac{1}{i\hbar} \hat{U}^\dagger \hat{A}_S \underbrace{\hat{U} \hat{U}^\dagger}_{=1} \hat{H} \hat{U} = \\ &= \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}] + \hat{U}^\dagger \frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_S \hat{U}. \end{aligned}$$

Falls $\frac{\partial}{\partial t} \hat{A}_S = 0$ folgt die Heisenberg-Gleichung

$$\frac{d}{dt} \hat{A}_H(t) = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}_H, \hat{H}].$$

- Vergleiche mit (2.6.4): Ehrenfest'sches Theorem.

5.6 Messung physikalischer Größen

5.6.1 Ergebnis der Messung

Postulat Das einzige mögliche Ergebnis einer einzelnen Messung einer physikalischen Größe ist ein Eigenwert der entsprechenden Observablen A (mit Operator \hat{A} zugeordnet).

Diskretes Spektrum Sei $\hat{A}|a_\alpha\rangle = a_\alpha|a_\alpha\rangle$ ein Vollständiges Orthonormales System.

$$\begin{cases} |\psi\rangle = \sum_\alpha c_\alpha |a_\alpha\rangle; & c_\alpha = \langle a_\alpha | \psi \rangle, & (a_\alpha \text{ nicht entartet}) \\ |\psi\rangle = \sum_\alpha \sum_{i=1}^{g_\alpha} c_\alpha^i |a_\alpha^i\rangle; & c_\alpha^i = \langle a_\alpha^i | \psi \rangle, & (a_\alpha \text{ } g_\alpha\text{-fach entartet}) \end{cases}$$

Postulat (Indeterminismus der Quantenmechanik)

Bei der Messung einer physikalischen Größe A für ein quantenmechanisches System im normierten Zustand $|\psi\rangle$, ist die Wahrscheinlichkeit $P(a_\alpha)$ einen nicht entarteten Eigenwert a_α zu messen,

$$P(a_\alpha) = |c_\alpha|^2 = |\langle a_\alpha | \psi \rangle|^2.$$

Falls a_α g_α -fach entartet ist, ist

$$P(a_\alpha) = \sum_{i=1}^{g_\alpha} |c_\alpha^i|^2 = \sum_{i=1}^{g_\alpha} |\langle a_\alpha^i | \psi \rangle|^2.$$

Und $c_\alpha = \langle a_\alpha | \psi \rangle$ heißt Wahrscheinlichkeitsamplitude.

5.6.2 Reduktion des Zustands durch eine Messung

Postulat Falls die Messung von A den Eigenwert a_α liefert, ist das System sofort nach der Messung im Zustand

$$\hat{P}_\alpha |\psi\rangle, \quad \hat{P}_\alpha = |a_\alpha\rangle\langle a_\alpha|.$$

Bemerkungen

1. „Fundamentale“ Störung des Systems durch die Messung.
2. Ortsmessung: Reduktion oder „Kollaps“ des Wellenpackets.
3. Invarianz bei der Messung einer Größe A :

$$(\Delta A)^2 = \langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - (\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle)^2.$$

Falls $|\psi\rangle = |a_\alpha\rangle$ folgt

$$(\Delta A)^2 = a_\alpha^2 - (a_\alpha)^2 = 0.$$

Falls $|\psi\rangle = \sum_\alpha c_\alpha |a_\alpha\rangle$ folgt

$$(\Delta A)^2 = \sum_\alpha |c_\alpha|^2 a_\alpha^2 - \left(\sum_\alpha |c_\alpha|^2 a_\alpha\right)^2 \neq 0.$$

4. Zustandsreduktion für entartete Eigenwerte

Vor Messung:

$$|\psi\rangle = \sum_\alpha \sum_{i=1}^{g_\alpha} c_\alpha^i |a_\alpha^i\rangle,$$

nach der Messung:

$$\frac{\hat{P}_\alpha |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \hat{P}_\alpha | \psi \rangle}} = \frac{\sum_{i=1}^{g_\alpha} c_\alpha^i |a_\alpha^i\rangle}{\sqrt{\sum_i |c_\alpha^i|^2}}, \quad \text{wobei } \hat{P}_\alpha = \sum_{i=1}^{g_\alpha} |a_\alpha^i\rangle \langle a_\alpha^i|.$$

5.6.3 Kommutierende Observablen und gleichzeitige Messbarkeit

- Falls $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, dann ist die Reihenfolge der Messung nicht wichtig.
- Nämlich, falls $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ und $|a_\alpha\rangle$ Eigenvektor zu \hat{A} ist, dann ist auch $\hat{B}|a_\alpha\rangle$ Eigenvektor zu \hat{A} .

Beweis

$$\hat{A}(\hat{B}|a_\alpha\rangle) = \hat{B}\hat{A}|a_\alpha\rangle = a_\alpha(\hat{B}|a_\alpha\rangle).$$

Bemerkung Eigenraum von \hat{A} ist invariant unter \hat{B} . Messung von \hat{B} führt nicht zu Verlust von Informationen, die durch die Messung von \hat{A} erzielt wurden.

Korollar 5.6.1 Falls $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ und $|a_\alpha\rangle, |a'_\alpha\rangle$ Eigenvektoren zu \hat{A} mit verschiedenen Eigenwerten, dann gilt

$$\langle a_\alpha | \hat{B} | a'_\alpha \rangle = 0.$$

Beweis $\hat{B}|a'_\alpha\rangle$ Eigenvektor zu \hat{A} mit Eigenwert a'_α und damit orthogonal.

Wasserstoffatom Eigenvektoren von \hat{H} sind $|n, l, m\rangle$ mit der Hauptquantenzahl n , den Eigenwerten von \hat{L}^2 l und den Eigenwerten von \hat{L}_z m . Da $[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$ folgt

$$\hat{H}|n, l, m\rangle = E_n|n, l, m\rangle.$$

Satz 5.6.2 (Fundamental) Falls $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, existiert ein vollständiges Orthonormalsystem von gemeinsamen Eigenvektoren von \hat{A} und \hat{B} .

