

Quantenmechanik I

— Vorlesungsskript, —

WS 2018/19

<http://www.atomic-theory.uni-jena.de/>
→ Teaching → Quantenmechanik

(Notizen und zusätzliches Material)

Stephan Fritzsche

Helmholtz-Institut Jena &

Theoretisch-Physikalisches Institut, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Fröbelstieg 3, D-07743 Jena, Germany

(Email: s.fritzsche@gsi.de, Telefon: +49-3641-947606, Raum 204)

Hinweise auf Druckfehler bitte an etc. to s.fritzsche@gsi.de.

13. Februar 2019

Inhaltsverzeichnis

0. Vorbetrachtungen	9
0.1. Ablauf und Vereinbarungen	9
0.2. Literaturhinweise	10
1. Einführung in die QM; Versagen der klassischen Physik	11
1.1. Klassische Theorie (Newton, lex secunda, 1687)	11
1.2. Historische Experimente und Befunde	12
1.2.a. Fotoelektrischer Effekt (Foto-Effekt)	12
1.2.b. Compton Effekt	13
1.2.c. de-Broglie (Materie) Wellen	14
1.2.d. Linienspektrum und diskrete Zustände	15
1.2.e. Stern-Gerlach Versuch (1922)	16
1.2.f. Elektronenbeugung am Doppelspalt	16
1.3. Aufgaben	16
2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)	21
2.1. SG freier Teilchen	21
2.2. Wahrscheinlichkeitsinterpretation und Kontinuitätsgleichung	23
2.2.a. Bornsche Wahrscheinlichkeitshypothese und Kopenhagener Interpretation	23
2.2.b. Kontinuitätsgleichung	23
2.3. Superposition ebener Wellen; Gaußsche Wellenpakete	24
2.4. Einschub: Operatoren und Skalarprodukte	26
2.5. Korrespondenzprinzip der QM	30

2.6. Postulate der QM	31
2.7. Einschub: Eigenwertgleichungen	35
2.8. Stationäre Lösungen der SG	36
2.9. Zur Interpretation der EW physikalischer Operatoren	37
2.10. Aufgaben	39
3. Eindimensionale Probleme	41
3.1. Unendlicher Potenzialtopf	41
3.2. Endlicher Potenzialtopf	44
3.3. Potenzialstufe	46
3.3.a. Teilchenenergie oberhalb der Potenzialstufe	47
3.3.b. Teilchenenergie kleiner als Potenzialstufe, $E < V_0$	50
3.4. Quantenmechanisches Tunneln (Tunneleffekt)	51
3.4.a. α -Zerfall instabiler Kerne	52
3.4.b. Fusion zweier Kerne	54
3.4.c. Kalte Elektronenemission	55
3.5. Einschub: Hermite-Polynome	56
3.6. Harmonischer Oszillator	58
3.7. Parität eindimensionaler Lösungen	61
3.8. Diskussion der 1-dimensionalen SG	62
3.9. Aufgaben	64
4. Unschärferelationen	65
4.1. Schwarzsche Ungleichung	65
4.2. Allgemeine Unschärferelation	66
4.3. Energie-Zeit Unschärfe	67
4.4. Gemeinsame Eigenfunktionen kommutierender Operatoren	69
4.5. Aufgaben	71

5. Drehimpulse in der QM	73
5.1. Vertauschungsrelationen; Drehungen im Raum	73
5.1.a. Vertauschungsrelationen	74
5.1.b. Operatoren im gedrehten System S'	75
5.1.c. Spezialfälle	75
5.2. Eigenwerte des Drehimpulses	75
5.3. Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses	77
5.3.a. Bahndrehimpulsoperator in Kugelkoordinaten	77
5.3.b. EW-Gleichungen	78
5.3.c. Lösungen der EW-Gleichungen	79
5.3.d. Erinnerung: Kugelflächenfunktionen	79
5.3.e. Physikalische Notationen:	80
5.4. Aufgaben	82
6. Dreidimensionale SG; Zentralpotentiale	83
6.1. Separation in kartesischen Koordinaten	84
6.1.a. 3-dimensionaler (∞ -tiefer) Potentialtopf	85
6.1.b. 3-dimensionaler harmonischer Oszillator	86
6.2. Separation der SG in Kugelkoordinaten	87
6.3. Das Wasserstoff-Atom (H-Atom)	89
6.3.a. Allgemeine Aussage über die Existenz von Bindungszuständen	90
6.3.b. Radiale Schrödinger-Gleichung	91
6.3.c. Eigenwerte und Energien	92
6.3.d. Wellenfunktionen	93
6.4. Diskussion zum Wasserstoff-Atom (H-Atom)	95
6.4.a. Anmerkungen	95
6.4.b. Weitere Korrekturen zum H-Atom	99
6.5. Aufgaben	100
6.6. Atomic theory and computations in a nut-shell	101
6.6.a. Atomic spectroscopy: Level structures & collisions	101
6.6.b. Atomic theory	102

6.7. Need of (accurate) atomic theory and data	104
7. Darstellungstheorie	107
7.1. Vektoren, Matrizen, unitäre Transformationen	107
7.2. Zustandsvektoren; Dirac-Schreibweise	110
7.2.a. Dirac-Notation	111
7.2.b. Operatoren in einem allgemeinen Zustandsraum	114
7.2.c. Adjungierter Operator zu A	115
7.3. Orts- und Impulsdarstellung von Zustandsvektoren	115
7.3.a. Axiome der QM	115
7.3.b. Stationäre Zustände	116
7.3.c. Ortsdarstellung	116
7.3.d. Impulsdarstellung	116
7.3.e. Darstellung in einer diskreten Basis	117
7.4. Vielteilchensysteme	118
7.5. Schrödinger- und Heisenbergdarstellung	119
7.5.a. Zeitunabhängiger Hamiltonoperator $H \neq H(t)$	119
7.5.b. Heisenberg-Darstellung	119
7.5.c. Erhaltungssätze	121
7.5.d. Wechselwirkungsdarstellung (Dirac-Darstellung)	122
7.6. Aufgaben	122
8. Spin	123
8.1. Stern-Gerlach Versuch und normaler Zeeman-Effekt	123
8.2. Elektronenspin $s = 1/2$	124
8.3. Eigenschaften der Pauli-Matrizen	125
8.4. Spinzustände	126
8.5. Magnetische Momente	127
8.6. Spin vs. Ortsvariablen	129
8.7. Kopplung von Drehimpulsen	130
8.7.a. Gesamtdrehimpuls eines Spin-1/2 Teilchen	130

8.7.b. Kopplung von zwei Drehimpulsen	131
8.8. Elektronen in äußeren Feldern	133
8.8.a. Elektronen im äußeren Magnetfeld	133
8.8.b. Bewegung einer Ladung in einem zeitabhängigen em-Feld	134
8.9. Aufgaben	134
9. Näherungsmethoden zur Berechnung stationärer Zustände	135
9.1. Ritzsches Variationsverfahren	135
9.1.a. Herangehen	135
9.2. Zeitunabhängige Störungstheorie ohne Entartung (Rayleigh-Schödinger ST)	138
9.3. Zeitunabhängige Störungstheorie mit Entartung	143
9.3.a. Non-degenerate states	144
9.3.b. Degenerate states	146
9.4. Hydrogen atom: Spin and relativistic corrections	148
9.4.a. Perturbations to the non-relativistic Hamiltonian	148
9.5. Time-independent perturbation theory: A short reminder	149
9.5.a. Non-degenerate states	149
9.5.b. Degenerate states	151
9.6. Time-dependent perturbation theory	153
9.6.a. SE with time-dependent perturbations	153
9.7. Zeitunabhängige Störungstheorie mit Entartung	156
9.8. Aufgaben	156
A. Spezielle Funktionen	157
A.1. Vollständige Sätze orthogonaler Funktionen	157
A.2. Legendre-Polynome	161
A.3. Zugeordnete Legendre-Funktionen	162
A.4. Kugelfunktionen	162

0. Vorbetrachtungen

0.1. Ablauf und Vereinbarungen

Vorlesungszeit:	15. 10. 2018 – 08. 02. 2019
Vorlesung:	Mo 10 – 12, Rotes Haus, HS 3 Mi 12 – 14, Abbeanum, HS 2
Übungen:	Mo 12 – 14, MWP, SR 1, Physik (Jiri Hofbrucker) Mi 14 – 16, MWP, SR 1, Physik (Willi Paufler, Lehramt)
Tutorium:	??
ECTS Punkte:	8 (inklusive einiger 'Kurztests' und einer erfolgreichen schriftl. Klausur).
Prüfungsleistung:	Erfolgreiche Klausur (70 %) 'plus' Übungen und Kurttests (30 %).
Prüfungszulassung:	Modulanmeldung mittels Fridolin mindestens 50 % der Punkte aus den Übungen.
Klausur:	Montag, 11. Februar 2018, 9 – 12, Abbeanum, HS 2; (1. Wiederholung/Nachklausur: Montag, 1. April 2018, 9 – 12, Abbeanum, HS 2)
Informationen für uns:	siehe Übungen.
Selbststudium und Fragen während Vorlesung:	

0.2. Literaturhinweise

- W. Greiner: *Theoretische Physik: 4. Quantenmechanik: Eine Einführung* (Springer, Berlin, 2005).
- T. Fließbach: *Quantenmechanik* (Spektrum, Akademischer Verlag, 2005).
- F. Schwabl: *Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1988).
- L. D. Landau und E. M. Lifschitz: *Lehrbuch der Theoretischen Physik III: Quantenmechanik* (Akademie-Verlag, Berlin, 1989).
- P. Reineker, M. Schulz und B. M. Schulz: *Theoretische Physik III, Quantenmechanik* (Wiley-VCH, 2006).
- R. P. Feynman, R. B. Leighton und M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. I-III (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1971).
- Ferner gibt es im Web eine Vielzahl von empfehlenswerten Skripten im Internet.

1. Einführung in die QM; Versagen der klassischen Physik

1.1. Klassische Theorie (Newton, lex secunda, 1687)

Charakterisierung eines physikalischen Zustandes:

- **Mechanische Objekte:** Massenpunkte, Systeme von Massenpunkte, starre Körper.
- Kinematik: Bahnkurven $\mathbf{x}(t)$ im Raum.
- Impuls: $\mathbf{p}(t)$
- Energie-Impuls Beziehung:

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{m}{2} \mathbf{v}^2$$

- Dynamik: Kräfte als Ursache einer nichttrivialen Bewegung, $\ddot{\mathbf{x}} \equiv \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \propto \mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}$. 2. Newtonsches Axiom
- Diese (empirische) Erfahrung wurde in allen Experimenten (ohne Ausnahme !) immer wieder bestätigt.

Empirische Notwendigkeit für neue Theorie:

- Welle-Teilchen Dualismus: **Quantenteilchen sind weder Teilchen noch Wellen.**
- Diskrete (atomare) Zustände sind klassisch unverständlich.

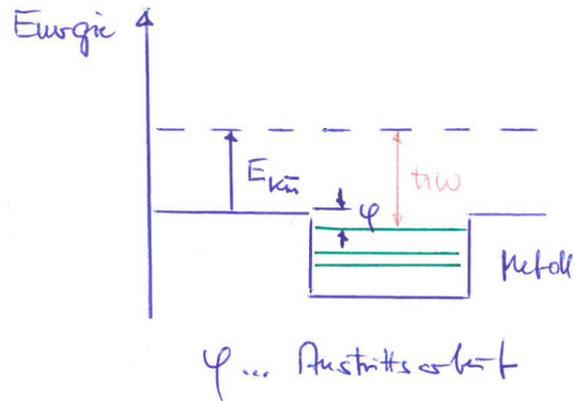
1.2. Historische Experimente und Befunde

1.2.a. Fotoelektrischer Effekt (Foto-Effekt)

- Elektronen mit einer maximalen kinetischen Energie

$$E_{\max} = \frac{m}{2} \mathbf{v}_{\max}^2 = \hbar\omega - \phi \quad \dots \text{Austrittsarbeit}$$

- **Photonenhypothese (Einstein, 1905):** Licht der Frequenz ω kann nur in ganzzahligen Quanten $\hbar\omega$ emittiert oder absorbiert werden.
- Photonen sind Lichtquanten, die sich mit Lichtgeschwindigkeit c bewegen und in Richtung des em Wellenvektors \mathbf{k} ausbreiten.



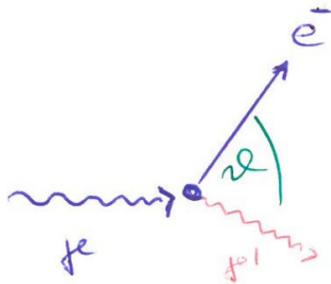
- Daher: klassische Erwartung \neq Experiment

1.2.b. Compton Effekt

➤ Energie- und Impulserhaltung führt zu:

$$\left(\frac{1}{\omega'} - \frac{1}{\omega}\right) = \frac{\hbar}{mc} (1 - \cos \vartheta) \quad \Longleftrightarrow \quad \lambda' - \lambda = \frac{2\pi \hbar}{mc} (1 - \cos \vartheta) = \lambda_c (1 - \cos \vartheta)$$

Teilchencharakter eines Lichtquants



- **„Welle-Teilchen Dualismus“**: Quantenteilchen sind weder Teilchen noch Wellen,
- Eine analoge Dualität gilt in der QM für jedes Teilchen der klassischen Physik.

1. Einführung in die QM; Versagen der klassischen Physik

➤ Herleitung der Compton-Streuformel mit Hilfe des **erhaltenen Viererimpulses** .

$$\hbar \begin{pmatrix} k \\ \mathbf{k} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} mc \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} k' \\ \mathbf{k}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sqrt{\mathbf{p}'^2 + m^2 c^2} \\ \mathbf{p}' \end{pmatrix}$$

$$\left[\hbar \begin{pmatrix} (k - k') \\ (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} mc \\ 0 \end{pmatrix} \right]^2 = \mathbf{p}'^2 + m^2 c^2 - \mathbf{p}'^2 = m^2 c^2$$

$$(a^0, \mathbf{a}) (b^0, \mathbf{b}) = a^0 b^0 - \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$$

$$m^2 c^2 + 2\hbar(k - k')mc - 2\hbar^2(kk' - \mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') = m^2 c^2 \quad \implies \quad k - k' = \frac{\hbar}{mc} kk' (1 - \cos \vartheta)$$

➤ Compton-Wellenlänge $\bar{\lambda}_c = \hbar/mc$:

- Elektron $\bar{\lambda}_c = \hbar/m_e c = 3.86 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$

- Proton $\bar{\lambda}_c = \hbar/m_p c = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}$

1.2.c. de-Broglie (Materie) Wellen

➤ **Experimenteller Befund:** $\lambda = \frac{2\pi \hbar}{p} = \frac{12.2 \text{ \AA}}{\sqrt{E_{\text{kin}} [\text{eV}]}}$

➤ **de-Broglie Hypothese:** Jedes Teilchen mit Energie E und Impuls \mathbf{p} besitzt auch eine eindeutige Frequenz und Wellenlänge (Wellenzahl).

Gesamtenergie	$E = \hbar\omega$	Frequenz
Impuls	$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$	Wellenzahl (-vektor)
	$p = \hbar k = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$	Wellenlänge

➤ Dennoch: Teilchencharakter mikroskopischer Objekte bleibt gewahrt:

- Ionisation in der Wilson-Kammer
- Streu- und Stoßexperimente zwischen mikroskopischen Teilchen
- Millikan-Versuch: Elektrische Ladung tritt stets als Vielfaches der Elektronenladung e^- auf.

1.2.d. Linienspektrum und diskrete Zustände

➤ **Rutherford-Bohr Atommodell:**

- Fast die gesamte Masse ist in einem kleinen Kern im Zentrum konzentriert ($m_p/m_e \approx 1836$)
- Punktförmige Elektronen umlaufen den Kern. Klassisch erwarten wir eine Abstrahlung und Instabilität.
- **Bohrs Quantisierungsbedingung (1913):** Es gibt stabile Zustände, die die Bedingung $\oint p dq = 2\pi \hbar n$ erfüllen.

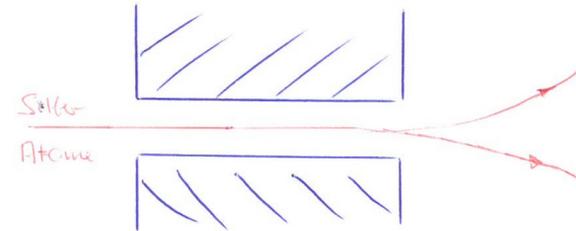
➤ **Balmer Formel:** $\hbar\omega = \text{Ry} \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$

- $\text{Ry} = 13.6 \text{ eV}$, $n, m \dots$ natürliche Zahlen
- Lyman: $n = 1$; Balmer: $n = 2$; Paschen: $n = 3$; Brackett: $n = 4$.
- Balmer Formel ist Spezialfall des **Ritz'schen Kombinationsprinzips**: Emittierte/absorbierte Photonen entsprechen gerade den Differenzen der stationären Energien.

1.2.e. Stern-Gerlach Versuch (1922)

➤ Kraft auf ein Atom mit magnetischem Moment μ :

$$\mathbf{F} = \nabla (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) \approx \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \mathbf{e}_z, \quad \mu_z \dots \text{statistisch verteilt}$$



➤ Experiment: Offenbar sind nur einige wenige Orientierungen des magnetischen Momentes μ erlaubt, eine sogenannte **Raumquantelung; Quantisierung des Raumes.**

1.2.f. Elektronenbeugung am Doppelspalt

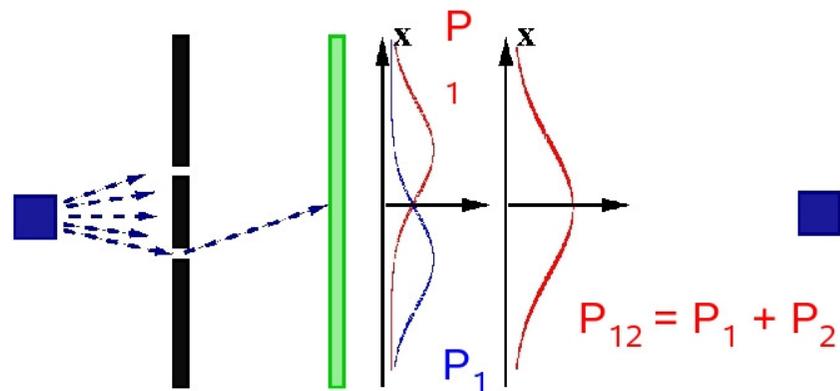
1.3. Aufgaben

Siehe Übungen.

Experiments with double slits

(Feynman-Lectures 1962)

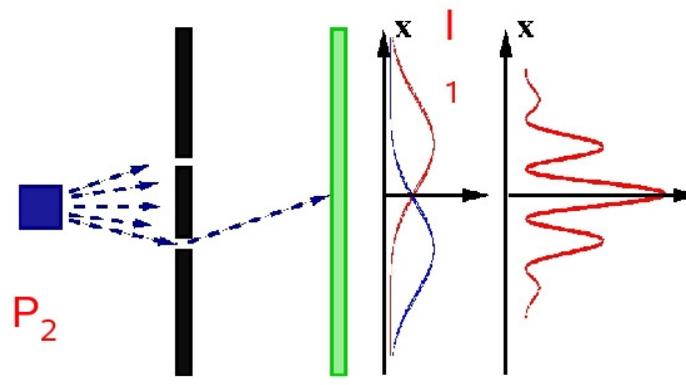
Interference experiments with balls



Double slit

wall

Interference experiments with water waves



$$I_{12} = |A_1 + A_2|^2$$

Intensity \sim square of amplitudes

momentum \mathbf{p}

λ wave length

energy E

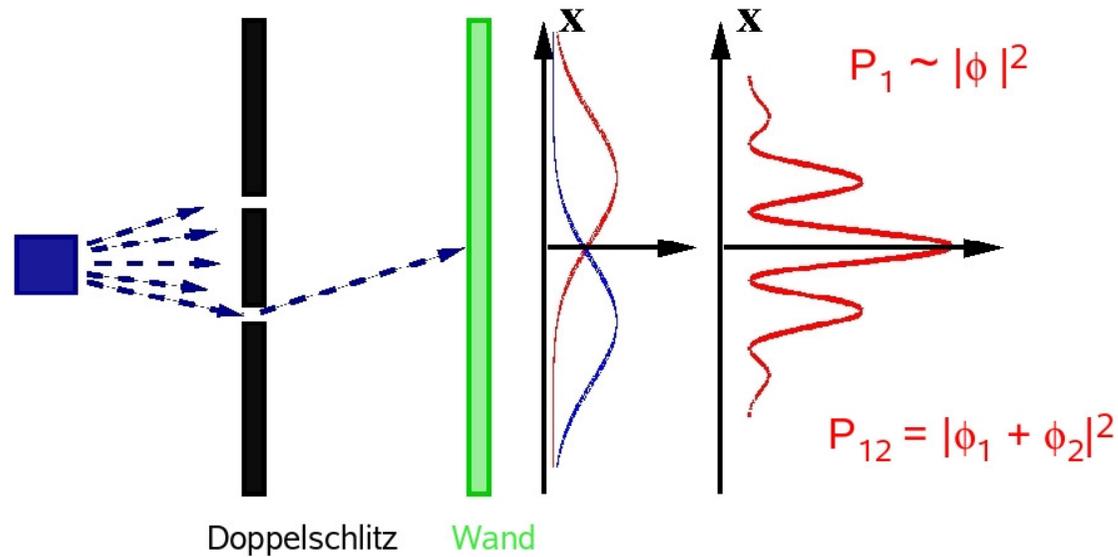
ν frequency

Abbildung 1.1.: Young's double-slit experiment: classical particles vs. waves; cf. Feynman Lectures (1963).

Quantum particles behave differently

(Feynman-Lectures 1962)

Interference electrons with experiments



de'Broglie Relationen

momentum $\mathbf{p} = h \lambda$ wave length

energy $E = h \nu$ frequency

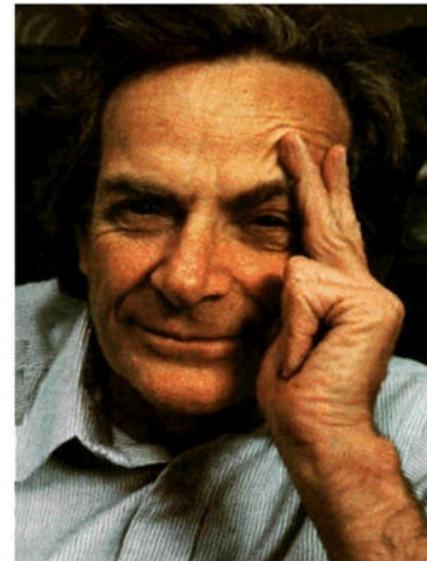
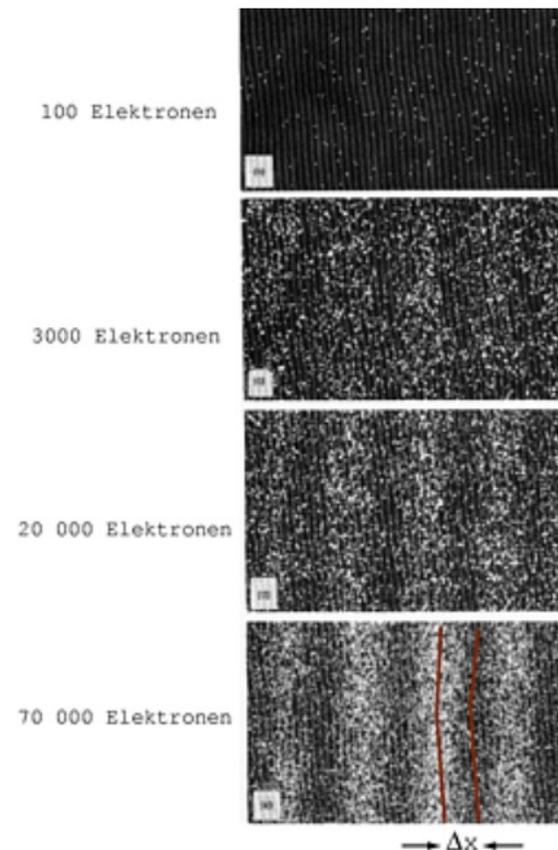
Particle-wave dualism:

Quantum particles are neither particles nor waves.

Abbildung 1.2.: Young's double-slit experiment: Quantum particles behave differently; cf. Feynman Lectures (1963).