Beweis Sei $\hat{A}|a_\alpha^i\rangle = a_\alpha|a_\alpha^i\rangle$, mit $i = 1, \dots, g_\alpha$. Wir wissen, dass

$$\langle a_\alpha^i | a_{\alpha'}^{i'} \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ii'}.$$

Darstellung von \hat{B} in $\{|a_\alpha^i\rangle\}$:

$$\langle a_\alpha^i | \hat{B} | a_{\alpha'}^{i'} \rangle = 0 \quad \text{falls} \quad \alpha \neq \alpha' \quad (\text{Korollar}).$$

Somit folgt die Blockdiagonalform für die Matrixdarstellung von \hat{B} (mit Blöcken $g_\alpha \times g_\alpha$). Da \hat{B} hermitesch, diagonalisiere jeden Unterraum durch eine unitäre Transformation

$$\{|a_\alpha^i\rangle\} \rightarrow \{|b_\beta^j\rangle\} \quad \text{mit} \quad \langle b_\beta^j | \hat{B} | b_{\beta'}^{j'} \rangle = \delta_{j\beta} b_\beta^j.$$

Somit folgt

- $|b_\beta^j\rangle$ Eigenvektor von \hat{B} mit Eigenwert b_β^j .
- In jedem entarteten Unterraum von \hat{A} lässt sich eine Eigenbasis von \hat{A} und \hat{B} konstruieren.

Bemerkung Durch Hinzunahme weiterer kommutierender Observablen lassen sich entartete Unterräume reduzieren.

Definition 5.6.3 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ bilden einen vollständigen Satz kommutierender Observablen (Vollständiges Orthonormales System), wenn eine Orthonormalbasis simultane Eigenzustände hat. Das heißt

1. Die Observablen kommutieren paarweise.
2. Ein Satz von Eigenwerten von $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}, \dots$ spezifiziert eindeutig einen gemeinsamen Eigenvektor.

Bemerkung

1. Einen gemeinsamen Eigenvektor eines vollständigen Orthonormalsystems bezeichnen wir mit $|\psi\rangle = |a_\alpha, b_\beta, c_\gamma, \dots\rangle$.
2. Falls \hat{H} zu einem vollständigen Satz kommutierender Observablen gehört, sind all diese Operatoren Konstanten der Bewegung, d.h. falls

$$\left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle = 0.$$

Siehe Zeitentwicklung in Heisenberg-Darstellung und Kapitel (2.6.4):

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

⇒ Gleichzeitige Messbarkeit

Falls $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$ folgt, dass die Reihenfolge der Messungen beliebig ist.

- Für gemeinsame Eigenvektoren $|a_\alpha, b_\beta\rangle$ gilt

$$(\Delta A)^2 = (\Delta B)^2 = 0,$$

d.h. \hat{A} und \hat{B} können gleichzeitig beliebig genau gemessen werden.

- Allgemeine Unschärferelation

$$(\Delta A)(\Delta B) \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|.$$

Beispiel Sei $\hat{A} = \hat{x}$, $\hat{B} = \hat{p} \Rightarrow [\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$:

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

Wenn zwei Observablen nicht kommutieren, ist keine gleichzeitige Messung mit beliebiger Genauigkeit möglich.

Beweis der allgemeinen Unschärferelation Seien \hat{A}, \hat{B} hermitische Operatoren, $|\psi\rangle \in H$. Bilde:

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= (\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)|\psi\rangle =: \hat{A}'|\psi\rangle \\ |\chi\rangle &= (\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle)|\psi\rangle =: \hat{B}'|\psi\rangle \\ \Rightarrow (\Delta A)^2(\Delta B)^2 &= \langle\psi|(\hat{A} - \langle\hat{A}\rangle)^2|\psi\rangle\langle\psi|(\hat{B} - \langle\hat{B}\rangle)^2|\psi\rangle = \\ &= \langle\varphi|\varphi\rangle\langle\chi|\chi\rangle \geq |\langle\chi|\varphi\rangle|^2 = |\langle\psi|\hat{B}'\hat{A}'|\psi\rangle|^2. \end{aligned}$$

Dabei wurde die Cauchy-Schwarz-Ungleichheit angewendet. Zerlegung des Termes liefert

$$\hat{B}'\hat{A}' = \frac{1}{2} \underbrace{\{\hat{B}', \hat{A}'\}}_{\hat{B}'\hat{A}'+\hat{A}'\hat{B}'} + \frac{1}{2}[\hat{B}', \hat{A}'].$$

Damit erhalten wir nun

$$|\langle\psi|\hat{B}'\hat{A}'|\psi\rangle|^2 = \frac{1}{4}\langle\psi|\{\hat{B}', \hat{A}'\}|\psi\rangle^2 + \frac{1}{4}\langle\psi|[\hat{B}', \hat{A}']|\psi\rangle^2 \geq \frac{1}{4}\langle\psi|[\hat{B}', \hat{A}']|\psi\rangle^2.$$

6 Drehimpuls und Spin

6.1 Vorbemerkung

- Im Kapitel 4.2 haben wir den Bahndrehimpuls \hat{L} eingeführt:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_k] = i\hbar\varepsilon_{ikl}\hat{L}_l, \quad [\hat{L}_i, \hat{L}^2] = 0.$$

- Man kann auch die Vertauschungsrelation als Definition von Drehimpulsoperatoren nehmen:

$$[\hat{J}_i, \hat{J}_k] = i\hbar\varepsilon_{ikl}\hat{J}_l, \quad [\hat{J}_i, \hat{J}^2] = 0.$$

Somit folgt, dass \hat{J} ein Drehimpulsoperator ist und (siehe (4.2.4))

$$\begin{cases} \hat{J}^2|j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, m\rangle; & j = \underbrace{0, 1, 2, \dots}_{\text{Bahndrehimpuls}} \quad \text{oder} \quad j = \underbrace{\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots}_{\text{Spin}} \\ \hat{J}_z|j, m\rangle = \hbar m|j, m\rangle; & -j \leq m \leq j \end{cases}.$$

6.2 Spin 1/2

6.2.1 Pauli-Matrizen

- Standard Beispiel $j = \frac{1}{2}$ ist der Spin (= Eigendrehimpuls) des Elektrons (Fermion).
- Operatoren $\hat{S} = (\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z)$

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar\hat{S}_z, \quad [\hat{S}_i, \hat{S}^2] = 0.$$

- Eigenzustände von \hat{S}^2 und \hat{S}_z sind $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$. Dies ist die Basis in einem 2D-Spinraum, wobei

$$\hat{S}^2|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = \frac{3}{4}\hbar^2|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle, \quad \hat{S}_z|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle = \pm\frac{\hbar}{2}|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle.$$

- Notation:

$$\begin{aligned} |\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle &=: |\uparrow\rangle, |+\rangle \Leftrightarrow \text{„Spin up“}, \\ |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle &=: |\downarrow\rangle, |-\rangle \Leftrightarrow \text{„Spin down“}. \end{aligned}$$

- Matrixdarstellung (nach Pauli):

Bilde

$$\begin{aligned} S_{11} &= \langle\frac{1}{2}, \frac{1}{2}|\hat{S}_z|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle = \langle+|\hat{S}_z|+\rangle = \frac{\hbar}{2}, \\ S_{12} &= \langle+|\hat{S}_z|-\rangle = 0 = S_{21}, \\ S_{22} &= \langle-|\hat{S}_z|-\rangle = -\frac{\hbar}{2}. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir die Darstellung von \hat{S}_z in $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ Basis:

$$\hat{S}_z \doteq \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \text{mit } |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Die Darstellung von \hat{S}_x und \hat{S}_y in $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ Basis folgt analog:

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

Die Vertauschungsrelationen sind somit erfüllt. Es folgen die Eigenvektoren von \hat{S}_x

$$\pm \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle \pm |-\rangle).$$

- Pauli-Spin-Matrizen

Mit

$$\hat{S} \doteq \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma}, \quad \vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

folgt

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

wobei

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = 1.$$

- Spinzustände: Spinoren

$$\begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = \alpha_+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

mit $|\alpha_+|^2 + |\alpha_-|^2 = 1$.

6.2.2 Experimenteller Nachweis des Spins

Stern-Gerlach (1922) (siehe dazu: Struktur der Materie I - Atom- und Molekülphysik)

Idee Ablenkung von Atomen im inhomogenen Magnetfeld. Die klassische Erwartung liefert eine kontinuierliche Verteilung beim Auftreffen der Silberatome auf den Schirm. Wir erhalten jedoch als Ergebnis eine Fokussierung auf 2 Punkte.

- Effekt durch magnetisches Moment im Feld \vec{B} :

$$V_B = -\vec{\mu} \vec{B} = -\mu_z B_z.$$

- Die Kraft ist nun gegeben über

$$\vec{F} = -\nabla V_B = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \hat{e}_z.$$

- Beobachtung

2 Punkte für Messung an Silberatomen (ein Valenzelektron, $l = 0$). Außerdem für $l \neq 0$ würde man $2l + 1$ Punkte erwarten, niemals eine gerade Zahl.

- Erklärung

Hypothese von Uhlenbeck und Goudsmit (1925): e^- besitzt ein intrinsisches magnetisches Moment (den Spin),

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S}, \quad \text{Orbitalmoment } \vec{\mu}_l = -\gamma \vec{L} = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L},$$

mit $\mu_B = |\frac{e\hbar}{2mc}|$, dem Bohr'schen Magneton. g heißt g -Faktor:

$$\begin{cases} g = 2 & \text{aus Dirac Gleichung} \\ g = 2(1 + \frac{\alpha}{2\pi} + \dots) = 2,0023\dots & \text{aus Quantenelektrodynamik} \end{cases}$$

6.2.3 Spinmessung

1. Wir lassen nur die $|\uparrow\rangle_z$ durch und sehen über eine Messung (selber Aufbau wie beim durchlassen), dass nur noch diese vorhanden sind.
2. Wir lassen nur die $|\uparrow\rangle_z$ durch und überprüfen auf x -Richtung. Das Ergebnis sind wieder 2 Punkte (1. Messung / Selektion wurde vernichtet). Misst man an $|\uparrow\rangle_z$ die x -Komponente, so findet man mit gleicher Intensität „spin-up“ oder „spin-down“ (bezüglich \hat{S}_x). Wegen $[\hat{S}_x, \hat{S}_z] \neq 0$ sind nicht beide Messungen möglich.
3. Betreiben wir die Selektion in einem gewissen Winkel, erhalten wir ein Ergebnis, welches vom gewählten Winkel abhängt. Die Wahrscheinlichkeit nun $|\uparrow\rangle_z$ zu finden (nachdem Winkel Θ gegen z -Achse eingestellt wurde und die $|\downarrow\rangle_z$ blockiert worden sind) beträgt $\cos^2 \frac{\Theta}{2}$! Im Gegensatz dazu beträgt die Wahrscheinlichkeit für $|\downarrow\rangle_z$ jetzt $\sin^2 \frac{\Theta}{2}$. Da in S_z -Basis folgt

$$\begin{aligned} |\uparrow\rangle_u &= \cos \frac{\Theta}{2} |\uparrow\rangle_z + \sin \frac{\Theta}{2} |\downarrow\rangle_z, \\ |\downarrow\rangle_u &= -\sin \frac{\Theta}{2} |\uparrow\rangle_z + \cos \frac{\Theta}{2} |\downarrow\rangle_z. \end{aligned}$$

Allgemeine Drehung um $\vec{S}\hat{e}_u$

$$\hat{e}_u \doteq \begin{pmatrix} \sin \Theta \cos \varphi \\ \sin \Theta \sin \varphi \\ \cos \Theta \end{pmatrix}, \quad \vec{S}\hat{e}_u \doteq \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \Theta & \sin \Theta \exp(i\varphi) \\ \sin \Theta \exp(-i\varphi) & -\cos \Theta \end{pmatrix}.$$

6.2.4 Schrödinger-Gleichung für Spin im Magnetfeld

- Die Schrödinger-Gleichung in Dirac-Notation:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle.$$

Der Spin im Magnetfeld folgt über

$$\hat{H} = -\hat{\mu}\vec{B} = \frac{g\mu_B}{\hbar} \hat{S}\vec{B} \doteq \frac{g}{2} \mu_B \vec{\sigma}\vec{B},$$

was nur in S_z -Darstellung gilt.

- Die Schrödinger-Gleichung wird damit zu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = g \frac{\mu_B}{\hbar} \hat{S}\vec{B} |\psi(t)\rangle.$$

Wir wählen $\vec{B} = (0, 0, B_z)$ und Basis E_z von \hat{S}_z ,

$$\Rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \frac{g}{2} \mu_B B_z \sigma_z |\psi(t)\rangle.$$

- **Lösung**

1. Möglichkeit I

Die Schrödinger-Gleichung \leftrightarrow Zeitentwicklungsoperator \hat{U}

$$\hat{U}(t, 0) = \exp\left(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t\right) = \exp\left(-i\frac{g}{2}\mu_B\sigma_z B_z t\right).$$

Wir erhalten somit

$$\begin{aligned} |\psi(t_0 = 0)\rangle &= \alpha_+|+\rangle + \alpha_-|-\rangle, \\ |\psi(t)\rangle &= \hat{U}^\dagger(t, 0)|\psi(0)\rangle = \exp\left(-i\frac{g}{2}\mu_B\sigma_z B_z t\right)(\alpha_+|+\rangle + \alpha_-|-\rangle), \end{aligned}$$

mit $\sigma_z|+\rangle = |+\rangle$, $\sigma_z|-\rangle = -|-\rangle$. Somit erhalten wir für $\psi(t)$

$$|\psi(t)\rangle = \exp(-i\omega_+t)\alpha_+|+\rangle + \exp(-i\omega_-t)\alpha_-|-\rangle,$$

mit $\omega_\pm = \pm\frac{g}{2}\frac{\mu_B B_z}{\hbar}$.