Doppelspaltexperiment mit Elektronen

A. Tanamura et al., Am. J. Phys. 57 (1989) 117



Richard Feynman (1918–1988)

“...Wir können das Geheimnis (dieses Versuchs) nicht aufdecken, indem wir “erklären” wie es funktioniert. Wir können nur **berichten** wie es funktioniert, und indem wir dies tun, erörtern wir die grundlegenden Eigentümlichkeiten der ganzen Quantenmechanik.”

Abbildung 1.3.: Young’s double-slit experiment in practice ... here with electrons and 25 years later after the famous Feynman lectures.

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)

2.1. SG freier Teilchen

- In der QM wird jedem Quant/Quantenobjekt (Elektron, Proton, Atom, Molekül, ...) eine **Wellenfunktion (WF)** zugeordnet: $\psi(\mathbf{x}, t)$.
- Die WF ist ein **Maß für die Wkt.**, das Teilchen in Raum und Zeit zu finden.
- **Gesucht:** Theorie, die das Verhalten und die zeitliche Entwicklung der WF $\psi(\mathbf{x}, t)$ beschreibt.
- **Zeitabhängige SG für freie Teilchen** **Schrödingers Wellengleichung (1926)**

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}^2} \psi(\mathbf{x}, t) =: H \psi \quad H \dots \text{Hamiltonoperator}$$

Erste Beobachtungen:

- Dgl. erster Ordnung in der Zeit und zweiter Ordnung bzgl. der Ortsvariablen
- SG ist linear in $\psi(\mathbf{x}, t)$; daher gilt ein **Superpositionsprinzip:** Jede Linearkombination von (zwei) Lösungen ist wieder eine Lösung.

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)

iii) SG ist **homogen** ; daher gilt:

$$\int_V d^3x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \text{const.}$$

Wellenfunktion ist normierbar

iv) Lösungen für freie Teilchen

$$\psi(\mathbf{x}, t) = N \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \frac{p^2}{2m} t \right) \right\} \quad \dots \text{denn}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \frac{p^2}{2m} \psi \quad (\text{lhs}) \quad | \quad - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi = - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \right)^2 \psi = \frac{p^2}{2m} \psi \quad (\text{rhs})$$

- **Normierung:** $\int_V d^3x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \int_V d^3x N^2 \equiv 1 \quad \rightsquigarrow N = \frac{1}{\sqrt{V}}$

- **Wellenpakete:** Lokalisierte Zustände folgen aus der Überlagerung ebener Wellen

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi \hbar)^3} \varphi(\mathbf{p}) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \frac{p^2}{2m} t \right) \right\}$$

Einhüllende $\varphi(\mathbf{p})$: Form des Wellenpaketes.

v) **Formale 'Herleitung' der SG:** gelingt aus klassischer Energie-Impuls Beziehung $E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ mittels der Ersetzung:

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \mathbf{p} \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \equiv -i\hbar \nabla$$

Bohrsche Korrespondenzen

vi) Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ ist allgemein eine skalare, komplexwertige Funktion

2.2. Wahrscheinlichkeitsinterpretation und Kontinuitätsgleichung

2.2.a. Bornsche Wahrscheinlichkeitshypothese und Kopenhagener Interpretation

- i) $\rho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$... Betragsquadrat der WF eines Teilchens: beschreibt die **Wahrscheinlichkeitsdichte**, das Teilchen zum Zeitpunkt t an der Stelle \mathbf{x} anzutreffen. Oder:
- ii) $\rho(\mathbf{x}, t) d^3x$ ist **Wkt.**, das Teilchen in einem Volumen d^3x am Ort \mathbf{x} und zum Zeitpunkt t zu finden.

Tafelbeispiel (Elektronenstreuung am Doppelspalt):

2.2.b. Kontinuitätsgleichung

➤ Betrachten zeitliche Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) = \dot{\psi}^* \psi + \psi^* \dot{\psi} = \frac{1}{-i\hbar} (H\psi^*) \psi + \frac{1}{i\hbar} \psi^* (H\psi) = \frac{\hbar}{2mi} [(\nabla^2 \psi^*) \psi - \psi^* (\nabla^2 \psi)] = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{x}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad \mathbf{j}(\mathbf{x}, t) = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\nabla \psi) - (\nabla \psi^*) \psi]$$

Kontinuitätsgleichung für Wahrscheinlichkeitsdichte

... Wahrscheinlichkeitsstromdichte

2.3. Superposition ebener Wellen; Gaußsche Wellenpakete

Eindimensionale Gaußsche Wellenpakete:

➤ Lokalisierte Zustände durch Superposition ebener Wellen:

$$\psi(x, t) = \int \frac{dp}{2\pi\hbar} \varphi(p) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(p \cdot x - \frac{p^2}{2m} t \right) \right\}$$

➤ Gaußsches Wellenpaket:

$$\varphi(p) = A \exp \left\{ -(p - p_0)^2 \frac{d^2}{\hbar^2} \right\}$$

➤ $\psi(\mathbf{x}, t)$ auswerten und substituieren:

$$a = \frac{d^2}{\hbar^2} + i \frac{t}{2m\hbar}, \quad b = \frac{d^2 p_0}{\hbar^2} + i \frac{x}{2\hbar}, \quad c = \frac{d^2 p_0^2}{\hbar^2}$$

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{A}{2\pi\hbar} \int dp \exp \left\{ -a \left(p - \frac{b}{a} \right)^2 + \frac{b^2}{a} - c \right\} = \frac{A}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp \left\{ \frac{b^2}{a} - c \right\}$$

➤ Für die Wahrscheinlichkeitsdichte gilt:

$$\begin{aligned}
 |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 &= \left(\frac{A}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{\pi}{|a|} \exp \left\{ 2\Re \left(\frac{b^2 - ac}{a} \right) \right\} && \text{siehe Übung; } v = \frac{p_o}{m}; \quad \Delta = \frac{t\hbar}{2md^2} \\
 &= : \\
 &= \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1+\Delta^2)}} \exp \left\{ -\frac{(x-vt)^2}{2d^2(1+\Delta^2)} \right\}
 \end{aligned}$$

d.h. ... Gaußverteilung im Impulsraum \longleftrightarrow Gaußverteilung im Ortsraum

➤ Ausbreitung des Wellenpaketes:

- **Maximum:** bewegt sich mit Gruppengeschwindigkeit $v_g = \frac{\partial E}{\partial p}|_{p_o} = \frac{p_o}{m} = v$... analog zu einem klass. Teilchen
- **Einzelne ebene Wellen:** mit Phasengeschwindigkeit $v_{\text{ph}} = \frac{E_p}{p} = \frac{p}{2m}$
- **Breite:** $\Delta = \frac{t\hbar}{2md^2}$ wächst mit der Zeit an, d.h. $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ wird breiter bzw. **fließt auseinander**.

Charakteristische Eigenschaften von qm. Wellenpaketen

Beispiel (Makroskopische Masse): $m = 10^{-3}$ kg, $d = 10^{-10}$ m

$$\Delta = \frac{t\hbar}{2md^2} \approx \frac{10^{-34} \text{ kg m} \cdot t}{10^{-3} \text{ kg s} \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} \stackrel{!}{=} 1 \quad \rightsquigarrow \quad t \approx 10^{11} \text{ s}$$

d.h. erst nach etwa 10^{11} s ist die Ortsunschärfe $\Delta x \sim \sqrt{2}d \approx 1.4 \cdot 10^{-10}$ m erreicht; **für makroskopische Massen ist Ortsunschärfe vollkommen irrelevant**.

Beispiel (Ortsunschärfe eines α -Teilchens): $m = 10^{-27}$ kg, $d = 10^{-10}$ m

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)

$$\Delta \stackrel{!}{=} 1 \quad \rightsquigarrow \quad t \approx 10^{-13} \text{ s}$$

- Wellenpakete mikroskopischer Teilchen laufen in viel kürzeren Zeiten auseinander.
- Dennoch: Problemabhängig, inwieweit dieses Auseinanderlaufen physikalisch bedeutsam ist:

2.4. Einschub: Operatoren und Skalarprodukte

Allgemeine Voraussetzung: Raum der quadrat-integrierbaren Funktionen L^2

Wichtige Definitionen:

a) **Linearer Operator A :** ist eine Abbildung, die (jedem) $\psi(\mathbf{x}) \in L^2 \longrightarrow (A\psi(\mathbf{x})) = \phi(\mathbf{x}) \in L^2$ eindeutig zuordnet.

Beispiele:

- Multiplikation mit Konstanten $3\psi(\mathbf{x}), c\psi(\mathbf{x})$
- Differentialoperatoren $\frac{\partial}{\partial x}\psi, -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{x}, t)$
- Integraloperatoren $\int_V d^3x' K(\mathbf{x}, \mathbf{x}')\psi(\mathbf{x}', t) \longrightarrow \phi(\mathbf{x}', t)$
- Aber nicht: $A\psi = \psi^2 + \frac{\partial}{\partial x_3}\psi$ nichtlinear

b) A heißt **linearer Operator**, wenn für alle $\psi_1, \psi_2 \in L^2$ und $c_1, c_2 \in \mathbb{C}$ gilt:

$$A(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1A\psi_1 + c_2A\psi_2$$

Beispiele: $x_i, \frac{\partial}{\partial x_i}, \nabla^2, f(\mathbf{x}, \mathbf{t})$... als Multiplikationsoperator.

c) **Eigenschaften linearer Operator:** A und B seien lineare Operatoren, dann führen folgende Verknüpfungen wieder auf lineare Operatoren:

- Multiplikation mit komplexer Zahl: $cA\psi = c(A\psi)$
- Summe zweier Operatoren: $(A + B)\psi = A\psi + B\psi$
- Produkt zweier Operatoren: $(AB)\psi = A(B\psi)$
- Einheitsoperator: $\hat{1}\psi = \psi$
- Nulloperator: $\hat{0}\psi = 0$
- $A\hat{1} = \hat{1}A = A, \quad A\hat{0} = \hat{0}A = 0$

Jedoch: Operatoren sind allgemein **nicht** kommutativ! $AB \neq BA \iff AB\psi \neq BA\psi$

d) Sind A und B zwei lineare Operatoren, dann heißt

$[A, B] := AB - BA$... Kommutator von A und B

$\{A, B\} := AB + BA$... Antikommutator

Zwei Operatoren kommutieren miteinander $\iff [A, B] = 0$

Andere Sprechweise: A und B kommutieren bzw. vertauschen miteinander.

Beispiele:

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)

$$1) [x_i, \frac{\partial}{\partial x_j}] \psi = \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} x_i \right) \psi = -\delta_{ij} \psi \quad \Longrightarrow \quad [x_i, \frac{\partial}{\partial x_j}] = -\delta_{ij}$$

$$2) [x_i, x_j] \psi = (x_i x_j - x_j x_i) \psi = 0$$

$$3) [\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial x_j}] \psi = \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \psi = 0$$

$$4) [f(\mathbf{x}), \frac{\partial}{\partial x_j}] \psi = f \frac{\partial}{\partial x_j} \psi - \frac{\partial}{\partial x_j} f \psi = \frac{\partial f}{\partial x_j} \psi \quad \Longrightarrow \quad [f(\mathbf{x}), \frac{\partial}{\partial x_j}] = \frac{\partial f}{\partial x_j}$$

e) Vertauschungsregeln der Orts- und Impulsoperatoren

$$[x_i, x_j] = [p_i, p_j] = \left[\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial x_j} \right] = 0, \quad [x_i, -i\hbar \partial_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

kanonische Vertauschungsrelationen

$x_j, p_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}$ heißen auch kanonisch-konjugierte Variablen.

f) Skalarprodukt $\langle \psi | \phi \rangle$: heißt das Integral

$$\langle \psi | \phi \rangle := \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}) \phi(\mathbf{x})$$

Eigenschaften:

$$\langle \psi | \phi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^*$$

$$\langle \psi | (c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2) \rangle = c_1 \langle \psi | \phi_1 \rangle + c_2 \langle \psi | \phi_2 \rangle, \quad \langle (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) | \phi \rangle = c_1^* \langle \psi_1 | \phi \rangle + c_2^* \langle \psi_2 | \phi \rangle$$

$$\langle \psi | \psi \rangle \geq 0,$$

$$\langle \psi | \psi \rangle = 0 \quad \iff \quad \psi \equiv 0$$

$$\langle \psi | A \phi \rangle = \int d^3x \psi^*(\mathbf{x}) A \phi(\mathbf{x})$$

g) A^+ heißt der zu A adjungierte Operator, wenn für alle $\phi, \psi \in L^2$ gilt:

$$\langle A^+ \psi | \phi \rangle = \langle \psi | A \phi \rangle \quad \forall \psi, \phi$$

$$\implies \langle \psi | AB \phi \rangle = \langle A^+ \psi | B \phi \rangle = \langle B^+ A^+ \psi | \phi \rangle = \langle (AB)^+ \psi | \phi \rangle$$

Ein Operator heißt **hermitesch** (bzw. **selbstadjungiert**), wenn gilt: $A^+ = A$.

h) **Nützliche Identitäten für Operatoren:**

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$[A, B]^+ = (AB - BA)^+ = (AB)^+ - (BA)^+ = B^+A^+ - A^+B^+ = [B^+, A^+]$$

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2} [A, [A, B]] + \dots \quad \text{Baker - Hausdorff - Identität} \quad \text{mit}$$

$$e^A = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} A^n$$

2.5. Korrespondenzprinzip der QM

Korrespondenzprinzip:

- (i) Jeder physikalischen Größe wird in der QM ein Operator zugeordnet (Meßgrößen sogar hermitesche Operatoren: $A^+ = A$)
- (ii) Mit den Korrespondenzen $E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$ können die bekannten 'klassischen' Beziehungen (oftmals) auf die QM übertragen werden.

➤ Betrachten klassisches Teilchen in einem Potenzial:

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x}) = H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \quad \dots \text{Hamilton - Funktion}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right) \psi(\mathbf{x}, t) = H \psi(\mathbf{x}, t) \quad \dots \text{Hamiltonoperator}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H \psi(\mathbf{x}, t)$$

Zeitabhängige SG in einem äußeren Potenzial $V(\mathbf{x})$

➤ Mehrteilchensysteme:

$$E = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m_N} + V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \left\{ -i\hbar \nabla_1^2 - i\hbar \nabla_2^2 - \dots - i\hbar \nabla_N^2 + V(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \right\} \psi = \left(\sum_k \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m_k} + V \right) \psi$$

(zeitabhängige) Vielteilchen-SG für ein konservatives N -Teilchensystem

➤ Anmerkungen:

- Struktur der Gleichung bleibt weitgehend erhalten.
- Herausforderung: Komplexität der Gleichung; WF $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ hängt von $3N$ Koordinaten ab.

2.6. Postulate der QM

- (i) Der Zustand eines Systems wird durch die WF $\psi(\mathbf{x}, t) \in \mathcal{H}$ mit $\langle \psi | \psi \rangle = \|\psi\|^2 = 1$ beschrieben. $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x$ gibt die Wkt. an, das Teilchen zur Zeit t am Ort \mathbf{x} in einem Volumenelement d^3x zu finden.
- (ii) Die zeitliche Entwicklung eines Zustandes folgt – ohne WW mit einem klassischen System – der SG:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H \psi(\mathbf{x}, t) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x})$$

SG mit Hamiltonoperator

- (iii) Jeder physikalischen Meßgröße (Observable, dynamische Variable) kann ein hermitescher Operator A zugeordnet werden. Funktionen von Observablen werden entsprechend auch Funktionen von Operatoren zugeordnet.

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)

a)

Messgröesse

Operator

Impuls \mathbf{p}

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$$

Ort \mathbf{x}

$\hat{\mathbf{x}}$

Hamiltonfunktion in einem Potenzial

Hamiltonoperator

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

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})$$

b) Bei einer Messung der Observablen A wird **stets ein Eigenwert a_m des entsprechenden Operators \hat{A} gemessen.**

Gleichzeitig: geht die WF $\psi(\mathbf{x}, t_o) \longrightarrow \psi_m(\mathbf{x}, t_o)$ in die entsprechende EF über.

Reduktion bzw. Kollaps der WF

c) Der Erwartungswert (= Mittelwert) einer Observablen A im Zustand ψ berechnet sich mit: $\langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle$

(iv) Zusammengesetzte Quantensysteme (z.B. Vielteilchensysteme): $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_N$

Vielteilchensysteme, Spin- und innere FG, ... QM II, allgemein $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) \neq \psi(\mathbf{x}_1) \otimes \psi(\mathbf{x}_2) \otimes \dots$

Anmerkungen:

➤ Observablen (Meßgröße) \longleftrightarrow hermitescher Operator.

➤ **Sprechweise:** – Observable A meint oftmals auch den zugehörigen Operator

– Mittelwert eines Operators meint auch Skalarprodukt $\langle \psi | A \psi \rangle \equiv \langle \psi | A | \psi \rangle$ bzgl. eines gegebenen Zustandes $|\psi\rangle$.

➤ **Fourierdarstellung eines Zustandes:**

$$\psi(\mathbf{x}) = \sum_m c_m \psi_m(\mathbf{x}) = \sum_m \psi_m(\mathbf{x}) \langle \psi_m | \psi \rangle$$

➤ **Normierung:**

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 = \left\langle \sum_m c_m \psi_m(\mathbf{x}) \left| \sum_m c_m \psi_m(\mathbf{x}) \right. \right\rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_m |c_m|^2$$

➤ **Erwartungswert:**

$$\langle \psi | A \psi \rangle = \left\langle \sum_m c_m \psi_m \left| A \left(\sum_n c_n \psi_n \right) \right. \right\rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n \langle \psi_m | A \psi_n \rangle = \sum_{mn} c_m^* c_n a_n \underbrace{\langle \psi_m | \psi_n \rangle}_{\delta_{mn}} = \sum_m |c_m|^2 a_m$$

➤

$$|c_m|^2 = |\langle \psi_m | \psi \rangle|^2$$

Wkt., bei einer Messung den Wert a_m zu erhalten.

➤ **Eigenwerte:**

a_m ... mögliche Meßwerte

Entwicklungskoeffizienten:

$c_m = \langle \psi_m | \psi \rangle$... Wahrscheinlichkeitsamplituden

$|c_m|^2 = c_m^* c_m = \langle \psi_m | \psi \rangle \langle \psi | \psi_m \rangle$... Wkt.

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)

➤ **Eigenfunktionen zum Ortsoperator x :**

$$\hat{x} \psi_o(x) = x_o \psi_o(x) \quad \Longleftrightarrow \quad \hat{x} \delta(x - x_o) = x_o \delta(x - x_o)$$

$$\langle \psi_o | x \psi_o \rangle = \int dx \delta(x - x_o)^* x \delta(x - x_o) = x_o$$

$$c_o = \langle \psi_o | \psi \rangle = \int dx \delta(x - x_o)^* \psi(x) = \psi(x_o)$$

➤ Daraus folgt wieder, daß $|c_o|^2 dx = |\psi(x_o)|^2 dx$ die Wkt. bezeichnet, das Teilchen an der Position x_o im kleinen Intervall dx zu finden.

2.7. Einschub: Eigenwertgleichungen

$$A \psi = a \psi$$

Für alle hermiteschen Operatoren gilt: $A^+ = A$

i) Alle Eigenwerte hermitescher Operatoren sind stets reell:

$$\langle \psi_m | A \psi_m \rangle = \langle \psi_m | a_m \psi_m \rangle = a_m \langle \psi_m | \psi_m \rangle$$

$$\langle A \psi_m | \psi_m \rangle = \langle a_m \psi_m | \psi_m \rangle = a_m^* \langle \psi_m | \psi_m \rangle$$

$$\underbrace{\langle \psi_m | A \psi_m \rangle - \langle A \psi_m | \psi_m \rangle}_{\text{hermitesch}} = 0 = \underbrace{(a_m - a_m^*)}_{=0} \underbrace{\langle \psi_m | \psi_m \rangle}_{>0}$$

Da allen physikalischen Meßgrößen hermitesche Operatoren zugeordnet werden; sind damit auch alle Meßwerte reell.

Beispiele: $H, \mathbf{p}, \mathbf{x}$... sind hermitesch.

ii) Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind stets zueinander orthogonal:

$$A \psi_m = a_m \psi_m, \quad A \psi_n = a_n \psi_n$$

$$\langle \psi_m | A \psi_n \rangle - \langle A \psi_m | \psi_n \rangle = \underbrace{(a_n - a_m)}_{\neq 0} \langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \langle \psi_m | \psi_n \rangle = 0 \quad \text{bzw.} \quad \psi_m \perp \psi_n$$

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)

Ferner können (o.B.) die EF hermitescher Operatoren zum gleichen EW (im Falle einer Entartung) **stets orthogonal** gewählt werden. Oder allgemeiner:

Alle EF hermitescher Operatoren sind zueinander orthogonal bzw. können so gewählt werden.

iii) Eigenfunktionen der hermiteschen Operatoren erfüllen eine Vollständigkeitsrelation:

$$\begin{aligned}\sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(x') &= \delta(x - x') \\ \implies \psi(x) &= \int dx' \delta(x - x') \psi(x') = \sum_n \int dx' \psi_n(x) \psi_n^*(x') \psi(x') \\ &= \sum_n \psi_n(x) c_n \quad \text{mit} \quad c_n = \langle \psi_n | \psi \rangle\end{aligned}$$

Fourierdarstellung eines Zustandes

2.8. Stationäre Lösungen der SG

➤ Oftmals ist der Hamiltonoperator zeitunabhängig: $H \neq H(t)$, d.h. eine Separation der Variablen ist möglich:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = T(t) \psi'(\mathbf{x}) \quad \longrightarrow \quad H \neq H(t) \quad \longrightarrow \quad \frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T(t)}{T(t)} = \frac{H \psi'(\mathbf{x})}{\psi'(\mathbf{x})} = E \quad \dots \text{Separationsvariable}$$

i) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T(t) = E T(t)$ \rightsquigarrow Lösung: $T(t) = e^{-i/\hbar Et}$

ii) $H \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x})$... zeitunabhängige bzw. stationäre SG

Anmerkungen:

- Gilt für jedes beliebige, abgeschlossene qm. System
- Noch immer (sehr) kompliziert
- Gesamtlösungen: $\psi(\mathbf{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et} \psi(\mathbf{x})$ heißen **stationäre Zustände**, da die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{x})|^2$ selbst **zeitunabhängig** ist.
- Forderung der Normierbarkeit $\int d^3x |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 < \infty$ schränkt die möglichen Werte der Energie ein.

2.9. Zur Interpretation der EW physikalischer OperatorenWahrscheinlichkeitstheorie

i) n -tes Moment der Verteilung $w(x)$:

$$m_n = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^n w(x) =: \langle n \rangle$$

ii) **Charakteristische Funktion:** ... $\chi(\tau)$ ist die Fouriertransformierte von $w(x)$ und umgekehrt.

$$\chi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dx w(x) e^{-ix\tau} \quad \Longleftrightarrow \quad w(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi} \chi(\tau) e^{ix\tau}$$

2. Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung (SG)

Wir können ferner schreiben:

$$\chi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dx w(x) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} x^n \tau^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \tau^n m_n$$

d.h. Kenntnis aller Momente $\{m_n\} \rightarrow \chi(\tau) \rightarrow w(x)$ liefert Wktsverteilung.

a) Anwendung auf ein physikalisches System, das sich im (Eigen-) Zustand ψ_m eines Operators A befindet:

$$\left. \begin{aligned} \langle A^n \rangle &= \langle \psi_m | A^n \psi_m \rangle = (a_m)^n \\ \chi(\tau) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \tau^n (a_m)^n = e^{-i\tau a_m} \end{aligned} \right\} w(a) = \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{ia\tau} e^{-ia_m\tau} = \int \frac{d\tau}{2\pi} e^{i\tau(a-a_m)} = \delta(a - a_m)$$

... ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung, dass eine Messung der Observablen A einen Wert a liefert;

$w(a) da$... Wkt. für $[a, a + da]$ Oder in anderen Worten: Es wird gerade der Wert a_m gemessen.

b) System befindet sich im allgemeinen Zustand $\psi = \sum_m c_m \psi_m$:

$$\langle A^n \rangle = \left\langle \sum_m c_m \psi_m \left| A^n \left(\sum_p c_p \psi_p \right) \right. \right\rangle = \sum_{mp} c_m^* c_p \langle \psi_m | A^n \psi_p \rangle = \sum_{mp} c_m^* c_p (a_p)^n \delta_{mp} = \sum_m |c_m|^2 (a_m)^n$$

$$\chi(\tau) = \sum_{mn} \frac{(-i)^n}{n!} \tau^n (a_m)^n |c_m|^2 = \sum_m |c_m|^2 e^{-ia_m\tau}$$

$$w(a) = \sum_m |c_m|^2 \delta(a - a_m)$$

d.h. es wird stets einer der EW von A gemessen, wobei die zugehörigen Wkt. $|c_m|^2$ ist.