2. Möglichkeit II

$$|\psi(t)\rangle \doteq \begin{pmatrix} \alpha_+(t) \\ \alpha_-(t) \end{pmatrix} = \exp(-i\omega t) \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix},$$

mit unbekanntem ω . Dieses suchen wir nun (ω ist eine Matrix)! Somit folgt aus der Schrödinger-Gleichung

$$\hbar\omega \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix} = \frac{g\mu_B}{2}B_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \alpha_- \end{pmatrix}.$$

Es gibt somit linear unabhängige Lösungen $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ mit

$$\omega = \omega_\pm = \pm\frac{g}{2}\frac{\mu_B B_z}{\hbar}.$$

- Mit Anfangszustand $|\uparrow\rangle_u$ (oder $|\downarrow\rangle_u$) mit

$$\vec{u} \doteq \begin{pmatrix} \sin\Theta \cos\varphi \\ \sin\Theta \sin\varphi \\ \cos\Theta \end{pmatrix}, \quad \hat{S}\vec{u} = \hat{S}_u = \begin{cases} \hat{S}_u|\uparrow\rangle_u = \hbar|\uparrow\rangle_u \\ \hat{S}_u|\downarrow\rangle_u = -\hbar|\downarrow\rangle_u \end{cases}.$$

In der S_z -Basis folgt somit

$$|\uparrow\rangle_u = \cos \frac{\Theta}{2} \exp(-i\frac{\varphi}{2}) |\uparrow\rangle_z + \sin \frac{\Theta}{2} \exp(i\frac{\varphi}{2}) |\downarrow\rangle_z.$$

Wir erhalten für die α_+, α_-

$$\begin{pmatrix} \alpha_+(t) \\ \alpha_-(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\Theta}{2} \exp(-i\frac{(\varphi-\omega_c t)}{2}) \\ \sin \frac{\Theta}{2} \exp(i\frac{(\varphi-\omega_c t)}{2}) \end{pmatrix},$$

mit $\omega_c = 2\omega_+$, wobei ω_+ der Lamor-Frequenz entspricht. Der Spinvektor präzediert somit mit der Zyklotronfrequenz $\omega_c = 2\omega_L = 2\omega_+$.

6.3 Drehimpulsaddition

Anwendung:

- Kopplung von 2 oder mehr Elektronenspins
- Kombination von Orbital-und Spin-Freiheitsgraden
- Atome im B -Feld:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{L} + g\hat{S}) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{L} \otimes 1_2 + 1_2 \otimes g\hat{S}).$$

6.3.1 Problemstellung

Addition von 2 Drehimpulsa

$$\begin{cases} \hat{J}_i^2 |j_i, m_i\rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1) |j_i, m_i\rangle, & \{|j_i, m_i\rangle\} \in H_i, & i = 1, 2, \\ \hat{J}_{i,z} |j_i, m_i\rangle = \hbar m_i |j_i, m_i\rangle \end{cases}$$

Definiere nun $H = H_1 \otimes H_2$ und $\hat{J} = \hat{J}_1 + \hat{J}_2$, was $\hat{J}_1 \otimes 1_2 + 1_2 \otimes \hat{J}_2$ entspricht.

- Basis für H :

$$\{|j_1, m_1\rangle \otimes |j_2, m_2\rangle\} \quad \text{bzw.} \quad \{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}.$$

- Kommutierende Operatoren

Wir sehen ein, dass $[\hat{J}_1, \hat{J}_2] = 0$, da \hat{J}_i zu verschiedenen Freiheitsgraden gehören. Damit folgt nun auch, dass für $i, k = 1, 2$

$$[\hat{J}_i^2, \hat{J}_{k,z}] = 0, \quad [\hat{J}_i^2, \hat{J}_k^2] = 0, \quad [\hat{J}_{i,z}, \hat{J}_{k,z}] = 0.$$

Somit folgt, dass $\hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2, \hat{J}_{1,z}, \hat{J}_{2,z}$ ein Vollständiges System von kommutierenden Observablen bildet. Die $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ sind simultane Eigenzustände.

- **Aufpassen!** $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ sind Eigenzustände von $\hat{J}_z = \hat{J}_{1,z} + \hat{J}_{2,z}$ mit Eigenwert $\hbar(m_1 + m_2)$, aber sind keine Eigenzustände von \hat{J}^2 , da $[\hat{J}^2, \hat{J}_{i,z}] \neq 0$.

$$\hat{J}^2 = (\hat{J}_1 + \hat{J}_2)^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1\hat{J}_2.$$

Wir benutze nun folgende Definitionen:

$$\hat{J}_{i+} = \hat{J}_{ix} + i\hat{J}_{iy}, \quad \hat{J}_{i-} = \hat{J}_{ix} - i\hat{J}_{iy}.$$

Somit erhalten wir

$$\hat{J}^2 = \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_{1,z}\hat{J}_{2,z} + \hat{J}_{1+}\hat{J}_{2-} + \hat{J}_{1-}\hat{J}_{2+}.$$

- Alternatives vollständiges System kommutierender Observablen

System von Eigenzuständen der Operatoren $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{J}_1^2, \hat{J}_2^2$, da:

$$[\hat{J}^2, \hat{J}_i^2] = [\hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + 2\hat{J}_1\hat{J}_2, \hat{J}_i^2] = 0 = [\hat{J}_i^2, \hat{J}_z] = [\hat{J}_i^2, \hat{J}_{1,z} + \hat{J}_{2,z}] = 0.$$

Somit findet man gemeinsame Eigenzustände $|j_1, j_2, j, m\rangle$ und es gilt:

$$\begin{cases} \hat{J}_i^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = \hbar^2 j_i(j_i + 1) |j_1, j_2, j, m\rangle \\ \hat{J}^2 |j_1, j_2, j, m\rangle = \hbar^2 j(j + 1) |j_1, j_2, j, m\rangle \\ \hat{J}_z |j_1, j_2, j, m\rangle = \hbar m |j_1, j_2, j, m\rangle \end{cases} .$$

- Unitäre Basiswechsel innerhalb $H_1 \otimes H_2$. Unter Ausnutzung der Vollständigkeit von $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$ erhalten wir

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle,$$

mit den Clebsch-Gordan-Koeffizienten, kurz $\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle = \langle m_1, m_2 | j, m\rangle$.