Wahrscheinlichkeitsverteilung der erhaltenen Meßwerte ist konsistent mit der 'klassischen Wahrscheinlichkeitstheorie' von Zufallsgrößen, wenn die Erwartungswerte $\langle A \rangle$, $\langle A^2 \rangle$, ..., $\langle A^n \rangle$ als die Momente der Verteilung interpretiert werden.

c) In welchem Zustand ist das System nach der Messung ? Ideale Messung: Wellenfunktion ist nach der Messung bekannt und wird nicht in unkontrollierter Weise verändert. Nach einer idealen Messung befindet sich das System in einer EF des zugehörigen Operators.

d) Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) + \int da c(a) \psi_a(x) = \sum \int c_n \psi_n(x)$$

Es können auch hierfür Momente $\langle A^n \rangle$, $\chi(\tau)$... ausgerechnet werden

$$w(a) = \sum_n |c_n|^2 \delta(a - a_n) + |c(a)|^2$$

2.10. Aufgaben

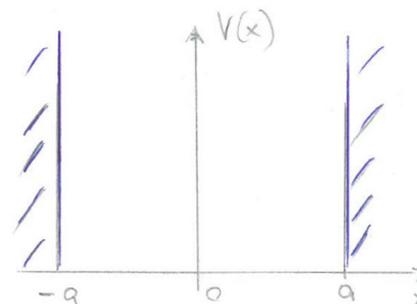
Siehe Übungen.

3. Eindimensionale Probleme

3.1. Unendlicher Potenzialtopf

➤ Potenzial:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & -a \leq x \leq a \\ \infty & |x| > a \end{cases}$$



➤ **Gesucht:** Lösung der **zeitunabhängigen, stationären SG**; d.h. die Wkt., das Teilchen am Ort x in $[x, x + dx]$ zu finden.

➤ **SG:**

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

➤ **(Fundamental-) Lösungen für $\psi(x)$:** $-a \leq x \leq a$; $V = 0$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + E \right) \psi = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \psi(x) \propto \sin kx, \cos kx$$

i) $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$, $A, B \dots$ Konstanten; $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ (Beweis!)

3. Eindimensionale Probleme

ii) $|x| > a$, $V(x) = \infty$ außerhalb, d.h. SG kann nur für $\psi(x) = 0$ erfüllt werden.

➤ Randbedingungen und Forderungen an $\psi(x)$:

- Stetige Funktion des Ortes (und der Zeit)
- $\int_{-\infty}^{\infty} dx |\psi(x)|^2 < \infty$ Normierbarkeit!
- $\psi' = \frac{d\psi}{dx}$ muß ebenfalls stetig sein, außer bei unendlichen Sprüngen.

➤ Stetigkeit von $\psi(x)$:

$$\left. \begin{array}{l} x = a : \quad A \cos ka + B \sin ka = 0 \\ x = -a : \quad A \cos ka - B \sin ka = 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} B = 0 : \quad \cos ka = 0 \longleftrightarrow k = \frac{n\pi}{2a}, \quad n = 1, 3, 5, \dots \\ A = 0 : \quad \sin ka = 0 \longleftrightarrow k = \frac{n\pi}{2a}, \quad n = 2, 4, 6, \dots \end{array}$$

$$k^2 = \frac{n^2 \pi^2}{4 a^2} = \frac{2m E}{\hbar^2} \quad \rightsquigarrow \quad E = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{8 a^2 m}$$

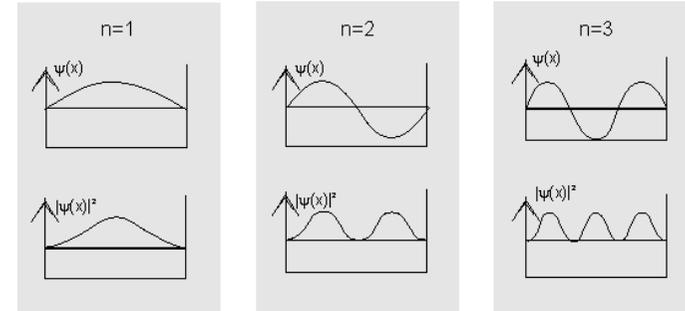
Erlaubte Energien treten diskretisiert auf.

$$n = 1, 3, 5 \dots \quad A^2 \int_{-a}^a dx \cos^2 \frac{n\pi}{2a} x = A^2 a = 1 \quad \rightsquigarrow \quad A = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

$$n = 2, 4, 6 \dots \quad B^2 \int_{-a}^a dx \sin^2 \frac{n\pi}{2a} x = B^2 a = 1 \quad \rightsquigarrow \quad B = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

➤ Stationäre Lösungen:

$$\psi_n = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{2a} x\right) & n = 1, 3, 5 & -a \leq x \leq a \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{2a} x\right) & n = 2, 4, 6 & -a \leq x \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Beobachtungen:

➤ Energien treten diskretisiert auf;

➤ WF $\psi(x)$ ist entweder

- symmetrisch: $\psi_n(x) = +\psi_n(-x)$ $n = \text{ungerade}$
- antisymmetrisch: $\psi_n(x) = -\psi_n(-x)$ $n = \text{gerade};$

dies gilt allgemein, wenn Potenzial $V(x) = V(-x)$ symmetrisch ist.➤ Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi_n(x)|^2$ hat **Bäuche** und **Knoten**.➤ $\psi_1(x)$ (bzw. kleinstes n) heißt **Grundzustand**; Grundzustands-WF besitzen keine Knoten.**Beispiel (Zwei Abschätzungen):**i) **Stark vereinfachtes Atommodell:** $m_e \approx 10^{-30} \text{ kg}, a \approx 10^{-10} \text{ m} \rightsquigarrow$

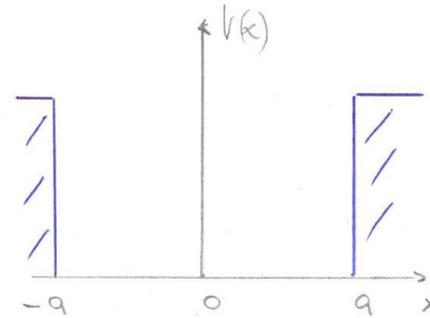
$$E_n \approx 1.5 \cdot 10^{-18} n^2 \text{ Ws}, \quad E_2 - E_1 \approx 4.5 \cdot 10^{-18} \text{ Ws} \approx 30eV$$

ii) **Staubkorn:** $m_e \approx 10^{-10} \text{ kg}, a \approx 10^{-6} \text{ m} = 1 \mu\text{m} \rightsquigarrow E_n \approx 1.4 \cdot 10^{-46} n^2 \text{ Ws}$

3.2. Endlicher Potenzialtopf

➤ Potenzial:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & -a \leq x \leq a \\ V_0 & |x| > a \end{cases}$$



➤ Gesucht: Lösung ... wie zuvor.

(i) $-x \leq x \leq a, V = 0 \rightsquigarrow$ Lösungen siehe vorn; $\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx, \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

(ii) $|x| > a, V = V_0$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - (V_0 - E) \psi(x) = 0 \rightsquigarrow \psi(x) = C e^{\kappa x} + D e^{-\kappa x}, \quad C, D \dots \text{Konstanten}$$

$$\left. \begin{array}{l} C = 0 \quad x > a \\ D = 0 \quad x < -a \end{array} \right\} \text{sonst nicht normierbar} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

➤ Randbedingungen: $\psi(x)$ und $\frac{d\psi(x)}{dx}$ stetig!

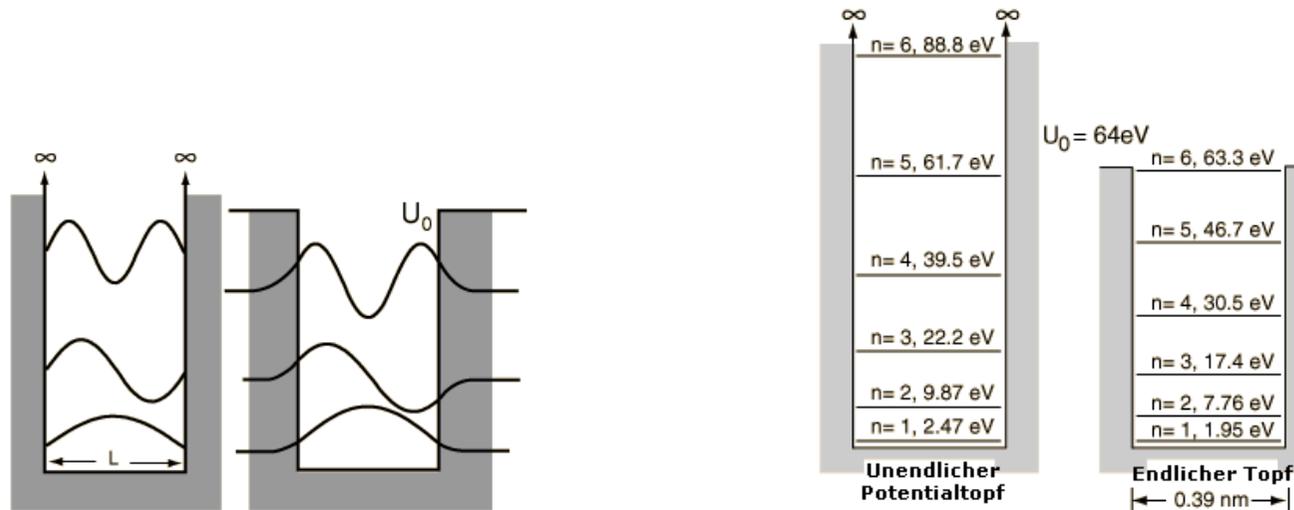
$$\left. \begin{array}{l} a : \quad A \cos ka + B \sin ka = D e^{-\kappa a} \\ \quad \quad -k A \sin ka + k B \cos ka = -\kappa D e^{-\kappa a} \\ -a : \quad A \cos ka - B \sin ka = C e^{-\kappa a} \\ \quad \quad k A \sin ka + k B \cos ka = \kappa C e^{-\kappa a} \end{array} \right\} \begin{array}{l} k \tan ka = \kappa \quad \text{fuer} \quad C = D \quad \text{und} \quad B = 0 \\ k \cot ka = -\kappa \quad \text{fuer} \quad C = -D \quad \text{und} \quad A = 0 \end{array}$$

➤ Gemeinsam mit

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

sind damit die Energieeigenwerte (Energieniveaus) und die zugehörigen WF eindeutig festgelegt; siehe Bilder ...
übernommen aus <http://hydrogen.physik.uni-wuppertal.de/hyperphysics/>

➤ Lösungen ... siehe Lehrbücher.



3.3. Potenzialstufe

➤ **Anschlußbedingungen:**

$$\begin{aligned} \psi_{\text{I}}(a) &= \psi_{\text{II}}(a) \\ \psi'_{\text{I}}(a) &= \psi'_{\text{II}}(a) \end{aligned} \quad \longleftrightarrow \quad \begin{aligned} \frac{\psi'_{\text{I}}(a)}{\psi_{\text{I}}(a)} &= \frac{\psi'_{\text{II}}(a)}{\psi_{\text{II}}(a)} \end{aligned}$$

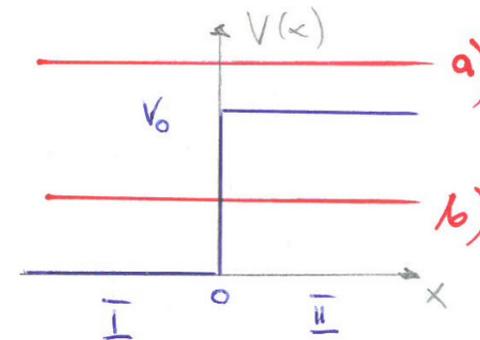
Stetigkeit der logarithmischen Ableitung

➤ Diese Argumente sind allerdings ungültig, wenn das Potenzial selbst δ -förmig ist

Ebene Potenzialstufe:

➤ **Potenzial:**

$$V(x) = V_o \Theta(x) = \begin{cases} 0 & x < a \\ V_o & x > 0 \end{cases}$$



➤ **SG in beiden Bereichen:**

$$\text{I)} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{2m E}{\hbar^2} \psi$$

$$\text{II)} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{2m (E - V_o)}{\hbar^2} \psi$$

3.3.a. Teilchenenergie oberhalb der Potenzialstufe

➤ SG:

$$\begin{aligned} \text{I)} \quad & \psi'' + k^2 \psi = 0, & k &= \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \\ \text{II)} \quad & \psi'' + q^2 \psi = 0, & q &= \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}} \end{aligned}$$

➤ Zwei Schwingungsgleichungen mit den Fundamentallösungen:

$$e^{iKx}, e^{-iKx}, \quad K = \begin{cases} k & x < 0 \\ q & x > 0 \end{cases}$$

➤ Einfallendes Teilchen von 'links' mit normierter Amplitude e^{ikx}

$$\psi_{\text{I}} = e^{ikx} + R e^{-ikx} \quad \dots \text{ Reflexion}$$

$$\psi_{\text{II}} = T e^{iqx} \quad \dots \text{ Transmission}$$

$$\psi(x) = \Theta(-x) \psi_{\text{I}} + \Theta(x) \psi_{\text{II}}$$

3. Eindimensionale Probleme

R und T folgen aus Anschlußbedingungen bei $x = 0$

$$\begin{aligned} 1 + R &= T & \iff & R = \frac{k - q}{k + q} \\ ik(1 - R) &= iqT & T &= \frac{2k}{k + q} \\ \psi(x) &= & \Theta(-x) e^{ikx} &+ \Theta(-x) \frac{k - q}{k + q} e^{-ikx} + \Theta(x) \frac{2k}{k + q} e^{iqx} \end{aligned}$$

➤ **Wahrscheinlichkeitsstromdichte:**

$$\begin{aligned} j(x, t) &= \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \psi' - \psi'^* \psi] \\ j_{\text{I}}(x) &= \frac{\hbar}{2mi} [(e^{-ikx} + R^* e^{ikx}) ik(e^{ikx} - R e^{-ikx}) - \text{c.c.}] = \frac{\hbar}{2mi} [ik(1 - |R|^2 - R e^{-2ikx} + R^* e^{2ikx}) - \text{c.c.}] \\ &= \frac{\hbar k}{m} (1 - |R|^2) \equiv j_{\text{einlaufend}} - j_{\text{reflektiert}} \\ j_{\text{II}}(x) &= \frac{\hbar q}{m} |T|^2 \equiv j_{\text{transmittiert}} \end{aligned}$$

➤ **Reflexions- und Transmissionskoeffizienten r und t :**

$$r = \frac{j_{\text{reflekt.}}}{j_{\text{ein}}} = |R|^2; \quad t = \frac{j_{\text{transm.}}}{j_{\text{ein}}} = \frac{q}{k} |T|^2$$

Anmerkungen:

- Teilchen wird mit Wahrscheinlichkeit r reflektiert; klassisch tritt keine Reflexion auf
 Reflexion ist ein Wellenphänomen, analog zur Lichtreflexion an Grenzflächen mit verschiedenen Brechungsindizes.

- Grenzfall: $E \gg V_0, \quad E \rightarrow \infty$

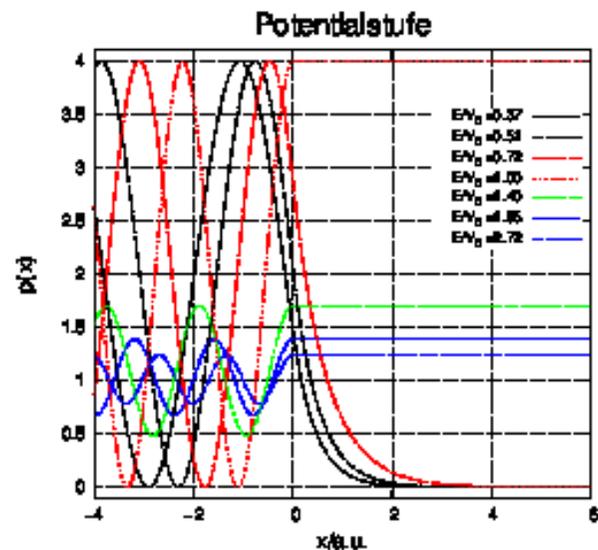
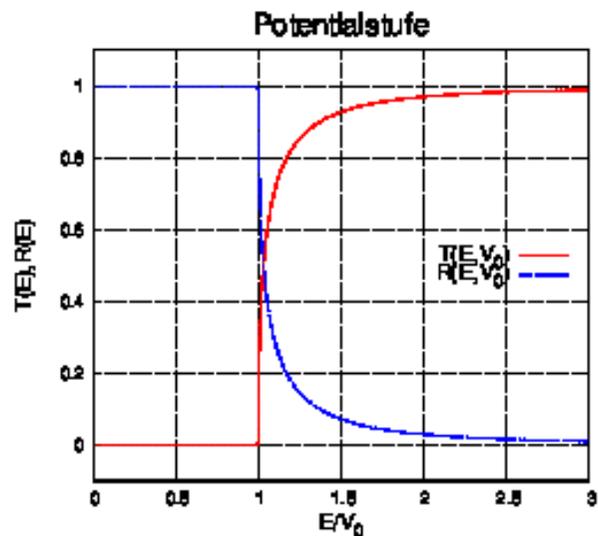
$$q \rightarrow k: \quad R \rightarrow 0, \quad T \rightarrow 1$$

Reflexion verschwindet asymptotisch.

- Erhaltung der Teilchenzahl:

$$j_I = \frac{\hbar k}{m} (1 - |R|^2) = \frac{\hbar k}{m} \frac{4k^2}{(k+q)^2} = \frac{\hbar q}{m} |T|^2 = j_{II} \quad \rightsquigarrow \quad j_{\text{ein}} = j_{\text{reflek}} + j_{\text{trans}}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\partial j}{\partial x} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad j = \text{const.}$$



Bilder: siehe <http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/ap-2012/>

3.3.b. Teilchenenergie kleiner als Potenzialstufe, $E < V_0$

... siehe Übungen.

Grenzfall: Unendlich hohe Schwelle, $V_0 \rightarrow \infty$... siehe Übungen.

$$\kappa \rightarrow \infty, \quad T = 0, \quad R = -1 \quad \Rightarrow \quad \psi_I(x) = e^{ikx} - e^{-ikx} \quad \Rightarrow \quad \psi_I(0) = 0$$

dies entspricht der allgemeinen RB einer unendlich hohen Schwelle: $\psi|_{\text{Schwelle}} = 0$

3.4. Quantenmechanisches Tunneln (Tunneleffekt)

Qualitative Diskussion

i) Lösungen für $E \ll V_1$; Oszillationen im erlaubten Bereich

ii) Lösungen für $V_1 < E < V_2$

- zentraler Bereich: sinusförmige Lösungen mit $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$
- klassisch verbotener Bereich: exponentielles Abklingen
- $|x| > b$: erneut sinusförmig, jedoch mit kleinerem $k' = \sqrt{2m(E - V_1)/\hbar^2}$

Tunnel-Effekt: Quantenmechanische Teilchen können **Potenzialbarrieren** durchtunneln.

Transmissionsamplituden und Tunnelwahrscheinlichkeiten

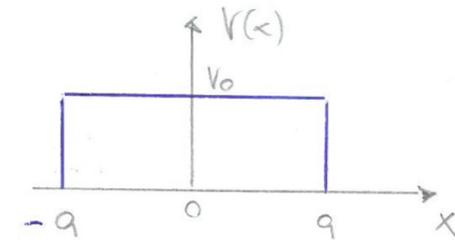
➤ Sei $T(E)$ die **Transmissionsamplitude** für das Durchdringen eines Potenzialberges, dann kennzeichnet

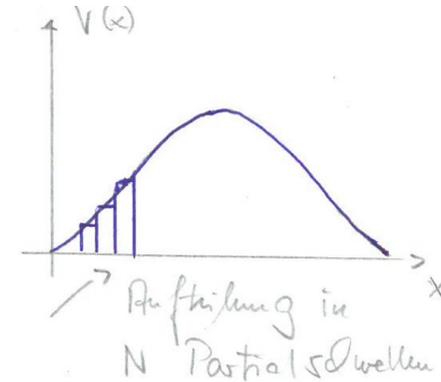
$|T(E)|^2$... **Tunnelwahrscheinlichkeit**

➤ **Tunnelwahrscheinlichkeit für Potenzialstufe**

$$|T(E)|^2 \simeq \exp \left\{ -4 \sqrt{2m(V_0 - E)} \frac{a}{\hbar} \right\}$$

➤ **Tunnelwahrscheinlichkeit für kontinuierliche Potenzialberge**





$$\begin{aligned}
 |T(E)|^2 &= \prod_{i=1}^N \exp \left\{ -\frac{2dx}{\hbar} \sqrt{2m(V(x_i) - E)} \right\} = \exp \left\{ -2 \sum_{i=1}^N \frac{dx}{\hbar} \sqrt{2m(V(x_i) - E)} \right\} \\
 &= \exp \left\{ -2 \int_a^b \frac{dx}{\hbar} \sqrt{2m(V(x) - E)} \right\} \quad \text{für } N \rightarrow \infty
 \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis kann auch mit der WKB-Methode gewonnen werden.

3.4.a. α -Zerfall instabiler Kerne

α -Teilchen: $2p \oplus 2n$

➤ Reichweite der Kernkraft: 10^{-14} m, Z_T ... Kernladung des Tochterkerns, $Z_\alpha = 2$

➤ Integration der Tunnelwahrscheinlichkeit

$$a = R, \quad b = \frac{Z_T Z_\alpha e^2}{E}$$

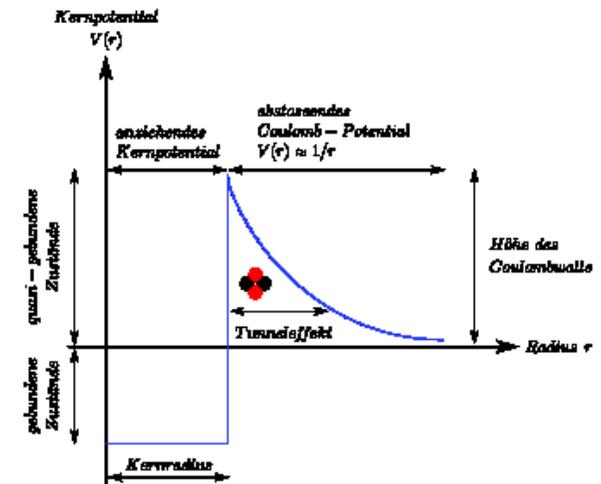


Bild von: <https://de.wikipedia.org/wiki/Alphastrahlung>

➤ Wir berechnen Integral:

$$2 \int_a^b \frac{dx}{\hbar} \sqrt{2m [V(x) - E]} = 2 \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \int_a^b dx \sqrt{\frac{b}{x} - 1} = 2b \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \left[\arccos \sqrt{\frac{R}{b}} - \left(\frac{R}{b} - \left(\frac{R}{b} \right)^2 \right)^{1/2} \right]$$

$$|T(E)|^2 \simeq \exp \left\{ -\pi \frac{\sqrt{2m} Z_\alpha e^2}{\hbar} \left(\frac{Z_T}{\sqrt{E}} - \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{Z_T R}{Z_\alpha e^2}} \right) \right\}$$

➤ Zerfallswahrscheinlichkeit pro Sekunde = $\frac{v_i}{2R} \cdot |T(E)|^2$

3. Eindimensionale Probleme

➤ Zerfallsgesetz:

$$dN = -N \cdot \frac{\text{Zerfallswkt.}}{\text{Sekunde}} dt = -\frac{N}{\tau} dt \quad \tau \dots \text{mittlere Lebensdauer} \quad N(t) = N_0 e^{-t/\tau}$$

$$\tau = \frac{2R}{v_i} |T(E)|^{-2}$$

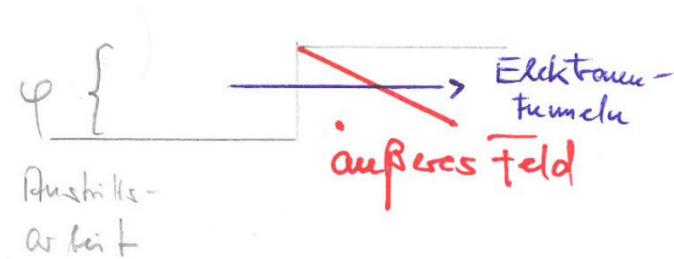
$$\text{➤ Halbwertszeit: } e^{-T_{1/2}/\tau} = \frac{1}{2} \quad \rightsquigarrow \quad T_{1/2} = \ln 2 \tau = 0.693 \tau$$

3.4.b. Fusion zweier Kerne

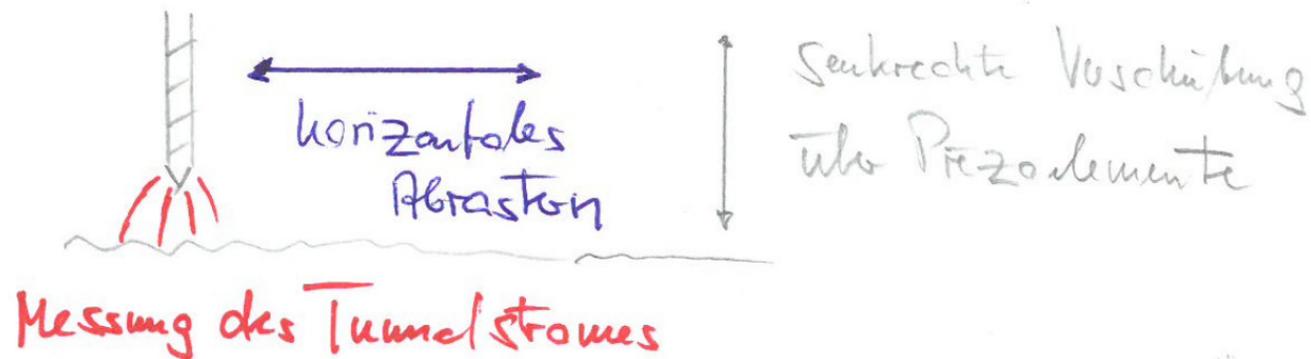
- Faktor $\exp \left\{ -\frac{\sqrt{2m}}{\hbar \sqrt{E}} \pi Z_1 Z_2 e^2 \right\} \dots$... bestimmt auch Fusionswahrscheinlichkeit.
- Für größere Z_i werden Wkt. sehr klein aufgrund der wachsenden Coulomb-Barrieren.
- Fusionsforschung konzentriert sich auf H, D, T und He.

3.4.c. Kalte Elektronenemission

- Beobachtung der kalten Elektronenemission ist eine Bestätigung des qm. Tunnelns.



- Raster-Tunnel-Mikroskop: ... Messung des Tunnelstromes



3.5. Einschub: Hermite-Polynome

- **Funktionen der mathematischen Physik:** Hermite-Polynome, Laguerre-Polynome, Legendre-Polynome, Bessel- und Hankel-Funktionen, Γ -Funktionen, ...
- **Erzeugende Dgl. der Hermite-Polynome $H_n(y)$:**

$$\left[\frac{d^2}{dy^2} - 2y \frac{d}{dy} + 2n \right] H(y) = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \left[\frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \right], \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

- Nachweis durch einsetzen:

$$H_n'' = \frac{d^2}{dy^2} H_n(y) = (-1)^n \frac{d^2}{dy^2} \left[e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2} \right] = (-1)^n e^{y^2} \left[(2 + 4y^2) \frac{d^n}{dy^n} + 4y \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} + \frac{d^{n+2}}{dy^{n+2}} \right] e^{-y^2}$$

$$-2y H_n' = -2y \frac{d}{dy} H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \left[-4y^2 \frac{d^n}{dy^n} - 2y \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} \right] e^{-y^2}$$

$$H_n'' - 2y H_n' + 2n H_n \stackrel{!}{=} 0 = (-1)^n e^{y^2} \underbrace{\left[\frac{d^{n+2}}{dy^{n+2}} + 2y \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} + (2n + 2) \frac{d^n}{dy^n} \right]}_{= 0, \text{ muss verschwinden } (*)} e^{-y^2}$$

Betrachten die Klammer für $n = 0$:

$$\frac{d}{dy} (-2y) e^{-y^2} - 4y e^{-y^2} + 2 e^{-y^2} = 0$$

$$\frac{d}{dy} \left[\frac{d^{n+2}}{dy^{n+2}} + 2y \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} + (2n+2) \frac{d^n}{dy^n} \right] e^{-y^2} = \left[\frac{d^{(n+1)+2}}{dy^{(n+1)+2}} + 2 \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} + 2y \frac{d^{(n+1)+1}}{dy^{(n+1)+1}} + (2n+2) \frac{d^{n+1}}{dy^{n+1}} \right] e^{-y^2}$$

d.h. die **Klammer (= *)** ist für $n = 0$ erfüllt und liefert für $\frac{\partial}{\partial y} [*]^{(n)} = [*]^{(n+1)}$, d.h. es ist für beliebiges n erfüllt.

➤ Explizite Darstellung der niedrigsten Hermite-Polynome

$$H_0(y) = 1 \qquad H_1(y) = 2y \qquad H_2(y) = 4y^2 - 2$$

$$H_3(y) = 8y^3 - 12y \qquad H_4(y) = 16y^4 - 48y^2 + 12$$

Alle Hermite-Polynome sind reell.

➤ Normierungsintegral und Orthogonalitätsrelation, Vollständigkeit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy [H_n(y)]^2 e^{-y^2} = \sqrt{\pi} 2^n n!, \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-y^2} H_m(y) H_n(y) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$$

➤ Nützliche Relationen:

$$H'_n = \frac{\partial H_n}{\partial y} = 2n H_{n-1}, \qquad y H_n = n H_{n-1} + \frac{H_{n+1}}{2}$$

➤ Allgemeine explizite Darstellung:

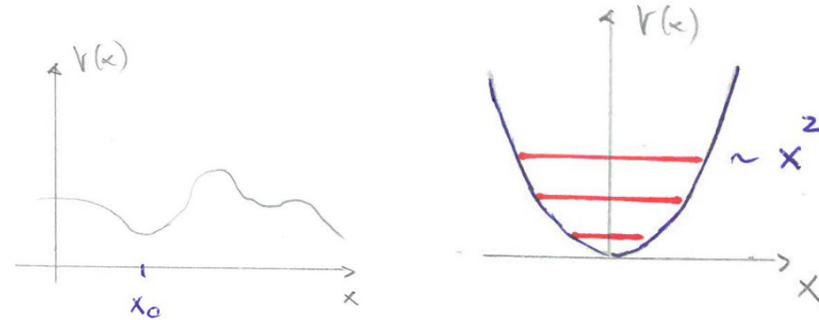
$$H_n(y) = \sum_{\nu=0}^{n_{\max}} \frac{(-1)^\nu n!}{\nu! (n-2\nu)!} (2y)^{n-2\nu}, \qquad n_{\max} \leq \frac{n}{2}, \text{ integer}$$

3.6. Harmonischer Oszillator

➤ Allgemeine Potenzialfunktion $V(x)$

$$V(x) = V(x_0) + \left. \frac{dV}{dx} \right|_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V}{dx^2} \right|_{x_0} (x - x_0)^2 + \approx \text{const.} + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V}{dx^2} \right|_{x_0} (x - x_0)^2 +$$

$$V(x) = \frac{a}{2} x^2 = \frac{m}{2} \omega^2 x^2, \quad \omega = \sqrt{\frac{a}{m}}$$



➤ Stationäre SG:

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

Bedeutung des harmonischen Potentials

➤ **Gesucht:** Erlaubte Energieniveaus E und stationäre Zustände $\psi(x)$.

➤ **Vereinfachung durch Substitution der Variablen:** ... liefert vereinfachte SG für $u(y) = \psi(x(y))$

$$\alpha = \frac{2E}{\hbar\omega}; \quad y = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x = \frac{x}{b}, \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}$$

$$\left[\frac{d^2}{dy^2} + (\alpha - y^2) \right] u(y) = 0$$

Untersuchen zunächst Verhalten für $y \rightarrow \pm\infty$, $y^2 \gg \alpha$

$$u''(y) \approx y u(y) \quad \Longleftrightarrow \quad u(y) \sim e^{\pm y^2/2} \quad (y \rightarrow \pm\infty)$$

Für normierbare Lösungen ist nur $e^{-y^2/2}$ geeignet.

➤ **Ansatz:** ... Dgl. für $v(y)$

$$\begin{aligned} u(y) = v(y) e^{-y^2/2} &\quad \Longleftrightarrow \quad [v''(y) - 2y v'(y) - v + y^2 v + \alpha v - y^2 v] e^{-y^2/2} = 0 \\ &\quad \Longleftrightarrow \quad \left[\frac{d^2}{dy^2} - 2y \frac{d}{dy} + (\alpha - 1) \right] v(y) = 0 \end{aligned}$$

➤ **Lösungen zu dieser Gleichung:**

- Potenzreihenansatz: $v = \sum_{m=0}^{\infty} a_m y^m$
- Scharfes Hinsehen: $\left[\frac{d^2}{dy^2} - 2y \frac{d}{dy} + 2n \right] H_n(y) = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \alpha = 2n + 1 = \frac{2E}{\hbar\omega}$
- **Energiewerte des Oszillators:** $E = \frac{\hbar\omega}{2} (2n + 1) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$

➤ **EF folgen aus Rücksubstitution und Normierung:**

$$\begin{aligned} \psi_n(x) = u(y(x)) = e^{-y^2/2} H_n(y(x)) &\quad \Longleftrightarrow \quad \psi_n(x) = \frac{c_n}{\sqrt{b}} H_n\left(\frac{x}{b}\right) e^{-\frac{x^2}{2b^2}}, \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \\ \int dx |\psi_n(x)|^2 = 1 &\end{aligned}$$

3. Eindimensionale Probleme

➤ Normierte Lösungen der tiefliegenden Zustände:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$$

$$\psi_1(x) = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/4} \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{3/4} x \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$$

$$\psi_2(x) = \left(\frac{m\omega}{4\pi\hbar}\right)^{1/4} \left[2\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)x^2 - 1\right] \exp\left(-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}\right)$$

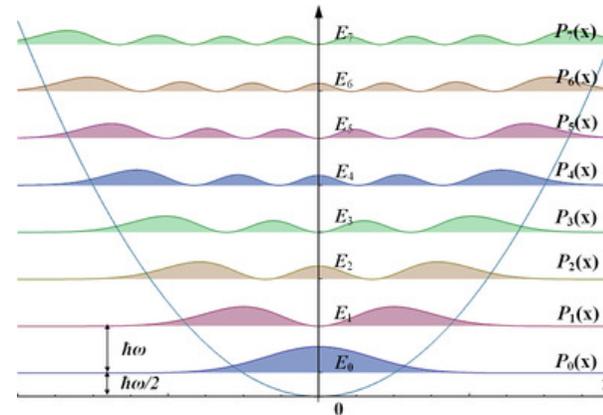
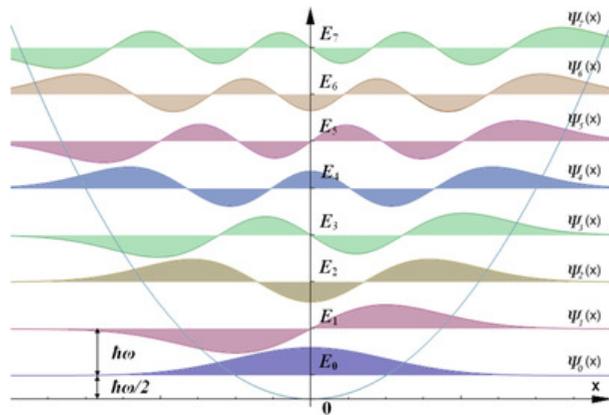


Bild von: ... <https://de.wikipedia.org/wiki>

Anmerkungen:

i) QM liefert (erneut) diskrete, äquidistante Energieniveaus mit Energieabstand $\hbar\omega$

ii) Grundzustandsenergie: $\frac{1}{2} \hbar\omega$ Nullpunktsenergie

iii) **Beispiel:** Zweiatomige Moleküle

- Schwingungsspektren bei Schwingungen um die Gleichgewichtslage
- emittierte und absorbierte Photonen haben eine Energie, die ein Vielfaches von $\hbar\omega$ ist.

iv) **Klassischer Grenzfall:**

$$\left. \begin{array}{l} m = 10^{-10} \text{ kg} \\ \omega = 10^6 \text{ Hz} \end{array} \right\} \Delta E = \hbar \omega \sim 10^{-34} \text{ Ws}^2 \cdot 10^6 / \text{s} = 10^{-28} \text{ Ws} = 10^{-5} \text{ K}$$

3.7. Parität eindimensionaler Lösungen

➤ **Paritätsoperator** P ist definiert durch: $P \psi(x) = \psi(-x)$

EW und EF:

$$P \psi(x) = \lambda \psi(x) \quad \Longrightarrow \quad \begin{array}{ll} \lambda = 1 : & \psi(-x) = \psi(x) \quad \text{gerade} \\ \lambda = -1 : & \psi(-x) = -\psi(x) \quad \text{ungerade} \end{array}$$

➤ Für symmetrische Potenzial $V(x) = V(-x)$ gilt:

$$P V(x) = V(x)$$

$$P H \phi(x) = H(-x) \phi(-x) = H(x) (\phi(-x)) = H P \phi(x) \quad \forall \phi(x)$$

$$[H, P] = 0$$

Für symmetrische Potenziale vertauschen H und P

3. Eindimensionale Probleme

➤ Zeitunabhängige Lösungen der SG:

$$\left. \begin{array}{l} H \psi(x) = E \psi(x) \\ P \quad H \psi(-x) = E \psi(-x) \end{array} \right\} \rightsquigarrow \psi(x) \text{ und } \psi(-x) \dots \text{ sind Lsg. zum gleichen EW}$$
$$\psi_{g,u}(x) = \psi(x) \pm \psi(-x)$$

➤ Für symmetrische Potentiale können wir allgemein stets ein Basissystem stationärer Zustände wählen, das nur aus geraden und ungeraden Funktionen besteht.

Inbesondere, falls E nicht entartet: EF sind automatisch gerade oder ungerade.

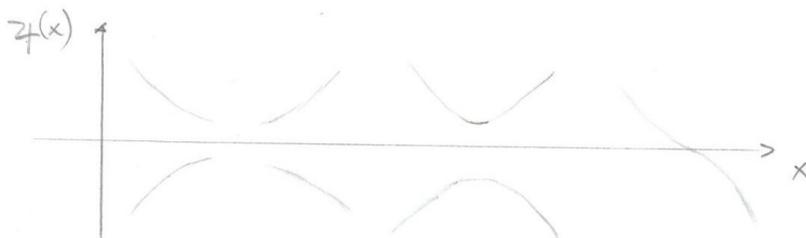
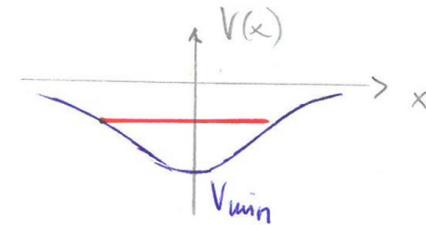
3.8. Diskussion der 1-dimensionalen SG

Qualitatives Verhalten:

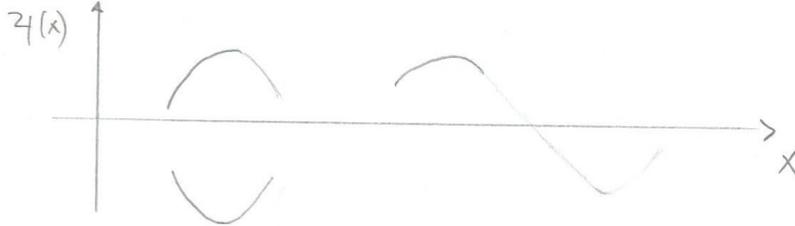
$$\text{SG: } \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi(x)$$

i) $V(x) - E > 0 \iff \psi''(x)$ und ψ haben gleiches Vorzeichen.

$\rightsquigarrow \psi$ ist **konvex** zur x -Achse bzw. von x -Achse weggekrümmt.



- ii) $V(x) - E < 0 \iff \psi''(x)$ und ψ haben verschiedenes Vorzeichen.
 $\rightsquigarrow \psi$ ist **konkav** zur x -Achse bzw. zur x -Achse hingekrümmt.



Für gegebenes Potenzial daher 3 Fälle:

- a) $E < V_{\min} \rightsquigarrow V(x) - E > 0$ überall, d.h. Lösungen müssen im Unendlichen divergieren.

\rightsquigarrow **keine normierbaren Lösungen.**

- b) $V_{\min} < E < 0$

- außerhalb WP: Lösungen von x -Achse weggekrümmt; $\sim e^{\pm \kappa x}$, $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V(x) - E)}{\hbar^2}}$
- innerhalb WB: Lösungen zur x -Achse hin gekrümmt; $\sim \cos qx$, $q = \sqrt{\frac{2m(E - V(x))}{\hbar^2}}$

Bestimmung gebundener Zustände: Lösungen mit korrektem Krümmungsverhalten finden, die an allen WP stetig in $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ sind und die normierbar bleiben.

- c) $E > 0$

$$\left. \begin{array}{l} \text{links : } \psi_{\text{I}} = e^{ikx} + R e^{-ikx} \\ \text{rechts : } \psi_{\text{II}} = e^{ikx} \end{array} \right\} \text{ ausserhalb des Potentials}$$

3. Eindimensionale Probleme

- Im Potenzialbereich ist die Lösung komplizierter, da wir allgemein eine **effektive Wellenzahl** $\tilde{k}(x) < k$ haben werden.
- Zwei Konstanten R und T erlauben dennoch, dass die Lösung von $\psi(x)$ und $\psi'(x)$ für $x = x_0$ stetig ineinander übergehen.
- Zustandsdichte ist allgemein jedoch verschieden gegenüber ebenen freien Wellen

$$n(k) = \frac{d\delta(k)}{dk} \quad \dots \text{Ableitung der Phasenverschiebung; siehe QM II}$$

3.9. Aufgaben

Siehe Übungen.

4. Unschärferelationen

Heisenbergsche Unschärferelation (von Ort und Impuls): Ort und Impuls eines qm. Objektes können gleichzeitig nicht beliebig genau gemessen werden.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Orts-Impuls-Unschärfe

4.1. Schwarzsche Ungleichung

➤ **Skalarprodukt:** $\langle \phi | \psi \rangle = \int d^3x \phi^*(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})$

➤ Dann gilt auch **Schwarzsche Ungleichung**

$$|\langle \phi | \psi \rangle|^2 \leq \langle \phi | \phi \rangle \langle \psi | \psi \rangle$$

4.2. Allgemeine Unschärferelation

➤ Erwartungswert der Observablen A : $\langle A \rangle = \langle \psi | A \psi \rangle = \langle A \psi | \psi \rangle$

➤ Operator zur mittleren Abweichung (Schwankungsquadrat): $(A - \langle A \rangle)^2 \equiv (A - \bar{A})^2$ hat Erwartungswert:

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle := (\Delta A)^2 = \int d^3x \psi^*(x) (A - \langle A \rangle)^2 \psi(x) = \langle \psi | (A - \bar{A})^2 \psi \rangle$$

➤ Falls A und B hermitesch, dann auch $(A - \bar{A})^2$ und $(B - \bar{B})^2$ hermitesche Operatoren.

Diskussion des Produktes:

i) $(\Delta A)^2 (\Delta B)^2$:

$$\begin{aligned} (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 &= \langle \psi | (A - \bar{A})^2 \psi \rangle \langle \psi | (B - \bar{B})^2 \psi \rangle = \langle (A - \bar{A}) \psi | (A - \bar{A}) \psi \rangle \langle (B - \bar{B}) \psi | (B - \bar{B}) \psi \rangle \\ &\geq |\langle (A - \bar{A}) \psi | (B - \bar{B}) \psi \rangle|^2 \end{aligned}$$

ii) $AB = \frac{1}{2}(AB + BA) + \frac{1}{2}(AB - BA) = \frac{1}{2}\{A, B\} + \frac{1}{2}[A, B]$:

$$B^+ A^+ = (AB)^+ = BA = \frac{1}{2}(BA + AB) + \frac{1}{2}(BA - AB) = \frac{1}{2}\{A, B\} - \frac{1}{2}[A, B]$$

Operatorprodukt zweier hermitescher Operatoren = hermitescher Operator (reelle EW) + antihermitescher Operator (imaginäre EW)

iii)

$$\begin{aligned}
|\langle (A - \bar{A}) \psi | (B - \bar{B}) \psi \rangle|^2 &= \frac{1}{4} |\langle \psi | [(A - \bar{A}), (B - \bar{B})] \psi \rangle|^2 + \frac{1}{4} \left| \underbrace{\langle \psi | \{(A - \bar{A}), (B - \bar{B})\} \psi \rangle}_{>0, \text{ reelle EW, hermitescher Operator}} \right|^2 \\
&\geq \frac{1}{4} \left| \underbrace{\langle \psi | [(A - \bar{A}), (B - \bar{B})] \psi \rangle}_{\text{imaginaere EW, antihermitescher Operator}} \right|^2
\end{aligned}$$

Kurz (i) und (ii) ergeben gemeinsam

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \psi | [A, B] \psi \rangle| = \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|$$

allgemeine Form der Heisenbergschen Unschärferelation

Alle Operatoren, die nicht miteinander vertauschen, können gleichzeitig nicht beliebig genau gemessen werden.

Beispiel ($A = x_i$ und $B = p_j = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_j}$): dann $\Delta x_i \Delta p_j \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}$

4.3. Energie-Zeit Unschärfe

➤ $\Delta E \Delta t \geq \hbar$... Energiedifferenz zu Zeiten, die um Δt auseinanderliegen; Δt ... Zeitdauer.

4. Unschärferelationen

- Energie-Zeit Unschärfe tritt oftmals als 'scheinbare' Verletzung der Energieerhaltung innerhalb eines kleinen Zeitintervalls auf.

Beispiel (Durchgangsdauer eines Wellenpaketes):

$$\text{Energieunschärfe : } \Delta E = \frac{p \Delta p}{m} \quad \text{aus } \frac{dE}{dp} = \frac{d}{dp} \left(\frac{p^2}{2m} \right)$$

$$\text{Zeitunschärfe : } \Delta t = \frac{\Delta x}{v_o} = \frac{m \Delta x}{p} \quad \Delta x \quad \dots \text{ Ausdehnung des Wellenpaketes}$$

$$\rightsquigarrow \Delta E \cdot \Delta t = \Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar$$

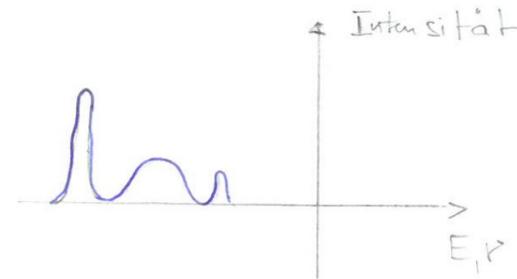
Unschärfe der dynamischen Variablen E ist mit einer für die Veränderung des Wellenpaketes charakteristischen Zeit verknüpft.

Beispiel (Dauer einer Energiemessung und Unschärfe): $\Delta t = \hbar / \Delta E$.

- Energiemessung mit Genauigkeit ΔE erfordert mindestens die Zeit $\Delta t = \hbar / \Delta E$.
- Je genauer die Energiemessung sein soll, umso länger dauert sie.

Beispiel (Lebensdauer und Energieunschärfe): Eine endliche Lebensdauer eines angeregten (Quanten-) Zustandes (z.B. angeregtes Atom, radioaktiver Kern) ist immer auch mit einer Energieunschärfe der emittierten Teilchen verknüpft (Photonen, α -Teilchen)

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\tau} \quad \dots \text{ Lebensdauer}$$



4.4. Gemeinsame Eigenfunktionen kommutierender Operatoren

➤ Betrachten Operator A mit EF $\psi_n(x)$, dann beliebige WF

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x), \quad c_n = \langle \psi_n | \psi \rangle \quad \dots \text{Fourierkoeffizienten}$$

Zwei zentrale Sätze zur Klassifizierung von Quantenzuständen:

a) **Gemeinsames System von EF:** Sind A und B zwei hermitesche Operatoren und der Kommutator $[A, B] = 0$, dann haben A und B ein gemeinsames System von EF.