Bemerkung Wir können damit folgende Rechnung aufstellen:

$$\begin{aligned} \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | \hat{J}_z | j_1, j_2, j, m\rangle &= \hbar(m_1 + m_2) \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle = \\ &= \hbar m \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m\rangle \\ \Rightarrow m_1 + m_2 &= m. \end{aligned}$$

Somit können wir die Doppelsumme \sum_{m_1, m_2} umschreiben zu $\sum_{m_1, m-m_1}$.

- Es gilt die Dreiecksrelation

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2,$$

genau dann wenn beide Basissysteme $\{|j_1, j_2, j, m\rangle\}$ und $\{|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle\}$ die gleiche Anzahl von Zuständen besitzen. Diese j_1, j_2 sind gegeben durch

$$\left. \begin{array}{l} m_1 = j_1, \dots, -j_1 \\ m_2 = j_2, \dots, -j_2 \end{array} \right\} \text{Insgesamt } N = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \text{ Zustände } |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle.$$

Wegen $m = m_1 + m_2$ und

$$j_{\max} = m_{\max} = m_{1, \max} + m_{2, \max} = j_1 + j_2, \quad j_{\min} = |j_1 - j_2|.$$

folgt, dass wir für N erhalten

$$N = \sum_{j_{\min}}^{j_{\max}} (2j + 1) = (j_{\max} + 1)^2 - j_{\min}^2 = 2(j_1 + j_2) + 4j_1 j_2 + 1.$$

6.3.2 Beispiel: Addition von zwei Spin $\frac{1}{2}$

Betrachte z.B. 2 Elektronen Spin $\frac{1}{2}$. Wir definieren unseren Hilbertraum $H = H_1 \otimes H_2$, somit folgt für den Gesamtspin

$$\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S}_1 \otimes 1_2 + 1_2 \otimes \vec{S}_2.$$

- Basiszustände von $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ haben Notation $|S_1, S_2, m_1, m_2\rangle \equiv |m_1, m_2\rangle$. Es gibt:

$$|\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle.$$

- Alternativ: Basiszustände von $\{\hat{S}_1^2, \hat{S}_2^2, \hat{S}_{1z}, \hat{S}_{2z}\}$ über Notation $|S_1, S_2, S, m_s\rangle \equiv |S, m_s\rangle$.
Erinnerung:

$$|j_1 - j_2| \leq j \leq j_1 + j_2, \quad \Rightarrow S = \{0, 1\}.$$

- Wir fragen nach der unitären Transformation zwischen den zwei Basisystemen:

$$\begin{aligned} \hat{S}_z |\uparrow\uparrow\rangle &= (\hat{S}_{1z} + \hat{S}_{2z}) |\uparrow\uparrow\rangle = \hbar |\uparrow\uparrow\rangle, \\ \hat{S}_z |\uparrow\downarrow\rangle &= \hat{S}_z |\downarrow\uparrow\rangle = 0, \\ \hat{S}_z |\downarrow\downarrow\rangle &= -\hbar |\downarrow\downarrow\rangle \\ \Rightarrow m_s &= 0, \pm 1. \end{aligned}$$

- Es gilt:

$$\hat{S}^2 = (\vec{\hat{S}}_1 + \vec{\hat{S}}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\vec{\hat{S}}_1 \cdot \vec{\hat{S}}_2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_{1z}\hat{S}_{2z} + \hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+},$$

$$\text{mit } \hat{S}_{j\pm} = \hat{S}_{jx} \pm i\hat{S}_{jy}.$$

Wir sehen direkt, dass

$$(\hat{S}_{1+}\hat{S}_{2-} + \hat{S}_{1-}\hat{S}_{2+}) |\uparrow\downarrow\rangle = \hbar^2 |\downarrow\uparrow\rangle.$$

Somit folgt, dass die Kets $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ keine Eigenzustände von \hat{S}^2 sind. Aber: Die Kets $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ schon, da

$$\begin{aligned}\hat{S}^2|\uparrow\uparrow\rangle &= \left(2\frac{3}{4}\hbar^2 + 2\frac{\hbar^2}{4}\right)|\uparrow\uparrow\rangle = 2\hbar^2|\uparrow\uparrow\rangle, \\ \hat{S}^2|\downarrow\downarrow\rangle &= 2\hbar^2|\downarrow\downarrow\rangle.\end{aligned}$$

Da $|\uparrow\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle$ Zustände mit $\max|m_s|$ sind, sind auch die Eigenzustände von \hat{S}^2 mit $S = 1$.

- Konstruktion der 2 fehlenden Basiszustände

Nutze Leiteroperatoren! Es gilt: $[\hat{S}^2, \hat{S}_-] = 0$. Somit folgt

$$\hat{S}_-|\uparrow\uparrow\rangle = (\hat{S}_{1-} + \hat{S}_{2-})|\uparrow\uparrow\rangle = \hbar(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle).$$

Damit haben wir alle 3 Zustände zu $S = 1$ gefunden.

- Der vierte (letzte) Zustand ist orthogonal zu den obigen Tripletzuständen. Somit erhalten wir:

$$|0, 0\rangle \propto (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle).$$

Aufgrund der Normierung folgt, dass $|0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$.

Zusammenfassung

$ S, m_s\rangle$	$ m_1, m_2\rangle$
$ 1, 1\rangle$	$ \uparrow\uparrow\rangle$
$ 1, -1\rangle$	$ \downarrow\downarrow\rangle$
$ 1, 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle + \downarrow\uparrow\rangle)$
$ 0, 0\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow\rangle - \downarrow\uparrow\rangle)$

Die ersten drei Zustände gehören einem Triplet an, der letzte ist ein Singulett-Zustand.