➤ (Transformations-) Matrix $C = (c_{kj}) = C^+ = C^{T*}$ ist hermitesch und kann dadurch durch eine unitäre Transformation auf Diagonalform gebracht werden:

$$U^+ C U = C^{(D)} = \left(C_i^{(D)} \delta_{ik} \right) \quad \text{d.h. ... Linearkombinationen :}$$

$$\phi_i = \sum_k \psi_k U_{ki}^*$$

4. Unschärferelationen

sind EF zu A und B mit EW a und $C = \left(C_i^{(D)} \delta_{ik} \right)$.

- b) **Vertauschbarkeit der Operatoren:** Sei $\{\psi_n(x), n = 1, 2, \dots\}$ ein vollständiger Satz von EF zu den Operatoren A und B mit EW a_n, b_n , dann gilt umgekehrt auch $[A, B] = 0$.

$$[A, B] \psi_n = AB \psi_n - BA \psi_n = (a_n b_n - b_n a_n) \psi_n = 0$$

Folglich gilt auch für alle $\psi = \sum_n c_n \psi_n$

$$[A, B] \psi = 0 \quad \iff \quad [A, B] = 0$$

d.h. alle Observablen, deren zugeordnete Operatoren miteinander kommutieren, können gleichzeitig scharfe Meßwerte haben.

➤ **Beispiel:** x, y, z oder p_x, p_y, p_z aber nicht: $x, p_x; \dots$

➤ (Def.) Ein vollständiges System von EF zum Operator A heißt auch Basis von A .

- c) **Vollständiger Satz von Operatoren:** Eine Menge hermitescher Operatoren A, B, \dots heißt ein vollständiger Satz von Operatoren, wenn:

- alle Operatoren paarweise miteinander kommutieren und
- das gemeinsame System von EF nicht mehr (in allen EW) entartet ist.

Diese zugehörigen EF können dann anhand der EW a, b, \dots bzw. den zugeordneten Quantenzahlen klassifiziert werden: $\psi_{a,b,\dots}$

➤ Ist $A = f(B, C, \dots)$ eine Funktion der Operatoren B, C, \dots eines vollständigen Satzes, so hat A auch dieselbe Basis von EF.

d) Jeder Operator A , der mit einem vollständigen Satz von Operatoren paarweise vertauscht, ist eine Funktion dieser Operatoren.

$$\begin{aligned}
 A \psi_{b,c,\dots} &= a \psi_{b,c,\dots} \\
 A'(B', C', \dots) \psi_{b,c,\dots} &= a(b, c, \dots) \psi_{b,c,\dots} \quad \dots \text{ und fuer alle Linearkombinationen} \\
 \rightsquigarrow A &= A'(B, C, \dots)
 \end{aligned}$$

➤ Vergleiche mit Postulaten der QM:

➤ **Nichtkommutierende Operatoren:** ... dann Änderung bei jeder Messung.

Beispiel (Vollständige Sätze von Operatoren):

- 1-dim Potenziale: x oder p
- 1-dim, symmetrische Potenziale $V(x) = V(-x)$: x oder p oder H, P
- 3-dim Potenziale: $\mathbf{x} = (x, y, z)$ oder \mathbf{p}
- 3-dim, sphärisch-symmetrische Potenziale $V(r)$: $\mathbf{x} = (x, y, z)$ oder \mathbf{p} oder H, \mathbf{L}^2, L_z

4.5. Aufgaben

Siehe Übungen.

5. Drehimpulse in der QM

5.1. Vertauschungsrelationen; Drehungen im Raum

➤ Bahndrehimpuls: $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ kann mit den bekannten Korrespondenzen auch qm. interpretiert werden

$$\begin{aligned}\mathbf{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \mathbf{r} \times (-i\hbar \nabla) \\ &= -i\hbar \begin{pmatrix} y \partial_z - z \partial_y \\ z \partial_x - x \partial_z \\ x \partial_y - y \partial_x \end{pmatrix} = -i\hbar [\mathbf{e}_x (y \partial_z - z \partial_y) + \mathbf{e}_y (z \partial_x - x \partial_z) + \mathbf{e}_z (x \partial_y - y \partial_x)]\end{aligned}$$

$$L_i = \epsilon_{ijk} x_j p_k, \quad \text{Einsteinsche Summenkonvention}$$

➤ ϵ_{ijk} heißt vollständig antisymmetrischer Tensor 3. Stufe

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} 1 & \text{für alle geraden Permutationen von } 1, 2, 3 \\ -1 & \text{alle ungeraden Permutationen} \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

5.1.a. Vertauschungsrelationen

➤ Bahndrehimpulskomponenten: ... and allgemeiner

$$[L_x, L_y] = (-i\hbar)^2 [(y \partial_z - z \partial_y)(z \partial_x - x \partial_z) - (z \partial_x - x \partial_z)(y \partial_z - z \partial_y)] = (-i\hbar)^2 [y \partial_x - x \partial_y] = i\hbar L_z$$

$$\begin{aligned} [L_x, L_y] &= i\hbar L_z, & [L_i, L_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} L_k, \\ [L_y, L_z] &= i\hbar L_x, & [L_i, x_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} x_k, \\ [L_z, L_x] &= i\hbar L_y, & [L_i, p_j] &= i\hbar \epsilon_{ijk} p_k, \end{aligned}$$

➤ Der Drehimpulsoperator \mathbf{L} ist der Generator (Erzeugende) von Drehungen, da der

$$U_{\delta\varphi} = \exp\left\{\frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \mathbf{L}\right\} \approx 1 + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi \cdot \mathbf{L} \quad \rightsquigarrow \quad U^{-1} = U_{-\delta\varphi} = U^+$$

eine infinitesimale Drehung um $\delta\varphi$ erzeugt.

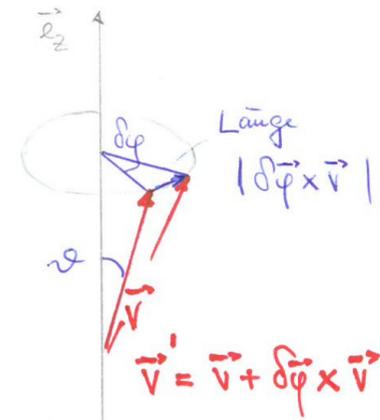
➤ Drehungen können in zweierlei Weise betrachtet werden:

aktiv: Ein Vektor bzw. Funktion ψ wird um einen Winkel $\delta\varphi$ gedreht.

passiv: Die neuen Koordinaten des Vektors entstehen durch eine Drehung des Koordinatensystems um $-\delta\varphi$

➤ Betrachten Drehung als passive Transformation, d.h. WF

$$\psi(\mathbf{r}) \text{ im System S} \quad \longrightarrow \quad \psi(\mathbf{r}') \text{ im System S'}$$



5.1.b. Operatoren im gedrehten System S'

$$A' = U A U^+ = \left(1 + \frac{i}{\hbar} \underbrace{\delta\boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{L}}_{\delta\phi_m L_m} \right) A \left(1 - \frac{i}{\hbar} \delta\boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{L} \right) = A + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi_m [L_m, A]$$

Operator A' hat im gedrehten System S' auf $\psi(\mathbf{r}')$ dieselbe Wirkung, wie A im System S auf $\psi(\mathbf{r})$.

5.1.c. Spezialfälle

i) A sei skalarer (drehinvarianter) Operator, d.h. $A' = A$ und somit: $[L_i, A] = 0$ für $i = 1, 2, 3$.

➤ **Beispiele:** Drehinvarianter Hamiltonoperator $H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(r)$, $\mathbf{p}^2, \mathbf{L}^2$

ii) \mathbf{v} ... sei Vektoroperator, dann Transformation bei Drehungen:

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \delta\boldsymbol{\varphi} \times \mathbf{v}, \quad v'_j = v_j + \epsilon_{jkm} \delta\varphi_k v_m = v_j + \frac{i}{\hbar} \delta\varphi_k [L_k, v_j]$$

$$[L_i, v_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} v_k$$

➤ **Beispiele:** $\mathbf{L}, \mathbf{x}, \mathbf{p}$

5.2. Eigenwerte des Drehimpulses

➤ Kein gemeinsames Basissystem zu L_x, L_y, L_z

➤ $[\mathbf{L}^2, L_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3$

... gemeinsames Basissystem für Quadrat des Drehimpulses \mathbf{L} und **eine** Komponente, gewöhnlich L_z .

➤ **Leiteroperatoren:** $L_{\pm} = L_x \pm i L_y$

$$L_{\pm}^{\dagger} = L_{\mp}, \quad [L_+, L_-] = 2\hbar L_z, \quad [L_z, L_{\pm}] = i\hbar L_y \pm \hbar L_x = \pm \hbar L_{\pm}$$

$$[\mathbf{L}^2, L_{\pm}] = 0, \quad L_+ L_- = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z$$

$$\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 = L_+ L_- - \hbar L_z + L_z^2 = L_- L_+ + \hbar L_z + L_z^2$$

➤ **Eigenwertspektrum von Drehimpulsen:**

$$\ell = 0, 1, 2, \dots \quad \text{oder} \quad \ell = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \quad m = \ell, \ell - 1, \dots, -\ell + 1, -\ell$$

Die Drehimpulseigenwerte ℓ sind stets ganz- oder halbzahlig und die m -EW liegen in ganzzahligen Schritten zwischen $-\ell, \dots, \ell$.

5.3. Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses

5.3.a. Bahndrehimpulsoperator in Kugelkoordinaten

➤ Kugelkoordinaten:

$$\mathbf{r} = r \mathbf{e}_r$$

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

$$\mathbf{L} = -i\hbar \mathbf{r} \times \nabla$$

$$L_x = -i\hbar \left(-\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \cos \varphi \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right),$$

$$L_y = -i\hbar \left(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial \vartheta} - \sin \varphi \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi},$$

$$L_\pm = \hbar e^{\pm i\varphi} \left(\pm \frac{\partial}{\partial \vartheta} + i \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

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

5.3.b. EW-Gleichungen

➤ EW-Gleichungen:

$$\mathbf{L}^2 \psi_{\ell m} = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell + 1) \psi_{\ell m}$$

$$L_z \psi_{\ell m} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{\ell m} = \hbar m \psi_{\ell m}$$

Gesucht: $\psi_{\ell m} = \psi_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$

➤ Verwenden **Separationsansatz**: $\psi(\vartheta, \varphi) = \Phi(\varphi) \Theta(\vartheta)$

$$\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}, \quad \text{Stetigkeit } \Phi(\varphi + 2\pi) = \Phi(\varphi), \quad \text{zyklische RB}$$

m, ℓ müssen ganzzahlig sein: $\ell = 0, 1, 2, \dots$ $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$

➤ Einsetzen von $\psi_{\ell m} = e^{im\varphi} \Theta(\vartheta)$ liefert Dgl.

$$\left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta} + \ell(\ell + 1) \right] \Theta(\vartheta) = 0$$

5.3.c. Lösungen der EW-Gleichungen

➤ Normierte Lösungen:

$$\psi_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^{\frac{(m+|m|)}{2}} P_{\ell|m|}(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \left[\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!} \right]^{1/2}$$

$P_{\ell m}(x)$ heißen assoziierte/zugeordnete Legendre-Funktionen

$$P_{\ell m}(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dx^m} P_{\ell}(x), \quad P_{\ell m}(\cos \vartheta) = \frac{(-1)^{\ell}}{2^{\ell} \ell!} \sin^m \vartheta \frac{d^{\ell+m} (\sin^{2\ell} \vartheta)}{d \cos^{\ell+m} \vartheta}, \quad m \geq 0$$

➤ Legendre-Polynome $P_{\ell}(x)$:

$$P_{\ell}(x) = \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{dx^{\ell}} (x^2 - 1)^{\ell} = \frac{(-1)^{\ell}}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell} \sin^{2\ell} \vartheta}{d \cos^{\ell} \vartheta}$$

➤ Rekursionsrelation der Legendre-Polynome:

➤ Orthogonalität der assoziierten Legendre-Polynome:

➤ Symmetrie der assoziierten Legendre-Polynome:

5.3.d. Erinnerung: Kugelflächenfunktionen

Siehe ED-Vorlesung.

➤ Die Kugelfunktionen $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ bilden ein vollständiges, orthonormales System von Eigenfunktionen der Operatoren \mathbf{L} und L_z .

5. Drehimpulse in der QM

➤ Zu jedem ℓ gibt es $(2\ell + 1)$ EF mit EW $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$.

➤ Die Drehimpulskomponenten L_x und L_y sind in den Zuständen $Y_{\ell m}$ **nicht-diagonal**, jedoch ist

$$\bar{L}_x = \langle Y_{\ell m} | L_x | Y_{\ell m} \rangle = 0 = \bar{L}_y; \quad (\Delta L_x)^2, (\Delta L_y)^2 > 0$$

➤ **Raumspiegelung (Inversion):** $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}, \quad \vartheta, \varphi \rightarrow \pi - \vartheta, \varphi + \pi$

$$P Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = Y_{\ell m}(\pi - \vartheta, \varphi + \pi) = e^{im\pi} (-1)^{\ell+|m|} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^\ell Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

$$Y_{\ell m} = \begin{cases} \text{gerade} & \ell \text{ gerade} \\ \text{ungerade} & \ell \text{ ungerade} \end{cases}$$

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


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


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


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


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


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


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


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


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


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


5.3.e. Physikalische Notationen:

Physikalische Bezeichnung der EF

➤ $\ell = 0$ s-Orbitale

➤ $\ell = 1$ p-Orbitale

➤ $\ell = 2$ d-Orbitale

➤ $\ell \geq 3$ f, g, h, i, j, ...-Orbitale

Polardiagramme der Kugelfunktionen:

➤ Häufige Darstellung als Polardiagramm $|Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2 = |\Theta(\vartheta)|^2$

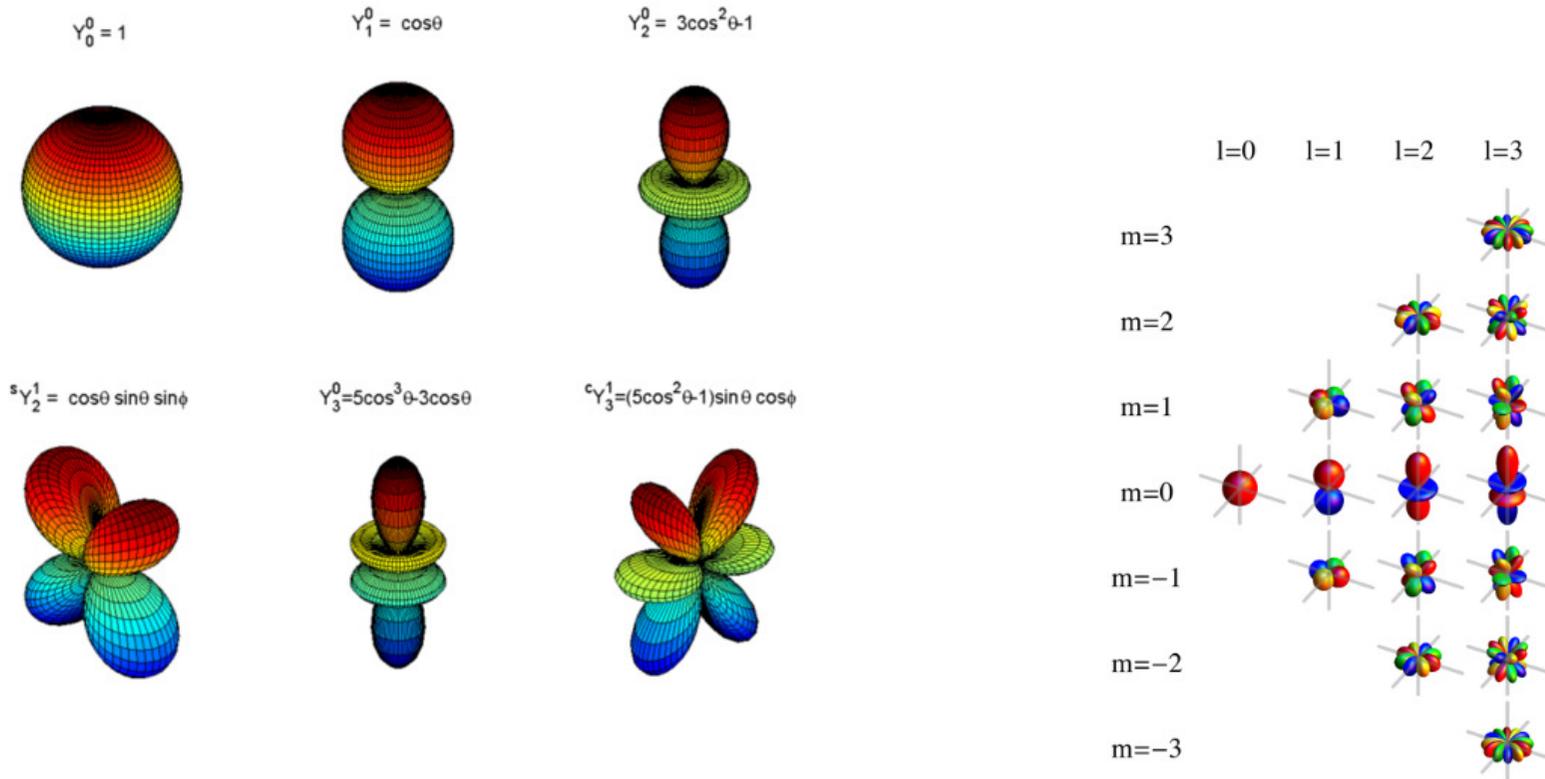
➤ Mitunter werden auch Linearkombinationen verwendet:

$$p_x = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi \quad p_x - \text{Orbital}$$

$$p_y = -\frac{1}{\sqrt{2}i}(Y_{11} + Y_{1,-1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi \quad p_y - \text{Orbital}$$

$$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta = Y_{10}$$

5. Drehimpulse in der QM



Bilder von: <http://mathworld.wolfram.com/SphericalHarmonic.html>; www.tau.ac.il; journals.plos.org/plosone

5.4. Aufgaben

Siehe Übungen.

6. Dreidimensionale SG; Zentralpotentiale

Zur Erinnerung:

SG:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = H \psi(\mathbf{x}, t) \quad \text{bzw. fuer} \quad H \neq H(t)$$

$$H \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}) \quad \text{stationaere SG}$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} \psi(\mathbf{x}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial z^2} + V(x, y, z) \right\} \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

Gesucht: Lösungen der stationären SG mit den RB

$$\left. \begin{array}{l} \psi(x, y, z) \\ \frac{\partial \psi}{\partial x}, \frac{\partial \psi}{\partial y}, \frac{\partial \psi}{\partial z}, \\ \psi(x, y, z) \text{ normierbar} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{seien stetige Funktionen} \\ \int d^3x |\psi(x, y, z)|^2 \text{ existiert} \end{array}$$

6.1. Separation in kartesischen Koordinaten

➤ Betrachten spezielles Potenzial: ... und Separationsansatz, falls Potenzial separierbar

$$V(\mathbf{x}) = V(x, y, z) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z), \quad \psi(\mathbf{x}) = X(x) Y(y) Z(z)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{x}) \right\} X Y Z = E X Y Z \quad | : X Y Z$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X(x)} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + V_1(x) \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y(y)} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + V_2(y) \right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Z(z)} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + V_3(z) \right] = E$$

➤ Separation liefert:

$$E_1 + E_2 + E_3 = E \quad \text{bzw.}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + V_1(x) X(x) = E_1 X(x),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + V_2(y) Y(y) = E_2 Y(y),$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + V_3(z) Z(z) = E_3 Z(z)$$

6.1.a. 3-dimensionaler (∞ -tiefer) Potentialtopf➤ **Potenzial:**

$$V(x, y, z) = \begin{cases} 0 & -a \leq x \leq a, \quad -b \leq y \leq b, \quad -c \leq z \leq c, \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$

$$X(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a}} \cos\left(\frac{n_1 \pi}{2a} x\right) & n_1 = 1, 3, 5, \dots \text{ ungerade} \\ \frac{1}{\sqrt{a}} \sin\left(\frac{n_1 \pi}{2a} x\right) & n_1 = 2, 4, 6, \dots \text{ gerade} \end{cases}$$

und analog für $Y(y)$ und $Z(z)$ mit den natürlichen Zahlen n_2 und n_3 .

➤ **Gesamtlösung:**

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8 m_e} \left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} + \frac{n_3^2}{c^2} \right)$$

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{abc}} \begin{cases} \cos \\ \sin \end{cases} \left(\frac{n_1 \pi}{2a} x \right) \begin{cases} \cos \\ \sin \end{cases} \left(\frac{n_2 \pi}{2b} y \right) \begin{cases} \cos \\ \sin \end{cases} \left(\frac{n_3 \pi}{2c} z \right)$$

$\cos(\dots)$... falls n_i ungerade; $\sin(\dots)$... falls n_i gerade

➤ **Beobachtungen:**

➤ **Grundzustand:** $n_1 = n_2 = n_3 = 1$, d.h. ψ_{111} hat Energie $E_{111} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8 m_e} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2} \right)$

6. Dreidimensionale SG; Zentralpotentiale

- **Entartung:** ... für symmetrische Potentiale, z.B. $a = b$: $E_{n_1 n_2 n_3} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8 m_e} \left(\frac{n_1 + n_2}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right)$, $E_{12 n_3} = E_{21 n_3}$.
- **Und umgekehrt:** Entartung der Energieniveaus ist häufig mit einer Symmetrie des Potentials verbunden.
- **Vorsicht jedoch !** $|\psi_{12 n_3}|^2 \neq |\psi_{21 n_3}|^2$
- **Nach Energiemessung:** $|\psi_{12 n_3}|^2 + |\psi_{21 n_3}|^2$... im Mittel aufgrund der Symmetrie des Potentials.

6.1.b. 3-dimensionaler harmonischer Oszillator

- **Potenzial:**

$$V(x, y, z) = \frac{a}{2} x^2 + \frac{b}{2} y^2 + \frac{c}{2} z^2 = \frac{m_e}{2} (\omega_1^2 x^2 + \omega_2^2 y^2 + \omega_3^2 z^2)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{m_e}{2} \omega_1^2 x^2 X(x) = E_1 X(x), \quad \omega_1 = \frac{a}{m}; \quad \dots$$

- **Gesamtlösung:**

$$E_{n_1 n_2 n_3} = \hbar \omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) + \hbar \omega_3 \left(n_3 + \frac{1}{2} \right)$$

$$\psi_{n_1 n_2 n_3}(x, y, z) = H_{n_1}(\tilde{x}) H_{n_2}(\tilde{y}) H_{n_3}(\tilde{z}) e^{-\frac{1}{2}(\tilde{x}^2 + \tilde{y}^2 + \tilde{z}^2)} \quad H_n \dots \text{Hermitesche Polynome}$$

$$\tilde{x} = \sqrt{\frac{m \omega_1}{\hbar}} x; \quad \tilde{y} = \sqrt{\frac{m \omega_2}{\hbar}} y; \quad \tilde{z} = \sqrt{\frac{m \omega_3}{\hbar}} z;$$

6.2. Separation der SG in Kugelkoordinaten

➤ Kugelsymmetrisches Potenzial, Zentralfelder: $V = V(r)$... (r, ϑ, φ) Kugelkoordinaten

➤ Laplace-Operator in Kugelkoordinaten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}^2} &= \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2} \end{aligned}$$

➤ SG in Kugelkoordinaten:

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

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2 r^2} \right] + V(r) \right\} \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\mathbf{L}^2}{2m r^2} + V(r) \right] \psi(r, \vartheta, \varphi) = E \psi$$

6. Dreidimensionale SG; Zentralpotentiale

➤ EF zu \mathbf{L}^2 sind die $Y_{\ell m}$'s, daher Separation

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \frac{P(r)}{r} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} + V(r) \right] R(r) = E R(r) \quad \text{bzw. mit} \quad R(r) = \frac{P(r)}{r}$$

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

radiale SG

Bemerkungen:

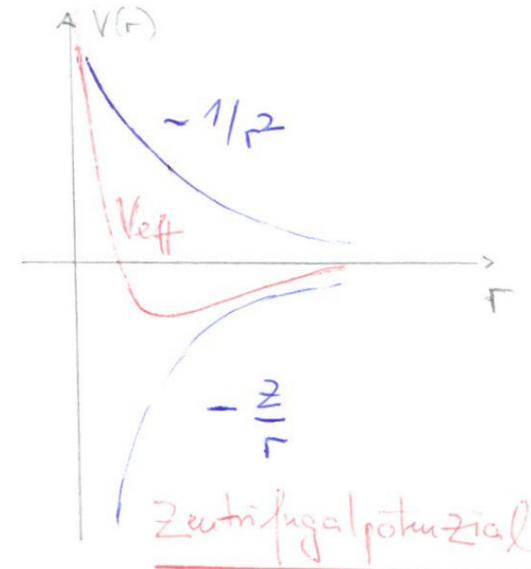
➤ H ist ein invarianter Skalar gegenüber Drehungen, daher: $[H, \mathbf{L}] = [H, \mathbf{L}^2] = [H, L_z] = 0$

H, \mathbf{L}^2, L_z besitzen ein gemeinsames System von EF bzw. sind gemeinsam diagonalisierbar.

➤ Analog zur 1-dim SG ... falls die Terme aufgefaßt werden als

$$\frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2m r^2} + V(r) = V_{\text{eff}} \quad \dots \text{effektives Potenzial}$$

(Zentrifugalpotenzial)



➤ Rand- und Normierungsbedingung für $P(r)$:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |P(r)| \leq \frac{a}{r^{(1/2+\epsilon)}} \quad \text{mit } \epsilon > 0$$

bzw. $P(r)$ muß für große r stärker als mit $1/\sqrt{r}$ abfallen.

$P(r \rightarrow 0) = 0$, denn sonst wäre $\Delta \psi = \nabla^2 \frac{P(r)}{r} |_{r=0} \approx \delta(\mathbf{r}) P(0)$ unendlich.

➤ $|P(r)|^2 dr$... Wkt., das Teilchen in einem gebundenen Zustand im Intervall $r \dots r + dr$ zu finden, denn

$$|P(r)|^2 dr = |R(r)|^2 r^2 dr \underbrace{\int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2}_{\text{Normierung der Kugelfunktionen}}, \quad \int_0^\infty dr |P(r)|^2 = 1$$

6.3. Das Wasserstoff-Atom (H-Atom)

➤ Zentralpotenzial zur Coulomb-Wechselwirkung: $V(r) = -\frac{Z e^2}{4\pi \epsilon_0 r}$

➤ Annahme: Elektron bewegt sich im Kraftfeld des im Koordinatenursprung festgehaltenen Kernes; gleiche Form der radialen SG gilt jedoch auch, wenn für die Elektronenmasse $m_e \rightarrow \mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N} \lesssim m_e$ verwendet wird.

6.3.a. Allgemeine Aussage über die Existenz von Bindungszuständen

Für $\ell = 0 \rightsquigarrow V_{\text{eff}} = V(r) \rightsquigarrow$ gerader Bindungszustand.

Existenz eines 1. angeregten Zustandes setzt Mindeststärke des Potentials voraus; Zentrifugalterm ist abstoßend ...

i) Grenzfall: $r \rightarrow 0$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m r^2} \right] P(r) = 0 \quad \text{gDgl. 2. Ordnung}$$

$$P(r) = A r^{\ell+1} + B r^{-\ell} \quad B \neq 0 \quad \text{unzulässig für } r \rightarrow 0$$

$$P(r \rightarrow 0) = r^{\ell+1} (a_0 + a_1 r + \dots)$$

ii) Grenzfall: $r \rightarrow \infty$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} P(r) = E P(r) \quad \text{Exponentialansatz}$$

$$P(r \rightarrow \infty) \sim e^{-\kappa r} \quad \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)}, \quad E < 0, \quad \text{gebunden}$$

$$e^{+\kappa r} \quad \text{nicht normierbar; unphysikalisch}$$

Variablensubstitution: $\rho = \kappa r = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(-E)} r$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} - \frac{V(\rho/\kappa)}{|E|} - 1 \right] P(\rho) = 0 \quad \text{mit :} \quad \frac{V}{|E|} = -\frac{\rho_o}{\rho}, \quad \rho_o = \frac{e^2 Z \kappa}{|E|} = \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \frac{Z e^2}{\hbar}$$

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{\rho_o}{\rho} - 1 \right] P(\rho) = 0 \quad \text{Ansatz :} \quad P(\rho) = \rho^{\ell+1} e^{-\rho} F(\rho)$$

(ebenfalls reduzierte) **radiale SG für Coulomb-Potenzial**

6.3.b. Radiale Schrödinger-Gleichung

Lösungen mit Hilfe eines Potenzreihenentwicklung:

➤ Einsetzen liefert Dgl. 2. Ordnung für $F(\rho)$... und Lösung mit Hilfe eines Potenzreihenansatzes:

$$\rho \frac{d^2 F(\rho)}{d\rho^2} + 2(\ell+1-\rho) \frac{dF}{d\rho} + (\rho_o - 2(\ell+1)) F = 0 \quad F(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} a_k [k(k-1)\rho^{k-1} + 2(\ell+1)k\rho^{k-1} - 2k\rho^k + (\rho_o - 2(\ell+1))\rho^k] = 0$$

$$[k(k+1) + 2(\ell+1)(k+1)] a_{k+1} + [-2k + (\rho_o - 2(\ell+1))] a_k = 0$$

6. Dreidimensionale SG; Zentralpotentiale

➤ **Rekursionrelation:**

$$a_{k+1} = \frac{2(k + \ell + 1) - \rho_o}{(k + 1)(k + 2\ell + 2)} \cdot a_k \quad \text{fuer } k \rightarrow \infty : \quad \frac{a_{k+1}}{a_k} \rightarrow \frac{2}{k}$$

➤ Vergleich mit Entwicklung der Exponentialreihe liefert ebenfalls:

$$e^{2\rho} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} (2\rho)^k \quad \Longrightarrow \quad \frac{a_{k+1}}{a_k} \xrightarrow{k \rightarrow \infty} \frac{2}{k} \quad \Longrightarrow \quad F(\rho) \xrightarrow{k \rightarrow \infty} e^{2\rho} \quad \dots \text{ nicht normierbar}$$

➤ muß für endliche k abbrechen; d.h.

$F(\rho)$ ist ein Polynom N -ten Grades.

$$\text{Abbruchbedingung: } a_{N+1} = a_{N+2} = \dots = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \rho_o = 2(N + \ell + 1), \quad N = 0, 1, 2, \dots$$

6.3.c. Eigenwerte und Energien

➤ **Hauptquantenzahl** $n = N + \ell + 1$: ... bzw. radiale QZ ... N

➤ Wir erhalten mit $\rho_o = \sqrt{\frac{2m}{|E|}} \frac{Ze^2}{\hbar} = 2n$

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{2\hbar^2 n^2} \quad n = 1, 2, \dots; \quad \ell = 0, 1, \dots, n-1;$$

➤ **Entartung der Eigenwerte** E_n

- Hauptquantenzahl: $n = 1, 2, \dots$
- Drehimpulsquantenzahl: $\ell = 0, 1, \dots, n-1$

- Magnetische QZ: $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = 2 \frac{n(n-1)}{2} + n = n^2$$

$$\left\{ \begin{array}{llll} n=1 & \ell=0 \text{ (s-Orbital)} & m=0 & E_1 \text{ 1-fach} \\ n=2 & \ell=0 \text{ (s)} & m=0 & \\ & \ell=1 \text{ (p)} & m=-1, 0, 1 & E_2 \text{ 4-fach} \\ n=3 & \ell=0 \text{ (s)} & m=0 & \\ & \ell=1 \text{ (p)} & m=-1, 0, 1 & \\ & \ell=2 \text{ (d)} & m=-2, -1, 0, 1, 2 & E_3 \text{ 9-fach} \end{array} \right.$$

n^2 -fache Entartung

- Bei zusätzlicher Berücksichtigung des Spins gibt es für jedes $\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi)$ zwei Elektronen bzw. $2n^2$ Elektronen für jedes n ; $2(2\ell + 1)$ für jede ... (Elektronen-) Schale ($n \ell$)

6.3.d. Wellenfunktionen

- Einsetzen von ρ_o in Rekursion und Rücksubstitution.
- Zusammenhang zu einer bekannten Dgl. der mathematischen Physik herstellen.

$$(2\rho) \frac{d^2 F}{d(2\rho)^2} + ((2\ell + 1) + 1 - (2\rho)) \frac{dF}{d(2\rho)} + ((n + \ell) - (2\ell + 1)) F = 0 \quad (A)$$

6. Dreidimensionale SG; Zentralpotentiale

- Mathematiker sagt: (erzeugende) Laguerresche Dgl. mit den bekannten zugeordneten Laguerre-Polynomen als Lösung:

$$x L_r''(x) + (1-x) L_r' + r L_r = 0 \quad \Longleftrightarrow$$

$$L_r^s(x) = \frac{d^s}{dx^s} L_r(x) = \frac{d^s}{dx^s} e^x \frac{d^r}{dx^r} e^{-x} x^r = \sum_{k=0}^{r-s} (-1)^{k+s} \frac{(r!)^2}{k! (k+s)! (r-k-s)!} x^k$$

- Diese Polynome erfüllen die Normierungsrelation ... und s-fache Differentiation der Laguerreschen Dgl.:

$$\int_0^\infty dx x^{s+1} e^{-x} [L_r^s(x)]^2 = \frac{(2r-s+1)(r!)^3}{(r-s)!}$$

$$x L_r^{s''}(x) + (s+1-x) L_r^{s'} + (r-s) L_r^s = 0 \quad (B)$$

- Vergleich von (A) und (B) liefert für $s = 2\ell + 1$, $r = n + \ell$:: $F(\rho) = A L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\rho)$, $\rho = \kappa r$

- Einsetzen und Rücksubstitution ergibt für die gebundenen stationären Zustände des Coulomb-Potenzials

$$\psi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi, t) = e^{-i E_n t / \hbar} R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$R_{nl} = \frac{P_{nl}(r)}{r} = - \left[\frac{(n-\ell-1)! (2\kappa)^3}{2n ((n+\ell)!)^3} \right]^{1/2} (2\kappa r)^\ell e^{-\kappa r} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(2\kappa r)$$

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} = \frac{mZ e^2}{\hbar^2 n} = \frac{Z}{n a} \quad a = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 0.529 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{Bohr - Radius}$$

➤ **Energieeigenwerte:** $mc^2 = 0.51098 \text{ MeV}$... Ruheenergie der Elektronen

$$E_n = -\frac{m Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{(Z e)^2}{2a n^2} = -\frac{mc^2}{2} \cdot \alpha^2 \cdot \frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ Hartree} = -\frac{Z^2}{n^2} \text{ Rydberg}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137.037} \quad \text{Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante}$$

➤ **Ionisationspotenzial für Wasserstoff (Z=1):** $E_1 = -13.6 \text{ eV} = -1 \text{ Ry}$ (Rydberg).

➤ Wellenfunktionen sind orthogonal:

$$\langle \psi_{n\ell m} | \psi_{n'\ell' m'} \rangle = \int d^3x \psi_{n\ell m}^* \psi_{n'\ell' m'} = \delta_{nn'} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

6.4. Diskussion zum Wasserstoff-Atom (H-Atom)

6.4.a. Anmerkungen

- (i) **Radialfunktionen** haben $N = n - \ell - 1$ positive Nullstellen (Knoten).
- (ii) $R_{n\ell}(r) = \frac{P_{n\ell}(r)}{r}$ hängt nicht von QZ m ab.
- (iii) $|\psi_{n\ell m}|^2 dV = |\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi; t)|^2 r^2 dr d\Omega$ Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dr und $d\Omega$;

Integration über $d\Omega$ liefert:

$$|R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr = |P_{n\ell}|^2 dr \quad \dots \text{ radiale Verteilungsfunktion}$$

➤ Explizite Darstellung der niedrigsten radialen WF:

$$n = 1, \ell = 0 : \quad R_{10}(r) = 2 \left(\frac{Z}{a} \right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a}} \quad (\text{K - Schale, s - Orbital})$$

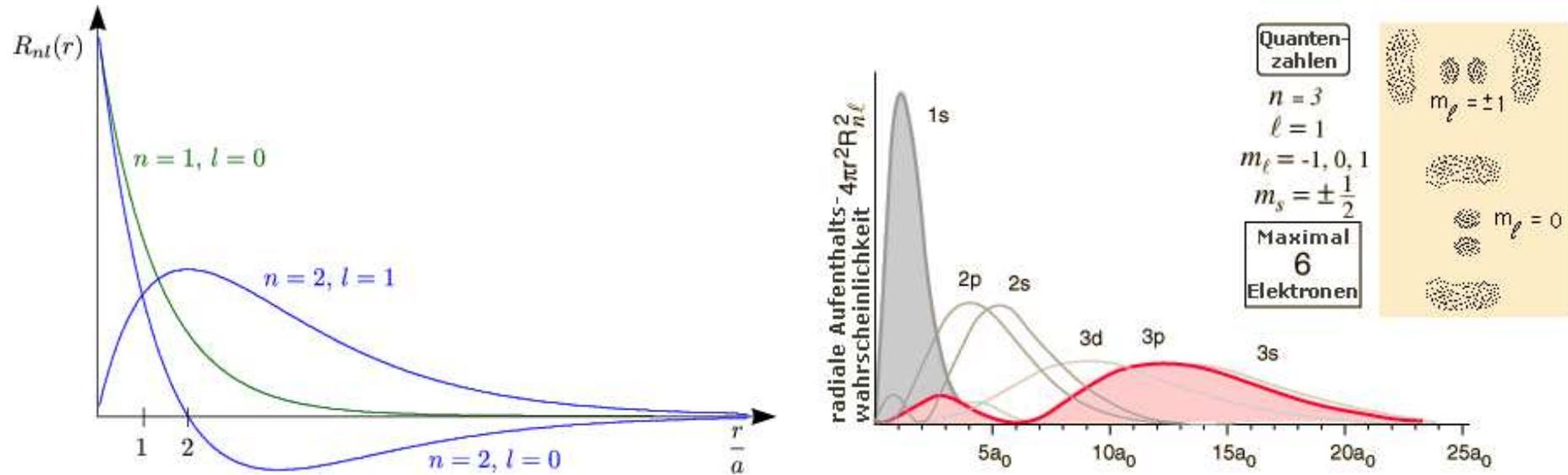
$$n = 2, \ell = 0 : \quad R_{20}(r) = 2 \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \left(1 - \frac{Zr}{2a} \right) e^{-\frac{Zr}{2a}} \quad (\text{L - Schale, s - Orbital, } L_1)$$

$$\ell = 1 : \quad R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} e^{-\frac{Zr}{2a}} \quad (\text{L - Schale, p - Orbital, } L_{23})$$

$$n = 3, \ell = 0 : \quad R_{30}(r) = 2 \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left[1 - \frac{2Zr}{3a} + \frac{2(Zr)^2}{27a^2} \right] e^{-\frac{Zr}{3a}} \quad (\text{M}_1 - \text{Schale, s - Orbital})$$

$$\ell = 1 : \quad R_{31}(r) = \frac{4\sqrt{2}}{9} \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a} \left(1 - \frac{Zr}{6a} \right) e^{-\frac{Zr}{3a}} \quad (\text{M}_{23} - \text{Schale, p - Orbital})$$

$$\ell = 2 : \quad R_{32}(r) = \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}} \left(\frac{Z}{3a} \right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a} \right)^2 e^{-\frac{Zr}{3a}} \quad (\text{M}_{45} - \text{Schale, d - Orbital})$$



➤ Wellenfunktionen:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

$$\Psi_{100} = \sqrt{\frac{4Z^3}{a_0^3}} e^{-Zr/a_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{200} = \sqrt{\frac{Z^3}{8a_0^3}} \left(-\frac{Zr}{a_0} + 2 \right) e^{-Zr/2a_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$\Psi_{210} = \sqrt{\frac{Z^3}{24a_0^3}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$$

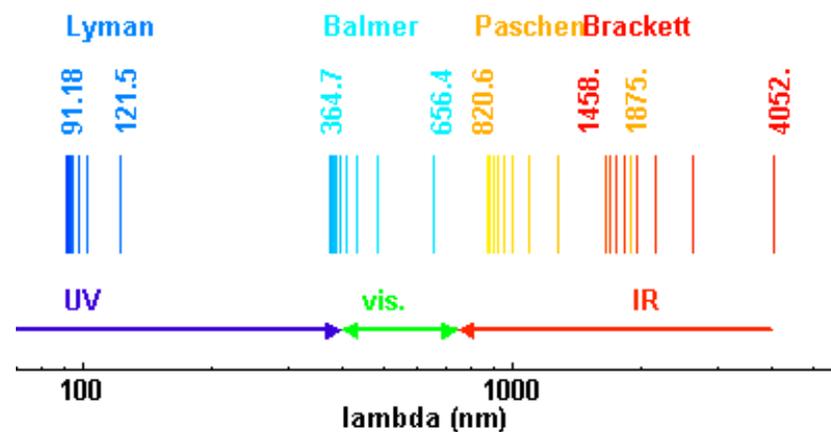
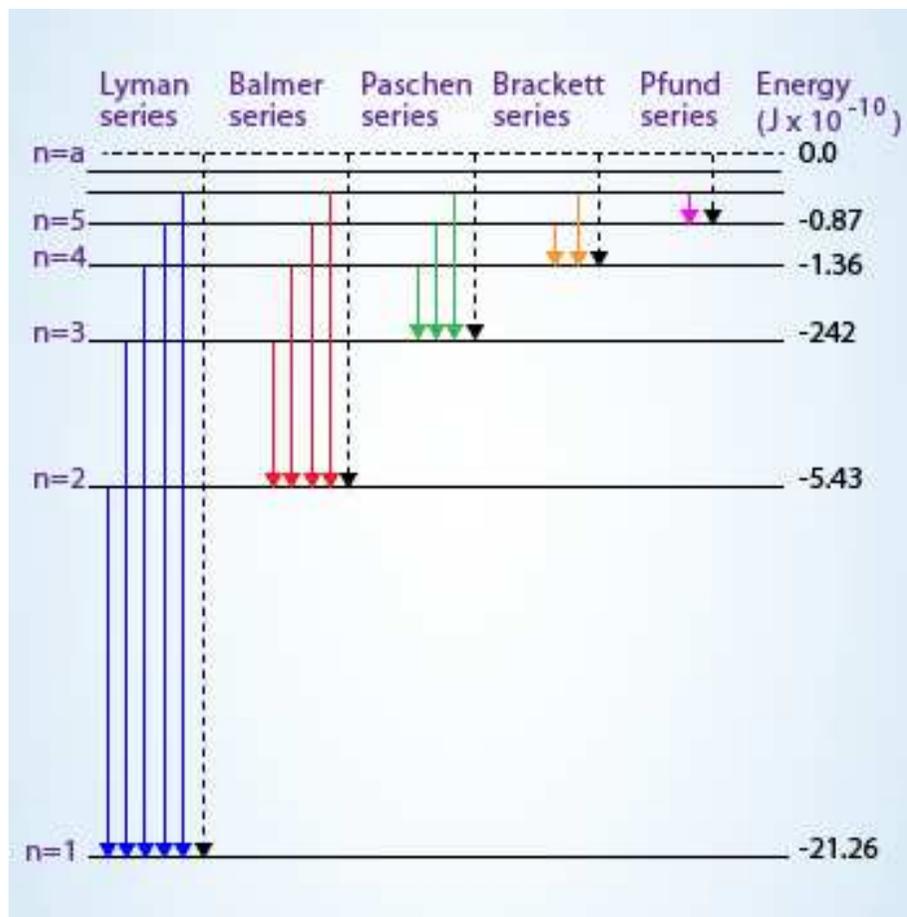
$$\Psi_{2,1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{Z^3}{24a_0^3}} \left(\frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$$

6. Dreidimensionale SG; Zentralpotentiale

➤ **Atomspektren** entstehen durch Übergänge zwischen diskreten Niveaus, wobei die Energiedifferenz als Photonen emittiert oder absorbiert werden.

$$\hbar \omega_{mn} = E_m - E_n = \text{Ry} \left(-\frac{1}{m^2} + \frac{1}{n^2} \right)$$

Ritzsche Kombinationsprinzip folgt unmittelbar aus der SG



6.4.b. Weitere Korrekturen zum H-Atom

- i) **H-Atom ist Zweikörperproblem:** Kern + Elektron \rightsquigarrow Transformation auf Schwerpunkts- und Relativkoordinaten führt auf das Einkörperproblem mit der reduzierten Masse:

$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{1 + m_e/m_p} \approx \underbrace{\frac{m_e}{1.000545}}_{\text{Korrektur in 4. Stelle}} \quad \text{aber: Positronium } e^- e^+ : \mu = \frac{m_e}{2}$$

- ii) **'Relativistische' Effekte liefern Feinstruktur**, d.h. Korrekturen von der Größe α^2

- relativistische Korrektur der Elektronenmasse
- Darwin-Term
- Spin-Bahn Kopplung
- oder ... Dirac-Gleichung

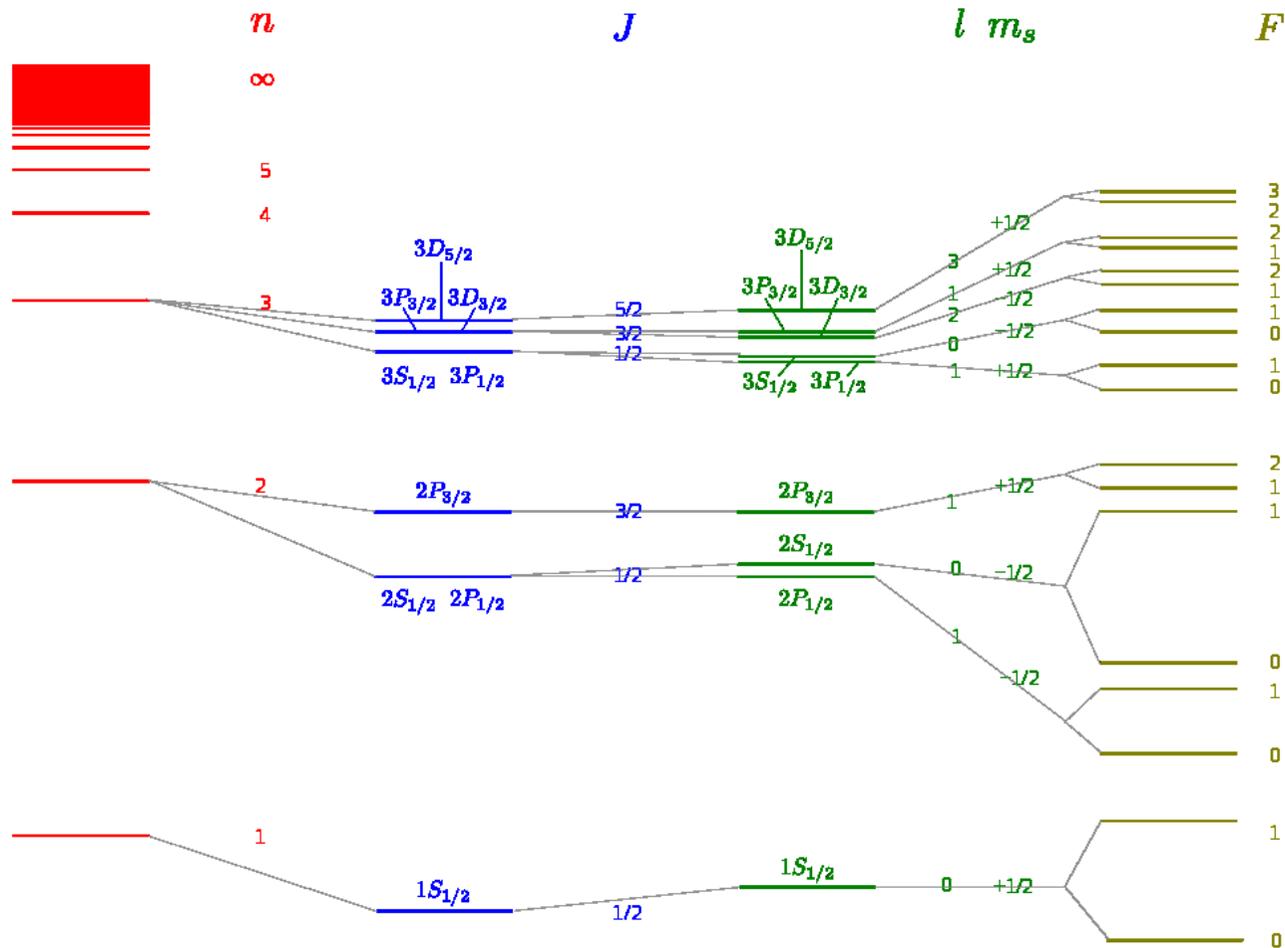
- iii) **Lamb-Shift:** quantenfeldtheoretische Korrektur der Größe $\alpha^3 \ln \alpha$; erfordert QED-Beschreibung.

$$E_{2s} - E_{2p_{1/2}} \approx 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$$

- iv) **Hyperfeinstruktur:** Wechselwirkung der magnetischen Momente des Elektrons und Protons (Kerns); wichtig nur bei ns -Orbitalen, $\simeq 1/n^3$.

$$\Delta E_{1s}^{(\text{HFS})} = 5.8 \cdot 10^{-6} \text{ eV} \quad \rightarrow \quad 21 \text{ cm}^{-1} \text{ (H - Atom) Linie in der Radioastronomie}$$

6. Dreidimensionale SG; Zentralpotentiale



6.5. Aufgaben

Siehe **Übungen**
 Lösungen der Schrödingergleichung ohne Spin.
 Entartung: n^2

Feinstruktur

Spin-Bahn-Kopplung und relativistische Korrektur.