6.3.3 Konstruktionsverfahren des $|j_1, j_2, j, m\rangle$

1. Schritt Wir wissen bereits, dass $m_{\max} = j_1 + j_2 \Rightarrow j_{\max} = j_1 + j_2$. Nur ein Zustand in diesem Unterraum, d.h. wir erhalten

$$|j_1, j_2, j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle = |j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2\rangle.$$

2. Schritt Die übrigen Eigenvektoren zu $j = j_1 + j_2$ ergeben sich durch $\hat{J}_- = \hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-}$ auf den obigen Zustand:

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

oder

$$\begin{aligned} \hat{J}_-|j_1, j_2, j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2\rangle &= (\hat{J}_{1-} + \hat{J}_{2-})|j_1, j_2, j_1 = m_1, j_2 = m_2\rangle = \\ &= \sqrt{2j_1}\hbar|j_1, j_2, m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle + \\ &+ \sqrt{2j_2}\hbar|j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle. \end{aligned}$$

Nach Normierung erhält man

$$\begin{aligned} |j_1, j_2, j = j_1 + j_2, m = j_1 + j_2 - 1\rangle &= \sqrt{\frac{j_1}{j_1 + j_2}}|j_1, j_2, m_1 = j_1 - 1, m_2 = j_2\rangle + \\ &+ \sqrt{\frac{j_2}{j_1 + j_2}}|j_1, j_2, m_1 = j_1, m_2 = j_2 - 1\rangle. \end{aligned}$$

Das heißt man erhält auf jeder Diagonalen mit $m = \text{const.}$ durch Anwendung von \hat{J}_- genau einen Zustand $|j_1, j_2, j, m\rangle$. Insgesamt hat man $2(j_1 + j_2) - 1$ Zustände.

3. Schritt Aus der Diagonale vom Schritt davor ist noch ein Zustand mit $m = j_1 + j_2 - 1$ vorhanden. Er gehört zu $j = j_1 + j_2 - 1$ und muss orthogonal zu dem Zustand mit gleichen m aus Schritt 2 sein.

Die Orthogonalität liefert den fehlenden Zustand mit $m = j_1 + j_2 - 1$. Dann wieder \hat{J}_- anwenden. Somit erhält man sämtliche Zustände mit $j = j_1 + j_2 - 1$.

4. Schritt Das Verfahren wird fortgeführt bis $j_{\min} = j_1 - j_2$, ($j_1 > j_2$). Beachten: \hat{J}_- ändert nur m und lässt j gleich.

- Bestimmung der Clebsch-Gordan-Koeffizienten, Phasenkonvention

1. Die Phase ist so gewählt, dass die Clebsch-Gordan-Koeffizienten reell sind:

$$\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle,$$

reell und $m = m_1 + m_2$.

2. Insbesondere:

$$\langle j_1, j_2, m_1, m_2 = j - j_1 | j_1, j_2, j, m = j \rangle,$$

reell und positiv!

- Eine reelle unitäre Matrix ist orthogonal, d.h. es gelten Orthogonalitätsrelationen:

$$\sum_{j,m} \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle \langle j_1, j_2, m'_1, m'_2 | j_1, j_2, j, m \rangle = \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2},$$

beziehungsweise

$$\sum_{m_1, m_2} \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j', m' \rangle = \delta_{j, j'} \delta_{m, m'}.$$

Es gilt auch wegen Orthogonalität von $|j_1, j_2, j, m\rangle$:

$$\sum_{m, m_2} |\langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle|^2 = 1.$$

- Rekursionsrelation (durch Anwendung von \hat{J}_\pm):

$$\begin{aligned} & \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \quad \langle j_1, j_2, m_1, m_2 | j_1, j_2, j, m \pm 1 \rangle = \\ & = \sqrt{(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)} \quad \langle j_1, j_2, m_1 \mp 1, m_2 | j_1, j_2, j, m \rangle + \\ & + \sqrt{(j_2 \mp m_2 + 1)(j_2 \pm m_2)} \quad \langle j_1, j_2, m_1, m_2 \mp 1 | j_1, j_2, j, m \rangle. \end{aligned}$$

Beispiel Clebsch-Gordan-Koeffizienten für $j_1 = l = 1$ und $j_2 = s = \frac{1}{2}$:

m	$ j, m\rangle$	$ m_1, m_2\rangle = m_l, m_s\rangle \equiv l, m_l\rangle s, m_s\rangle$
$\frac{3}{2}$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$= 1, 1\rangle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$\frac{1}{2}$	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$= \sqrt{\frac{2}{3}} 1, 0\rangle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} 1, 1\rangle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
	$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$= \sqrt{\frac{1}{3}} 1, 0\rangle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} 1, 1\rangle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$
$-\frac{1}{2}$	$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$= \sqrt{\frac{1}{3}} 1, 0\rangle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} 1, -1\rangle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$= \sqrt{\frac{2}{3}} 1, 0\rangle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}} 1, -1\rangle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$
$-\frac{3}{2}$	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$= 1, -1\rangle \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$

7 Näherungsmethoden

Motivation Nur sehr wenige physikalisch relevante Systeme erlauben eine exakte Lösung. Systematische approximierende Methode gesucht.

- Zeitunabhängige Störungstheorie (Quantenmechanik I)
- Variationsrechnung (Quantenmechanik II)
- Zeitabhängige Störungstheorie (Quantenmechanik II)
- Semiklassische Methode (WKB Näherung - Quantenmechanik II)

7.1 Zeitunabhängige Störungstheorie

7.1.1 Der nicht entartete Fall

- Zugeschnitten auf Probleme, die sich schreiben lassen als

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V}, \quad 0 \leq \lambda \leq 1.$$

Gesucht: $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$,

Bekannt: $\hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle$.