Lamb-Verschiebung

Strahlungskorrektur (QED)

Hyperfeinstruktur

Spin-Spin-Kopplung (Energieskala 100-mal gestreckt)

6.6. Atomic theory and computations in a nut-shell

6.6.a. Atomic spectroscopy: Level structures & collisions

Atomic processes & interactions:

- Spontaneous emission/fluorescence: ... occurs without an ambient electromagnetic field; related also to absorption.
- Stimulated emission: ... leads to photons with basically the same phase, frequency, polarization, and direction of propagation as the incident photons.
- Photoionization: ... release of free electrons.
- Rayleigh and Compton scattering: ... Elastic and inelastic scattering of X-rays and gamma rays by atoms and molecules.
- Thomson scattering: ... elastic scattering of electromagnetic radiation by a free charged particle (electrons, muons, ions); low-energy limit of Compton scattering.
- Multi-photon excitation, ionization and decay: ... non-linear electron-photon interaction.
- Autoionization: ... nonradiative electron emission from (inner-shell) excited atoms.
- Electron-impact excitation & ionization: ... excited and ionized atoms; occurs frequently in astro-physical and laboratory plasmas.
- Elastic & inelastic electron scattering: ... reveals electronic structure of atoms and ions; important for plasma physics.
- Pair production: ... creation of particles and antiparticles from the internal of light with matter (electron-positron pairs).
- Delbrück scattering: ... deflection of high-energy photons in the Coulomb field of atomic nuclei; a consequence of vacuum polarization.

➤ ...

➤ In practice, the distinction and discussion of different atomic and electron-photon interaction processes also depends on the particular community/spectroscopy.

6.6.b. Atomic theory

Covers a very wide range of many-body methods and techniques, from the simple shell model of the atom to various semi-empirical method to mean-field approaches ... and up to advanced ab-initio and quantum-field theories. The aim of ab-initio atomic structure and collision theory is to describe the (electronic) level structure, properties and dynamical behaviour on the basis of the (many-electron) Schrödinger equation or by even applying field-theoretical techniques.

Well, ... this is quite an ambitious task, and with a lot of surprises when it comes to details.

Atomic theory is a great playground, indeed.

Requires good physical intuition, or this is typically beneficial, at least.

Theoretical models:

- **Electronic structure of atoms and ions:** is described quantum mechanically in terms of wave functions, energy levels, ground-state densities, etc., and is usually based on some atomic (many-electron) Hamiltonian.
- **Interaction of atoms with the radiation field:** While the matter is treated quantum-mechanically, the radiation is — more often than not (> 99 % of all case studies) — described as a classical field.
- This semi-classical treatment is suitable for a very large class of problems, sometimes by incorporating ‘ad-hoc’ quantum effects of the em field (for instance, spontaneous emission).
- Full quantum treatment: of the radiation field is very rare in atomic and plasma physics and requires to use quantum-field theoretical techniques; for example, atomic quantum electrodynamics (QED).

Combination of different (theoretical) techniques:

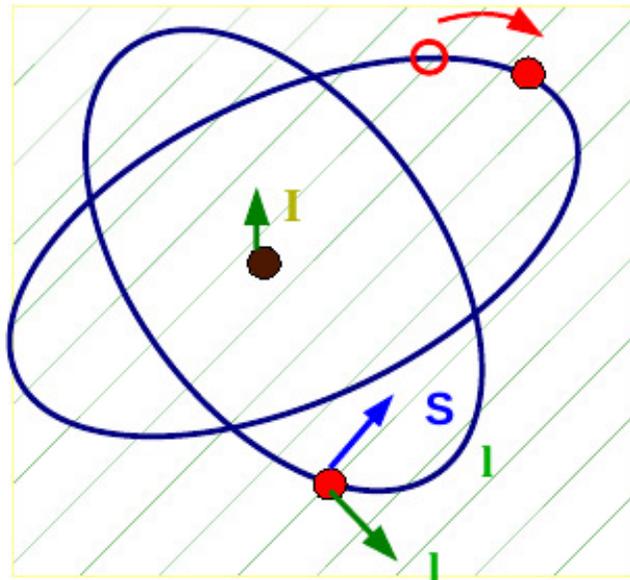
- Special functions from mathematical physics (spherical harmonics, Gaussian, Legendre- and Laguerre polynomials, Whittaker functions, etc.).
- Racah’s algebra: Quantum theory of angular momentum.
- Group theory and spherical tensors.
- Many-body perturbation theory (MBPT, coupled-cluster theory, *all-order* methods).
- Multiconfigurational expansions (CI, MCDF).
- Density matrix theory.

6.7. Need of (accurate) atomic theory and data

- **Astro physics:** Analysis and interpretation of optical and x-ray spectra.
- **Plasma physics:** Diagnostics and dynamics of plasma; astro-physical, fusion or laboratory plasma.
- **EUUV lithography:** Development of UV/EUUV light sources and lithographic techniques (13.5 nm).
- **Atomic clocks:** Design of new frequency standards; requires accurate data on hyperfine structures, atomic polarizabilities, light shift, blackbody radiation, etc.
- **Search for super-heavy elements:** beyond fermium ($Z = 104$); ‘island of stability’; better understanding of nuclear structures and stabilities.
- **Nuclear physics:** Accurate hyperfine structures and isotope shifts to determine nuclear parameters; formation of the medium and heavy elements.
- **Surface & environmental physics:** Attenuation, autoionization and light scattering.
- **X-ray science:** Ion recombination and photon emission; multi-photon processes; development of x-ray lasers; high-harmonic generation (HHG).
- **Fundamental physics:** Study of parity-nonconserving interactions; electric-dipole moments of neutrons, electrons and atoms; ‘new physics’ that goes beyond the standard model.
- **Quantum theory:** ‘complete’ experiments; understanding the frame and boundaries of quantum mechanics ?
- ...

Hierarchy of inner-atomic interactions

-- self-consistent fields vs. perturbation theory



External fields

★ Motion of the nucleus: Reduced mass and mass polarization

- Nuclear potential
 - Instantaneous Coulomb repulsion between all pairs of electrons
 - Spin-orbit interaction
 - Relativistic electron velocities; magnetic contributions and retardation
-
- QED: radiative corrections
 - Hyperfine structure
 - Electric and magnetic nuclear moments (isotopes)

Abbildung 6.1.: Atomic interactions that need to be considered for a quantitative description/prediction of atoms.

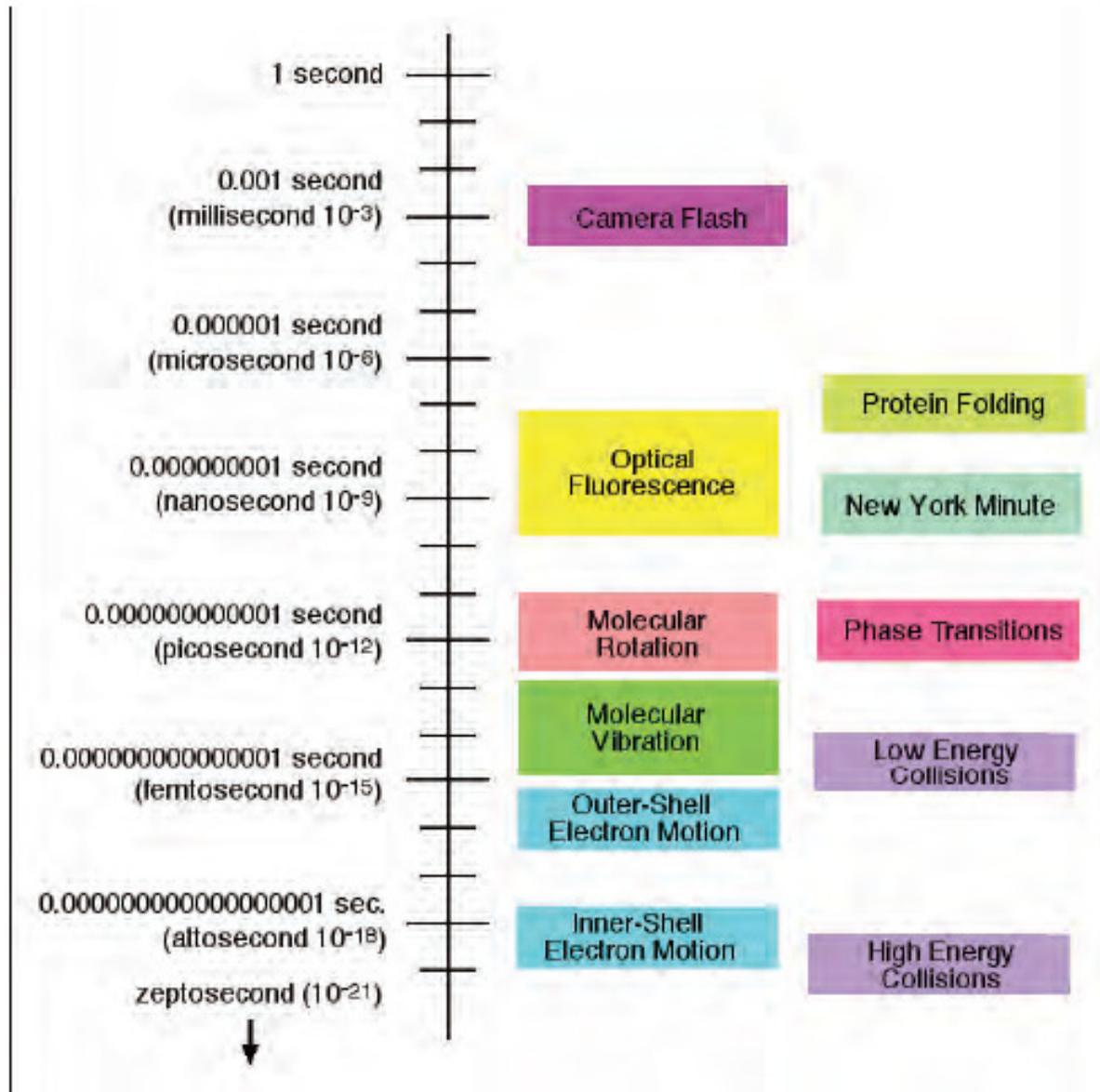


Abbildung 6.2.: Characteristic time scales of atomic and molecular motions; taken from: *Controlling the Quantum World*, page 99.

7. Darstellungstheorie

7.1. Vektoren, Matrizen, unitäre Transformationen

➤ Gegeben: Operator A ... und vollständiges Orthonormalsystem $\{\psi_n(x)\}$... dann:

$$A_{mn} = \langle \psi_m | A \psi_n \rangle \equiv \langle \psi_m | A | \psi_n \rangle$$

Matrixdarstellung von A in der Basis $\{\psi_n(x)\}$

➤ A_{mn} heißt auch Matrixelement des Operators A zu den Basisfunktionen $\psi_m(x)$ und $\psi_n(x)$.

Eigenschaften der Matrix (A_{mn}) :

i) Ist $A = A^\dagger$ hermitesch, dann ist auch (A_{mn}) eine hermitesche bzw. reell-symmetrische Matrix: $A_{mn}^* = A_{nm}$

ii) Sind $\{\psi_n(x)\}$ die Eigenvektoren/EF zum Operator A , dann gilt: $A_{mn} = a_m \delta_{mn}$

$$a_m \text{ ist EW zu } \psi_m(x) : A \psi_m(x) = a_m \psi_m(x)$$

Da $\{\psi_m(x)\}$ vollständig, gilt für jeden beliebigen Zustand

$$\psi(x) = \sum_m \psi_m(x) c_m = \sum_m \psi_m(x) \langle \psi_m | \psi \rangle, \quad c_m = \langle \psi_m | \psi \rangle$$

7. Darstellungstheorie

Betrachten weiteres vollständiges Orthonormalsystem $\{\psi'_m(x)\}$, dann offenbar

$$A'_{mn} = \langle \psi'_m | A | \psi'_n \rangle, \quad \psi(x) = \sum_m \psi'_m(x) c'_m, \quad c'_m = \langle \psi'_m | \psi \rangle$$

Welcher Zusammenhang besteht zwischen diesen beiden Darstellungen von $\psi(x)$??

$$\psi'_m(x) = \sum_n \psi_n(x) \langle \psi_n | \psi'_m \rangle = \sum_n \psi_n(x) S_{nm}$$

Transformations bzw. Überlappmatrix $S_{nm} = \langle \psi_n | \psi'_m \rangle = \int dx \psi_n^*(x) \psi'_m(x)$

iii) Die Transformations- bzw. Überlappmatrix S_{nm} ist unitär: $S^+ S = S S^+ = 1$

$$\sum_m S_{nm} S_{pm}^* = \sum_m S_{nm}^* S_{pm} = \delta_{np}$$

iv) Transformationsgesetze:

$$c'_m = \sum_n (S^+)_{mn} c_n, \quad c_n = \sum_m S_{nm} c'_m,$$

v) Matrixdarstellung der Operatoren:

$$A'_{mn} = \sum_{kl} S_{km}^* A_{kl} S_{ln}, \quad A' = S^+ A S$$

Zusammenfassend: Operatoren können bei der Wahl einer geeigneten Basis allgemein als Matrizen und die Zustände durch Vektoren dargestellt werden. Die Darstellungen zu verschiedenen Basissystemen hängen über unitäre Transformationen zusammen.

Beispiel (Harmonischer Oszillator): hat EF und **Matrixdarstellung** des Ortsoperators

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi} b} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x}{b} \right)^2 \right\} H_n \left(\frac{x}{b} \right), \quad b = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$$

$$x_{mn} = \frac{b}{\sqrt{2}} \left\{ \sqrt{m} \delta_{m,n+1} + \sqrt{m+1} \delta_{m,n-1} \right\} \quad \text{Matrixdarstellung des Ortsoperators}$$

Beispiel (Ort- und Impulseigenfunktionen):

$$\psi_{x_o}(x) = \delta(x - x_o), \quad x \psi_{x_o}(x) = x_o \psi_{x_o}(x)$$

$$\langle \psi_{x_o} | \psi_{x'_o} \rangle = \int dx \delta(x - x_o) \delta(x - x'_o) = \delta(x_o - x'_o)$$

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ip \cdot x/\hbar}, \quad \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi_p = p \psi_p$$

$$\langle \psi_p | \psi_{p'} \rangle = \int \frac{dx}{2\pi\hbar} e^{i(p-p') \cdot x/\hbar} = \delta(p - p')$$

Matrixdarstellung

$$x_{x_o x'_o} = \int dx \delta(x - x_o) x \delta(x - x'_o) = x_o \delta(x_o - x'_o)$$

$$p_{x_o x'_o} = \int dx \delta(x - x_o) \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \delta(x_o - x'_o) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_o} \delta(x_o - x'_o)$$

$$x_{pp'} = \int dx \frac{e^{-ip \cdot x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} x \frac{e^{ip' \cdot x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \int dx \frac{e^{i(p'-p) \cdot x/\hbar}}{2\pi\hbar} = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial p} \delta(p - p')$$

$$p_{pp'} = \int dx \frac{e^{-ip \cdot x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{e^{ip' \cdot x/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} = p' \delta(p - p') = p \delta(p - p')$$

$$V(x)_{x_o x'_o} = V(x_o) \delta(x_o - x'_o)$$

7.2. Zustandsvektoren; Dirac-Schreibweise

➤ Vektor $\mathbf{v} \in \mathcal{R}^3$ im Basissystem $\{\mathbf{e}_i\}$ oder $\{\mathbf{e}'_i\}$

$$\mathbf{v} = \sum_i v_i \mathbf{e}_i \quad v_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{v}$$

$$\mathbf{v} = \sum_i v'_i \mathbf{e}'_i \quad v'_i = \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{v}$$

$$v'_i = \sum_j \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{e}_j v_j = \sum_j D_{ij} v_j$$

$$D_{ij} = \mathbf{e}'_i \cdot \mathbf{e}_j \quad \dots \text{Überlappmatrix} \quad \dots \text{entspricht } S^+$$

➤ Analoge Darstellung in der QM für einen Zustand $\psi(x)$

$$\psi(x) = \underbrace{\sum_n c_n \psi_n(x)}_{\text{Energiedarstellung, falls Energie-EF}} = \underbrace{\int d\xi c_\xi \psi_\xi(x)}_{\text{Ortsdarstellung}} = \underbrace{\int dp c_p \psi_p(x)}_{\text{Impulsdarstellung}}$$

Die Koeffizienten c_n , $c_\xi = c(\xi)$ and $c_p = c(p)$ sind die Komponenten der jeweiligen Darstellungen oder heißen kurz die Darstellungen.

7.2.a. Dirac-Notation

... von Basissystem unabhängige Vektorschreibweise

$$\begin{aligned} \psi(x) &\longrightarrow |\psi\rangle && \text{"Dirac - ket"} \\ \psi_p(x) &\longrightarrow |p\rangle, & \psi_{x_o}(x) &\longrightarrow |x_o\rangle, & \psi_n(x) &\longrightarrow |\psi_n\rangle &\longrightarrow |n\rangle, & \dots \end{aligned}$$

Erinnerung: Lineare Vektorräume

➤ Summation und Multiplikation mit komplexen Zahlen α, β

$$\psi_c = \alpha \psi_a + \beta \psi_b \quad \longrightarrow \quad |c\rangle = \alpha |a\rangle + \beta |b\rangle$$

7. Darstellungstheorie

➤ Eins- und Nullelement

$$1 \cdot \psi(x) = \psi(x) \quad \longrightarrow \quad 1 \cdot |\psi\rangle = |\psi\rangle; \quad |\psi\rangle + |0\rangle = |\psi\rangle$$

➤ Assoziativ- und Distributivgesetz:

$$\alpha (\beta |a\rangle) = (\alpha \cdot \beta) |a\rangle, \quad (\alpha + \beta) |a\rangle = \alpha |a\rangle + \beta |a\rangle, \quad \alpha (|a\rangle + |b\rangle) = \alpha |a\rangle + \alpha |b\rangle$$

➤ Dualer Vektorraum:

$$\psi(x) \quad \longrightarrow \quad |\psi\rangle \quad \text{dann} \quad \psi^*(x) \quad \longrightarrow \quad \langle\psi| \quad \text{"Dirac - bra"}$$

heißt der zu ψ duale Vektor.

Menge der dualen Vektoren bilden dann selbst offenbar ebenfalls einen linearen Vektorraum.

Produkt: $\langle a | \cdot | b \rangle \equiv \langle a | b \rangle \quad \dots \text{Skalarprodukt}$

➤ Skalarprodukt:

$$\langle\psi_a | \psi_b\rangle = \langle a | b \rangle = \langle b | a \rangle^*$$

$$\langle a | a \rangle \geq 0 \quad \text{verschwindet dann und nur dann, wenn} \quad |a\rangle = 0$$

$$|\langle a | b \rangle|^2 \leq \langle a | a \rangle \langle b | b \rangle$$

Beispiel (Wichtige Skalarprodukte):

$$\begin{aligned} \langle m | n \rangle &= \delta_{mn}, & \langle x_o | x'_o \rangle &= \delta(x_o - x'_o), & \langle p | p' \rangle &= \delta(p - p') \\ \langle x_o | \psi \rangle &= \psi(x_o), & \langle x_o | p \rangle &= \langle p | x_o \rangle^* = \frac{e^{ipx_o/\hbar}}{\sqrt{2\pi\hbar}} \end{aligned}$$

Beispiel (Entwicklung von Zuständen):

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n c_n |n\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n | \psi \rangle \\ &= \int d\xi c(\xi) |\xi\rangle = \int d\xi |\xi\rangle \langle \xi | \psi \rangle = \int dx c(x) |x\rangle = \int dx |x\rangle \langle x | \psi \rangle \\ &= \int dp c(p) |p\rangle = \int dp |p\rangle \langle p | \psi \rangle \end{aligned}$$

7.2.b. Operatoren in einem allgemeinen Zustandsraum

➤ Sei $\{|n\rangle\}$ eine beliebige Basis:

$$A \psi_a = \psi_b \quad \longrightarrow \quad A |a\rangle = |b\rangle, \quad A |a\rangle = \underbrace{\sum_n |n\rangle \langle n|}_{\mathbb{1}} |b\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n| A |a\rangle = \sum_n |n\rangle A_{na}$$

➤ Projektionsoperator $P^2 = P$ Projektion auf normierten Zustand $|a\rangle$

$$P_a |\psi\rangle = |a\rangle \langle a | \psi\rangle \quad \forall |a\rangle \quad \text{daher} \quad P_a = |a\rangle \langle a|$$

➤ Vollständiges Orthonormalsystem: $\langle m | n\rangle = \delta_{mn}$

$$\sum_n |n\rangle \langle n| = \mathbb{1} \quad \dots \text{Vollstaendigkeitsrelation}$$

$$\sum_n \psi_n(x) \psi_n^*(x') = \left\langle x \left| \left(\sum_n |n\rangle \langle n| \right) \right| x' \right\rangle = \langle x | x' \rangle = \delta(x - x')$$

➤ Analog gilt im Kontinuum:

$$\int d\xi |\xi\rangle \langle \xi| = \mathbb{1}, \quad \int dp |p\rangle \langle p| = \mathbb{1}$$

➤ Darstellung eines Operators durch Matrixelemente

$$A = \sum_{mn} |m\rangle \underbrace{\langle m | A | n\rangle}_{A_{mn}} \langle n| = \sum_{mn} A_{mn} |m\rangle \langle n|$$

Operator wirkt stets auf 'rechten' Vektor

7.2.c. Adjungierter Operator zu A

➤ Aus Definition $\langle b|A|a\rangle^* = \langle a|A^+|b\rangle$ folgt

$$|d\rangle = A|c\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|A|c\rangle$$

$$\langle d| = \sum_n \langle n| (\langle n|A|c\rangle)^* = \sum_n \langle n| (\langle c|A^+|n\rangle) = \sum_n \langle c|A^+|n\rangle \langle n| = \langle c|A^+$$

Wie bisher: A heißt hermitesch, wenn $A^+ = A$ gilt.