- **Idee** Entwickle $|\psi_n\rangle$ und E_n in Potenzreihe in λ und sei $E_n^{(0)}$ nicht entartet.

$$\begin{aligned} |\psi_n\rangle &= |\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots, \\ E_n &= E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \end{aligned}$$

- Eigenwertproblem für \hat{H} :

$$\begin{aligned} \Rightarrow & (\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n^{(2)}\rangle + \dots) = \\ & (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots)(|\psi_n^{(0)}\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \dots). \end{aligned}$$

- Koeffizientenvergleich für λ^n :

$$\lambda^0 : \hat{H}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = E_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (7.1)$$

$$\lambda^1 : (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(1)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V})|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (7.2)$$

$$\lambda^2 : (\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\psi_n^{(2)}\rangle = (E_n^{(1)} - \hat{V})|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (7.3)$$

Bezüglich λ^0 : $|\psi_n^{(0)}\rangle + \alpha|\psi_n^{(0)}\rangle$ Löst ungestörtes Problem ebenfalls mit Eigenwert $E_n^{(0)}$.
 \Rightarrow Korrekturen $\lambda|\psi_n^{(1)}\rangle$ orthogonal.

$$\langle\psi_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = 0.$$

Bezüglich λ^1

$$\langle\psi_n^{(0)}|\hat{H}_0 - E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle\psi_n^{(0)}|E_n^{(1)} - \hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Somit erhalten wir direkt

$$0 = E_n^{(1)} - \langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle,$$

womit wir die Energie schreiben können als

$$E_n^{(1)} = \langle\psi_n^{(0)}|\hat{V}|\psi_n^{(0)}\rangle.$$

Dies ist die Korrektur erster Ordnung zur Energie.

- Korrekturen zum Zustand

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} c_m |\psi_m^{(0)}\rangle, \quad (\perp |\psi_n^{(0)}\rangle).$$

Multipliziere (7.1):

$$\langle \psi_k^{(0)} | 7.1 : \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \sum_{m \neq n} c_m | \psi_m^{(0)} \rangle = \langle \psi_k^{(0)} | E_n^{(1)} - \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle.$$

Für die Koeffizienten c_m folgt dann

$$c_k (E_k^{(0)} - E_n^{(0)}) = E_n^{(1)} \underbrace{\langle \psi_k^{(0)} | \psi_n^{(0)} \rangle}_{=0} - \langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle,$$

somit können wir dies Vereinfachen zu

$$c_k = \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}}.$$

Für die Wellenfunktion erhalten wir damit

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_k^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} |\psi_m^{(0)}\rangle.$$

- Zweite Ordnung Korrekturen zur Energie

$$\begin{aligned} \langle \psi_n^{(0)} | 7.3 : \langle \psi_n^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_n^{(2)} \rangle &= \\ &= \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(1)} - \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle + \langle \psi_n^{(0)} | E_n^{(2)} | \psi_n \rangle \\ \Leftrightarrow 0 &= -\langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(1)} \rangle + E_n^{(2)} \\ \Rightarrow E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \end{aligned}$$

Bemerkung

1. Für Grundzustand ist stets $E^{(2)} < 0$.
2. Konvergenz der Reihe: Es muss sein, dass die Matrixelemente

$$V_{mn} := \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle$$

klein sind gegen $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$.

3. „No Level crossing“. Die Energie-Niveaus (gestört) stoßen sich ab.

7.1.2 Beispiel: Quadratischer Stark-Effekt

Stark-Effekt: Einfluss eines homogenen elektrischen Feldes auf atomare Niveaus.

Wir betrachten dazu ein H-Atom im Grundzustand (nicht entartet).

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r), \quad V(r) = \frac{e^2}{r}, \quad \hat{V} = e\vec{E}\hat{r} = -eE_z\hat{z}.$$

Die sphärische Symmetrie wird also durch das elektrische Feld zerstört.

$$\begin{cases} E_n^{(1)} = -e\vec{E}\vec{r}_{nn} \\ \vec{r}_{nn} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{r} | \psi_n^{(0)} \rangle = \int d\vec{r} (\psi_n^{(0)})^* (\vec{r}) \vec{r} \psi_n^{(0)}(\vec{r}) \end{cases}$$

Betrachte Zustände mit definierter Parität,

$$\hat{P}\psi_n^{(0)}(\vec{r}) = \pm\psi_n^{(0)}(\vec{r}), \quad \Rightarrow r_{nn} = 0.$$

Für H-Atom sind Eigenzustände $|n, l, m\rangle$, wobei

$$\hat{P}|n, l, m\rangle = (-1)^l |n, l, m\rangle \quad \Rightarrow E_n^{(1)} = 0.$$

Die relevante Korrektur ist $E_n^{(2)}$,

$$E_{n=1}^{(2)} = e^2 E_z^2 \sum_{m \neq 1} \frac{|\langle \psi_1^{(0)} | \hat{z} | \psi_m^{(0)} \rangle|^2}{E_1^{(0)} - E_m^{(0)}} = -\frac{9}{4} a_0^3 E_z^2.$$

7.1.3 Störungstheorie für entartete Zustände

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V},$$

gesucht: $|\psi_n\rangle$, E_n mit $\hat{H}_0|\psi_{ni}^{(0)}\rangle E_n^{(0)}|\psi_{ni}^{(0)}\rangle$. E_n ist g -fach entartet, $i = 1, \dots, g_n$.

Idee Störung kann die Symmetrie brechen, die für die Entartung verantwortlich ist.

Strategie Freiheit der Wahl des ungestörten Basiskets ausnutzen. D.h. versuche die Störung zu diagonalisieren in jedem entarteten Unterraum. D.h. wir erhalten ein neues Basissystem

$$\langle \phi_{ni}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{nj}^{(0)} \rangle = V_{ni} \delta_{ij}.$$

Quantitativ

$$\begin{cases} E_{ni} &= E_n^{(0)} + \lambda E_{ni}^{(1)} + \dots \\ |\psi_{ni}\rangle &= \sum_j c_{ij} |\psi_{nj}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{ni}^{(1)}\rangle + \dots = |\phi_{ni}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{ni}^{(1)}\rangle \end{cases}$$

Bemerkung Als $\lambda \rightarrow 0$ folgt $|\psi_{ni}\rangle \rightarrow |\phi_{ni}^{(0)}\rangle$, wobei die Kets $\{|\phi_{ni}^{(0)}\rangle\}$ anders sind als $\{|\psi_{ni}^{(0)}\rangle\}$.

Eigenwert-Problem für Ordnung λ

$$(\hat{H}_0 - E_n^{(0)})|\psi_{ni}^{(1)}\rangle = (E_{ni}^{(1)} - \hat{V}) \sum_j c_{ij} |\psi_{nj}^{(0)}\rangle = (E_{ni}^{(1)} - \hat{V})|\phi_{ni}^{(0)}\rangle,$$

mit $\langle \psi_{nk}^{(0)} |$ multiplizieren:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{nk}^{(0)} | \hat{H}_0 - E_n^{(0)} | \psi_{ni}^{(1)} \rangle &= \langle \psi_{nk}^{(0)} | E_{ni}^{(1)} - \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle = \\ &= \langle \psi_{nk}^{(0)} | \sum_j |\phi_{nj}^{(0)}\rangle \underbrace{\langle \phi_{nj}^{(0)} | E_{ni}^{(1)} - \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle}_{\delta_{ij}} = \\ &= \langle \psi_{nk}^{(0)} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle (E_{ni}^{(1)} - \langle \phi_{ni}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle) \\ \Rightarrow E_{ni}^{(1)} &= V_{ni} = \langle \phi_{ni}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle. \end{aligned}$$

Gleicherweise findet man:

$$\begin{aligned} |\psi_{ni}^{(1)}\rangle &= \sum_{m \neq n, k=1, \dots, g_m} \frac{V_{mk,ni}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} |\psi_{mk}^{(0)}\rangle, \\ V_{mk,ni} &= \langle \psi_{mk}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle, \end{aligned}$$

beziehungsweise

$$|\psi_{ni}^{(1)}\rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{P}_n \hat{V} |\phi_{ni}^{(0)}\rangle = \sum_{m \neq n, k=1, \dots, g_m} \frac{|\psi_{mk}^{(0)}\rangle V_{mk,ni}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}},$$

wobei

$$\hat{P}_n = \sum_{m \neq n, k=1, \dots, g_m} |\psi_{m,k}^{(0)}\rangle \langle \psi_{m,k}^{(0)}|, \quad V_{mk,ni} = \langle \psi_{mk}^{(0)} | \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle.$$

Gleichfalls gilt

$$E_{ni}^{(2)} = \langle \phi_{ni}^{(0)} | \hat{V} | \psi_{ni}^{(1)} \rangle = \sum_{m \neq n} \frac{|V_{mk,ni}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}.$$

Beweis: Eigenkets zu 1. Ordnung (hier muss \hat{V} alle Entartungen aufheben)

Aus Schrödinger-Gleichung in 1. Ordnung folgt

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0) | \psi_{ni}^{(1)} \rangle = (\hat{V} - E_{ni}^{(1)}) | \phi_{ni}^{(0)} \rangle.$$

Wir definieren nun

$$\hat{P}_n = 1 - \sum_{j=1}^{g_n} | \psi_{nj}^{(0)} \rangle \langle \psi_{nj}^{(0)} | = \sum_{m \neq n, k=1, \dots, g_m} | \psi_{mk}^{(0)} \rangle \langle \psi_{mk}^{(0)} |$$

und merken, dass

$$(\hat{V} - E_{ni}^{(1)}) | \phi_{ni}^{(0)} \rangle$$

keine Komponente im entarteten Unterraum hat, da

$$\langle \psi_{nj}^{(0)} | \hat{V} - E_{ni}^{(1)} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle = \langle \psi_{nj}^{(0)} | E_n^{(0)} - \hat{H}_0 | \psi_{ni}^{(1)} \rangle = 0.$$

Es folgt dann

$$\hat{P}_n (\hat{V} - E_{ni}^{(1)}) | \phi_{ni}^{(0)} \rangle = (\hat{V} - E_{ni}^{(1)}) | \phi_{ni}^{(0)} \rangle = \hat{P}_n \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle.$$

Somit erhalten wir aus der Gleichung

$$(E_n^{(0)} - \hat{H}_0) | \psi_{ni}^{(1)} \rangle = (\hat{V} - E_{ni}^{(1)}) | \phi_{ni}^{(0)} \rangle = \hat{P}_n \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle,$$

weshalb folgt, dass

$$| \psi_{ni}^{(1)} \rangle = \frac{1}{E_n^{(0)} - \hat{H}_0} \hat{P}_n \hat{V} | \phi_{ni}^{(0)} \rangle.$$

7.1.4 Beispiel: der lineare Stark-Effekt

Wie schon beim quadratischen Stark-Effekt ist der Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}}_{\hat{H}_0} + eE_z \hat{z}.$$

Sei nun

$$n = 2, \begin{cases} l = 0, & |n, l, m\rangle = |2, 0, 0\rangle, & \text{gerade Parität,} \\ l = 1, & |n, l, m\rangle = |2, 1, m\rangle, & m = 0, \pm 1, \text{ ungerade Parität.} \end{cases}$$

Nur $\langle 2, 0, 0 | \hat{V} | 2, 1, m \rangle \neq 0$ möglich. Somit muss $|\Delta l| = 1$ gelten. Über

$$\hat{z}|\vec{r}\rangle = r \cos \theta |\vec{r}\rangle = r \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{10}(\theta, \varphi) |\vec{r}\rangle,$$

und

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | 2, 0, 0 \rangle &= R_{20}(r) Y_{00}(\theta, \varphi) = R_{20}(r) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}, \\ \langle \vec{r} | 2, 1, 0 \rangle &= R_{21}(r) Y_{10}(\theta, \varphi) = R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \\ \langle \vec{r} | 2, 1, \pm 1 \rangle &= R_{21}(r) Y_{1\pm 1}(\theta, \varphi) = \mp R_{21}(r) \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\varphi), \end{aligned}$$

erhalten wir somit die Matrixelemente durch einfügen von $1 = \int d^3r |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}|$ in

$$\langle 2, 0, 0 | \hat{z} | 2, 1, m \rangle = \int dr r^2 R_{20}(r) r R_{21}(r) \underbrace{\int d\varphi \int d\theta \sin \theta \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{00}^* Y_{10} Y_{1m}}_{\frac{1}{\sqrt{3}} \delta_{m,0}}.$$

Dies ergibt die Auswahlregeln $m = m'$, und $l = l' \pm 1$. Die Matrixelemente von \hat{V} im Entartungsraum von $2s, 2p$ (Basis $|2, 0, 0\rangle, |2, 1, 0\rangle, |2, 1, 1\rangle, |2, 1, -1\rangle$) sind somit

$$\hat{V} \doteq \begin{pmatrix} 0 & V_{01} & 0 & 0 \\ V_{10} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Für die Korrektur erster Ordnung ergibt sich damit

$$E_{2i}^{(1)} = \pm |V_{10}|, \quad i = \pm.$$

Wir sehen damit, dass sich $n = 2$ in Richtung E_z in 3 Niveaus aufspaltet. Diese Niveaus sind

- $|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 0, 0\rangle + |2, 1, 0\rangle)$.
- $|2, 1, \pm 1\rangle$ - Hier keine Änderung / Korrektur zu $E_2^{(0)}$.
- $|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2, 0, 0\rangle - |2, 1, 0\rangle)$.

Man berechnet

$$V_{01} = 3|e|E_z a_0.$$