7.3. Orts- und Impulsdarstellung von Zustandsvektoren

7.3.a. Axiome der QM

Nun in Dirac-Schreibweise:

i) Zustand eines Systems wird durch einen (normierten) Zustandsvektor $|\psi\rangle$ beschrieben.

ii) Observablen werden hermitesche Operatoren zugeordnet: $A = A^+$;

Mittelwerte der Observablen: $\langle A \rangle = \langle \psi|A|\psi\rangle$

Bei Messung von A : $|\psi\rangle \longrightarrow |n\rangle$, wenn der EW a_n gemessen wird.

iii) Zeitentwicklung des Zustandsvektors folgt der SG: $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \equiv H |\psi, t\rangle$

iv) Zusammengesetzte Systeme: $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \otimes \dots$

7.3.b. Stationäre Zustände

$$\triangleright \text{Für } H \neq H(t): \quad H |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

$$\triangleright |\psi_n(t)\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle$$

$$\triangleright \text{Für } |\psi\rangle \equiv |\psi(t=0)\rangle = \sum |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi\rangle \quad \text{folgt} \quad |\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-iE_n t/\hbar} |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \psi\rangle .$$

7.3.c. Ortsdarstellung

$$\triangleright \langle x | \psi(t)\rangle = \psi(x, t) \quad \langle x | \dots \text{zeitunabhängig, Multiplikation von links}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle x | \psi(t)\rangle = \int dx' \langle x | H | x'\rangle \langle x' | \psi(t)\rangle = \int dx' \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x'^2} \delta(x - x') + V(x) \delta(x - x') \right] \psi(x', t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \psi(x, t)$$

SG in Ortsdarstellung

7.3.d. Impulsdarstellung

$$\triangleright \langle p | \psi(t)\rangle = c_p(t) = \frac{\phi(p, t)}{\sqrt{2\pi\hbar}}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_p(t) = \int dp' \langle p | H | p'\rangle \langle p' | \psi(t)\rangle$$

➤ Mit $p_{pp'} = \int dx e^{ipx} e^{-ip'x} = p \delta(p - p')$ und $V(x)_{x_o, x'_o} = V(x_o) \delta(x_o - x'_o)$ ist

$$\langle p | H | p' \rangle = \frac{p^2}{2m} \delta(p - p') + \int dx dx' \langle p | x \rangle \underbrace{\langle x | V(x) | x' \rangle}_{\sim V(x) \delta(x-x')} \langle x' | p' \rangle = \frac{p^2}{2m} \delta(p - p') + \int dx V(x) \frac{e^{-i(p-p')x/\hbar}}{2\pi \hbar}$$

und mit der Definition:

$$\tilde{V}(q) = \int dx e^{-iqx/\hbar} V(x)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi(p, t) = \frac{p^2}{2m} \phi(p, t) + \int \frac{dp'}{2\pi \hbar} \tilde{V}(p - p') \phi(p', t)$$

SG in Impulsdarstellung

7.3.e. Darstellung in einer diskreten Basis

➤ Projektion auf diskretes Basissystem

$$\langle n | \psi(t) \rangle = c_n(t), \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \psi(t) \rangle = \sum_{m'} \langle n | H | m' \rangle \langle m' | \psi(t) \rangle \quad \text{bzw.}$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} c_n(t) = \sum_{m'} H_{nm'} c_{m'}(t)$$

SG ... zeitabhängiges, lineares Gleichungssystem: "gekoppelte Kanäle"

➤ Für Basissysteme mit diskreten und kontinuierlichen Spektren: $\sum_m \dots \rightarrow \sum_m \int \dots$

7.4. Vielteilchensysteme

➤ 1-dimensional: $|\psi\rangle = \int du |u\rangle \psi(u) = \int du |u\rangle \langle u | \psi\rangle, \quad u = \{x, p, \dots\}$

➤ 3-dimensional: $|\mathbf{u}\rangle \longrightarrow |u_x\rangle |u_y\rangle |u_z\rangle$

$$x_i |\mathbf{u}\rangle = u_i |\mathbf{u}\rangle, \quad i = x, y, z; \quad \langle \mathbf{u} | \mathbf{u}' \rangle = \delta^{(3)}(\mathbf{u} - \mathbf{u}') = \delta(u_x - u'_x) \delta(u_y - u'_y) \delta(u_z - u'_z)$$

$$|\psi\rangle = \int d^3u |\mathbf{u}\rangle \langle \mathbf{u} | \psi\rangle$$

➤ N-Teilchenzustand $|\mathbf{r}_i\rangle, i = 1, 2, \dots, N$ seien Einteilchen-Ortszustände

dann N-Teilchenzustand und Orthogonalitätsrelation

$$|\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle |\mathbf{r}_2\rangle |\mathbf{r}_3\rangle \dots |\mathbf{r}_N\rangle = |\mathbf{r}_1\rangle \otimes |\mathbf{r}_2\rangle \otimes |\mathbf{r}_3\rangle \otimes \dots \otimes |\mathbf{r}_N\rangle$$

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}'_3, \dots, \mathbf{r}'_N \rangle = \delta^{(3)}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1) \delta^{(3)}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2) \delta^{(3)}(\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}'_3) \dots \delta^{(3)}(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}'_N)$$

➤ Beliebige Zustände folgen aus geeigneten Linearkombinationen der Ortszustände.

↪ bisherige Formeln können daher in unmittelbarer Analogie auch im mehrdimensionalen Fall und für Vielteilchensysteme verwendet werden.

7.5. Schrödinger- und Heisenbergdarstellung

7.5.a. Zeitunabhängiger Hamiltonoperator $H \neq H(t)$

SG: (= Bewegungsgleichung für Quantenzustände) wird formal gelöst durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle \quad \Longleftrightarrow \quad |\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} |\psi(0)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle = U(t, t') |\psi(t')\rangle$$

$$\langle \psi(t) | A_S | \psi(t) \rangle$$

Schrödinger-Darstellung, Schrödinger-Bild

- Zustände: zeitabhängig
- Operatoren: zeitunabhängig, außer im Falle einer expliziten Zeitabhängigkeit

7.5.b. Heisenberg-Darstellung

- Im Heisenberg-Bild sind die Operatoren zeitabhängig und die Lösungen einer Bewegungsgleichung
- Heisenberg-Operatoren: $A_H = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}$

$$\frac{d}{dt} A_H = \frac{i}{\hbar} H e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} - e^{iHt/\hbar} A \left(\frac{i}{\hbar} H \right) e^{-iHt/\hbar} + e^{iHt/\hbar} \left(\frac{\partial}{\partial t} A \right) e^{-iHt/\hbar}$$

$$\frac{d}{dt} A_H = \frac{i}{\hbar} [H, A_H] + \frac{\partial}{\partial t} A_H$$

Heisenberg-Gleichung für Operator A_H (= Bewegungsgleichung für Heisenbergoperatoren)

➤ Term $\frac{\partial A_H}{\partial t}$ tritt nur auf, wenn A explizit zeitabhängig ist, denn

$$e^{iHt/\hbar} \left(\frac{\partial}{\partial t} A(x, p, \dots, t) \right) e^{-iHt/\hbar} = \frac{\partial}{\partial t} A(x_H(t), p_H(t), \dots, t) = \frac{\partial A_H}{\partial t}$$

➤ **Heisenberg-Zustandsvektor:** $|\psi\rangle_H = e^{iHt/\hbar} |\psi(t)\rangle \equiv e^{iHt/\hbar} |\psi, t\rangle = e^{iHt/\hbar} e^{-iHt/\hbar} |\psi(0)\rangle = |\psi(0)\rangle$

ist zeitunabhängig und identisch mit Anfangszustand $|\psi(0)\rangle$ der SG.

➤ **Unitäre Transformation:** Zustände im Schrödinger- und Heisenberg-Bild hängen über eine unitäre Transformation zusammen und ergeben das gleiche physikalische Resultat, insbesondere (Erwartungswert/Meßstatistik)

$$\langle \psi(t) | A_S | \psi(t) \rangle = \langle \psi_H | e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar} | \psi_H \rangle = \langle \psi_H | A_H | \psi_H \rangle$$

➤ Hamiltonoperator in der Heisenberg-Darstellung:

$$H_H = e^{iHt/\hbar} H e^{-iHt/\hbar} = H, \quad H = H(x, p) = H_H = H(x_H(t), p_H(t))$$

Beispiel (1-dimensionaler harmonischer Oszillator): $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$ hat im Heisenbergbild die Bewegungsgleichungen, deren Struktur analog zu den klassischen Bewegungsgleichungen ist:

$$\dot{x}_H = \frac{i}{\hbar} [H_H, x_H] = \frac{p_H}{m}, \quad \dot{p}_H = \frac{i}{\hbar} [H_H, p_H] = -m\omega^2 x_H$$

7.5.c. Erhaltungssätze

Im Heisenberg-Bild:

Klassische Mechanik: Symmetrie eines Systems \iff Erhaltungssätze

Erhaltungsgrößen:

Erzeugende einer:

$$H : \quad \frac{d}{dt} H_H = \frac{i}{\hbar} [H_H, H_H] = 0 \quad \text{für zeitunabh. H – Operator } H \neq H(t) \quad e^{\pm i H t / \hbar} \quad \dots \text{ Zeittranslation}$$

$$\mathbf{L} : \quad \frac{d}{dt} \mathbf{L}_H = \frac{i}{\hbar} [H_H, \mathbf{L}_H] = 0 \quad \text{falls System rotationsinvariant} \quad e^{i \boldsymbol{\varphi} \cdot \mathbf{L} / \hbar} \quad \dots \text{ Rotation}$$

$$\mathbf{p} : \quad \frac{d}{dt} \mathbf{p}_H = \frac{i}{\hbar} [H_H, \mathbf{p}_H] = 0 \quad \text{falls System translationsinvariant} \quad e^{i \mathbf{a} \cdot \mathbf{p} / \hbar} \quad \dots \text{ Translation}$$

Vielteilchensysteme:

Impuls: $\mathbf{P}_H = \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_{n,H}$

Drehimpuls: $\mathbf{L}_H = \sum_{n=1}^N \mathbf{x}_{n,H} \times \mathbf{p}_{n,H} = \sum_{n=1}^N \mathbf{l}_{n,H}$

Schwerpunktsatz: für translationsinvariante Systeme mit Gesamtmasse $M = \sum_{n=1}^N m_n$

$$\mathbf{R}_H(t) = \frac{\mathbf{P}_H(t)}{M} + \mathbf{R}_H(0) = \frac{1}{M} \sum_{n=1}^N m_n \mathbf{x}_{n,H}$$

7.5.d. Wechselwirkungsdarstellung (Dirac-Darstellung)

➤ Viele Systeme folgen Hamiltonoperator: $H = H_o + V(t)$

zeitunabhängig zeitabhängig,

dann (Dirac's) Wechselwirkungsbild zweckmäßig als Ausgangspunkt der zeitabhängigen Störungstheorie.

➤ Zustände und Operatoren in der WW-Darstellung (interaction representation):

... folgen den Bewegungsgleichungen

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{iH_o t/\hbar} |\psi(t)\rangle,$$

$$A_I(t) = e^{iH_o t/\hbar} A e^{-iH_o t/\hbar}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = V_I(t) |\psi(t)\rangle_I,$$

$$\frac{d}{dt} A_I(t) = \frac{i}{\hbar} [H_o, A_I(t)] + \frac{\partial}{\partial t} A_I(t)$$

In der WW-Darstellung sind sowohl die Zustände als auch Operatoren zeitabhängig; die Zustände entwickeln sich gemäß der Störung $V(t)$ und die Operatoren gemäß H_o .

7.6. Aufgaben

Siehe Übungen.

8. Spin

8.1. Stern-Gerlach Versuch und normaler Zeeman-Effekt

Stern-Gerlach: Atomstrahl tritt durch ein inhomogenes Magnetfeld.

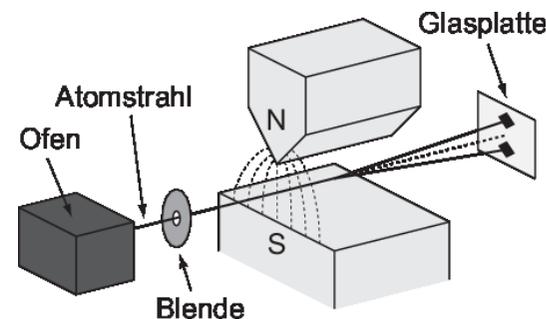
Kraft auf Atom:

$$\mathbf{F} = \nabla (\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}) = \mu_z \frac{\partial B}{\partial z} \mathbf{e}_z \quad \mathbf{B} \parallel \mathbf{e}_z$$

Magnetische Moment:

$$\boldsymbol{\mu} = \underbrace{\frac{e}{2mc}}_{\text{gyromagnetisches Verhaeltnis}} \mathbf{L}$$

gyromagnetisches Verhaeltnis $\frac{|\boldsymbol{\mu}|}{|\mathbf{L}|} = \frac{e}{2mc}$



Klassische Vermutung $\boldsymbol{\mu} \sim \mathbf{L}$ bzw. $\mu_z \sim L_z$

\rightsquigarrow Atomstrahl sollte in $2\ell + 1$ Teilstrahlen aufspalten: ungerade Anzahl!

Experiment: Silber hat eine $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s \equiv 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s$ Elektronenkonfiguration und daher kugelsymmetrische Ladungsverteilung, $\ell = 0 \rightsquigarrow$ klassisch wird keine Aufspaltung vermutet.

Aufspaltung verständlich: falls 5s-Elektron einen halbzahligen, inneren Drehimpuls (Spin) besitzt.

Wechselwirkungsterm in Hamiltonfunktion/operator:

$$H_{\text{int}} = -\frac{e}{2mc} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{L}) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}$$

8.2. Elektronenspin $s = 1/2$

➤ Analog zum Drehimpuls mit Operator $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$ betrachten wir den **Spinoperator**

$$\mathbf{S} = (S_x, S_y, S_z) = S_x \mathbf{e}_x + S_y \mathbf{e}_y + S_z \mathbf{e}_z$$

der in jeder Raumrichtung \mathbf{e}_n stets nur die beiden Eigenwerte $\pm \frac{\hbar}{2}$ besitzt.

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}_n |\mathbf{e}_n, \pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\mathbf{e}_n, \pm\rangle, \quad \mathbf{S}^2 |\mathbf{e}_n, \pm\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\mathbf{e}_n, \pm\rangle$$

➤ Betrachten ohne Einschränkung: $\mathbf{e}_n = \mathbf{e}_z$... **Festlegung einer Quantisierungsachse**, dann übliche Schreibweisen

$$|\mathbf{e}_z, +\rangle = |z, +\rangle = |\uparrow\rangle = |\alpha\rangle = |\chi_{1/2}\rangle = |0\rangle = \dots$$

$$|\mathbf{e}_z, -\rangle = |z, -\rangle = |\downarrow\rangle = |\beta\rangle = |\chi_{-1/2}\rangle = |1\rangle = \dots$$

➤ Da der Spin eine physikalische Meßgröße ist, sind \mathbf{S}, S_z hermitesch und ihre EF sind orthonormal bzw. können so gewählt werden.

$$\langle \uparrow | \downarrow \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle = 0, \quad \langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

➤ Da der Spin die Eigenschaft eines Drehimpulses besitzt, gilt ferner:

$$[S_i, S_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k, \quad [S_z, S_{\pm}] = \pm \hbar S_{\pm}, \quad [S_+, S_-] = 2\hbar S_z$$

$$S_{\pm} = (S_x \pm i S_y) \quad \Longleftrightarrow \quad S_x = (S_+ + S_-); \quad S_y = \frac{1}{2i} (S_+ - S_-)$$

Matrixdarstellung des Spins: Aus bekannten Eigenschaften von S_z und der Leiteroperatoren folgt:

$$\begin{aligned} S_+ |\uparrow\rangle &= 0 \\ S_+ |\downarrow\rangle &= \hbar |\uparrow\rangle \\ S_- |\uparrow\rangle &= \hbar |\downarrow\rangle \\ S_- |\downarrow\rangle &= 0 \end{aligned} \quad \Longrightarrow \quad S_i \longrightarrow S_i = \begin{pmatrix} \langle \uparrow | S_i | \uparrow \rangle & \langle \uparrow | S_i | \downarrow \rangle \\ \langle \downarrow | S_i | \uparrow \rangle & \langle \downarrow | S_i | \downarrow \rangle \end{pmatrix}$$

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad S_x, S_y = \dots$$

Spinmatrizen

➤ **Paulimatrizen:** ... Paulische Spinmatrizen

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma}, \quad \boldsymbol{\sigma} = \sigma_x \mathbf{e}_x + \sigma_y \mathbf{e}_y + \sigma_z \mathbf{e}_z$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

Pauli-Matrizen = Spinmatrizen in der Basis $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$

Beispiel eines endlich-dimensionalen Zustandsraumes.

8.3. Eigenschaften der Pauli-Matrizen

$$\begin{aligned}
\sigma_x^2 &= \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \mathbb{1} && \text{Einheitsmatrix,} \\
[\sigma_x, \sigma_y] &= 2i \sigma_z, && \{\sigma_x, \sigma_y\} = 0 \quad \dots \text{ und jeweils zyklisch} \\
\sigma_x \sigma_y \sigma_z &= i \mathbb{1}, && \text{Sp } \sigma_x = \text{Sp } \sigma_y = \text{Sp } \sigma_z = 0, \quad \det \sigma_x = \det \sigma_y = \det \sigma_z = -1 \\
\sigma_i \cdot \sigma_j &= \delta_{ij} + i \epsilon_{ijk} \sigma_k, && (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{a})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) \mathbb{1} + i \boldsymbol{\sigma} (\mathbf{a} \times \mathbf{b})
\end{aligned}$$

für beliebige Vektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} , für die $[\mathbf{a}, \boldsymbol{\sigma}] = [\mathbf{b}, \boldsymbol{\sigma}] = 0$ gilt.

8.4. Spinzustände

Allgemeiner Spinzustand: $|\chi\rangle = c_+ |\uparrow\rangle + c_- |\downarrow\rangle$ c_{\pm} ... komplexe Koeffizienten; $|c_+|^2 + |c_-|^2 = 1$

Spinoren: Alternative Schreibweise mithilfe zweispaltiger Zeilenvektoren, deren Koeffizienten aus der Projektion auf das Basissystem $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ hervorgehen:

$$|\chi\rangle = \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}, \quad c_+ = \langle \uparrow | \chi \rangle, \quad c_- = \langle \downarrow | \chi \rangle, \quad |\chi_+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |\chi_-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Basisspinoren

Vollständigkeitsrelation:

$$|\uparrow\rangle\langle\uparrow| + |\downarrow\rangle\langle\downarrow| = \mathbb{1} = \chi_+ \chi_+^\dagger + \chi_- \chi_-^\dagger = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \dots \text{Matrixdarstellung}$$

8.5. Magnetische Momente

- **Elektrodynamik:** Elektron mit Bahndrehimpuls \mathbf{L} hat magnetisches Moment, daher sollte auch der Spin \mathbf{S} zum magnetische Moment beitragen:

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{Bahn}} = \frac{e}{2m c} \mathbf{L} \quad \Longrightarrow \quad \boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}} = g \frac{e}{2m c} \mathbf{S}$$

g ... Lande-Faktor (gyromagnetischer Faktor)

- Quantitative Analyse des Zeeman-Effektes liefert: $g_{\text{Elektron}} \approx 2$

- **Magnetisches Gesamtmoment:**

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_{\text{Bahn}} + \boldsymbol{\mu}_{\text{Spin}} = \frac{e}{2m c} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{e}{2m c} (\mathbf{L} + \boldsymbol{\sigma} \hbar)$$

- **Wechselwirkungsenergie mit Magnetfeld:**

$$H_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = \mu_B \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} + \boldsymbol{\sigma} \right) \cdot \mathbf{B}, \quad \mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e c} \quad \dots \text{Bohrsches Magneton}$$

Korrekte Theorie: Anmerkungen

8. Spin

i) **Dirac-Gleichung:** Verwendung der relativistischen Wellengleichung (SG) für Spin-1/2 Teilchen (Fermionen) liefert:

$$g = 2$$

ii) **Moderne Feldtheorie** kennt keine isolierten Teilchen, sondern nur ständige schwache Kopplungen an das Vakuum

QED: Quantenelektrodynamik, oftmals störungstheoretisch in α behandelt.

QED Korrekturen: $\mathcal{O}(\alpha^3)$

$$g = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{2\pi} - 0.328478445 \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^2 + 1.183(11) \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^3 + \dots \right) = \underbrace{2.002319}_{\text{exp. gesichert}} 304718(564)\dots$$

Kernmagneton: $\mu_K = \frac{e\hbar}{2m_p c}$ m_p Protonenmasse

... charakteristisches Maß für den Kernmagnetismus und die magnetischen Momente der Nukleonen.

Proton: $\mu_{\text{Proton}} \approx 5.59 \mu_K$ Neutron: $\mu_{\text{Neutron}} \approx -3.83 \mu_K$

Deuteron: $\mu_{\text{Deuteron}} \approx 0.86 \mu_K \approx \mu_{\text{Proton}} + \mu_{\text{Neutron}}$

8.6. Spin vs. Ortsvariablen

- **Vertauschbarkeit:** Spin und Ort bzw. Spin und Impuls können gleichzeitig scharfe (Meß-) Werte haben:

$$[\mathbf{S}, \mathbf{x}] = 0, \quad [\mathbf{S}, \mathbf{p}] = 0, \quad [\mathbf{S}, \mathbf{L}] = 0$$

- **Gesamtzustände** ... Basis als direktes Produkt von Orts- und Spineigenzuständen;

mögliche und übliche Basis: $|\mathbf{r}\rangle |\uparrow\rangle = |\mathbf{r}, \uparrow\rangle \equiv |\mathbf{r}\rangle \otimes |\uparrow\rangle, \quad |\mathbf{r}\rangle |\downarrow\rangle \equiv |\mathbf{r}\rangle \otimes |\downarrow\rangle$

- **Allgemeiner Zustand:**

$$|\psi\rangle = \int d^3r (|\mathbf{r}, \uparrow\rangle \langle \mathbf{r}, \uparrow | \psi\rangle + |\mathbf{r}, \downarrow\rangle \langle \mathbf{r}, \downarrow | \psi\rangle) = \int d^3r (|\mathbf{r}, \uparrow\rangle \psi_+(\mathbf{r}) + |\mathbf{r}, \downarrow\rangle \psi_-(\mathbf{r}))$$

$|\psi_{\pm}(\mathbf{r})|^2$... Wahrscheinlichkeit, das Teilchen an der Stelle \mathbf{r} mit Spin 'up' oder 'down' (in z-Richtung) zu finden.

- **Normierungsbedingung:**

$$\langle \psi | \psi \rangle = \int d^3r (|\psi_+(\mathbf{r})|^2 + |\psi_-(\mathbf{r})|^2) = 1$$

- **Spinordarstellung:** Die beiden Komponenten $\psi_{\pm}(\mathbf{r})$ können in einem Spinor zusammengefaßt werden:

$$\langle \mathbf{x} | \psi \rangle = \psi(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}) \\ \psi_-(\mathbf{r}) \end{pmatrix}; \quad \psi^+(\mathbf{x}) = (\psi_+^*(\mathbf{r}), \psi_-^*(\mathbf{r})); \quad \text{adjungierter Spinor}$$

$$|\psi(\mathbf{x})|^2 = \psi^+(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = |\psi_+(\mathbf{x})|^2 + |\psi_-(\mathbf{x})|^2$$

8.7. Kopplung von Drehimpulsen

8.7.a. Gesamtdrehimpuls eines Spin-1/2 Teilchen

Elektronen, Protonen, etc.

➤ **Hilbertraum:** Produkt aus (räumlichen) Funktionenraum und Spinraum

$$|\mathbf{r}, \pm\rangle = |\mathbf{r}\rangle \otimes |\uparrow, \downarrow\rangle; \quad \mathcal{H} = \{|\mathbf{r}, \pm\rangle\} = \mathcal{H}_p \otimes \mathcal{H}_2$$

➤ Drehimpulsoperatoren:

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} \otimes \mathbf{1} + \mathbf{1} \otimes \mathbf{S} = \mathbf{L} + \mathbf{S}, \quad [L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k, \quad [S_i, S_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k, \quad [L_i, S_j] = 0,$$

➤ **Eigenwerte:** ... Raumquantelung der einzelnen und des gesamten Drehimpulses

$$|\ell - s| \leq j \leq \ell + s; \quad m_j = -j, -j + 1, \dots, j$$

➤ **Drehoperator im Produktraum:** ... \mathbf{n} sei ein Einheitsvektor entlang der Drehachse

$$U_R(\mathbf{n}, \vartheta) = \exp\left(\frac{-i\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} \vartheta}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-i\mathbf{l} \cdot \mathbf{n} \vartheta}{\hbar}\right) \exp\left(\frac{-i\mathbf{s} \cdot \mathbf{n} \vartheta}{\hbar}\right).$$

➤ **Wellenfunktionen im Produktraum:** Superposition der beiden Spinkomponenten

$$\psi(\mathbf{r}, \sigma) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) |\uparrow\rangle + \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) |\downarrow\rangle = \underbrace{\psi_0 |0\rangle + \psi_1 |1\rangle}_{\text{QIP}} = \underbrace{\psi_{\alpha} |\alpha\rangle + \psi_{\beta} |\beta\rangle}_{\text{quantum chemistry}}.$$

➤ Operatoren und Produktzustände des Gesamtsystems, ... falls dessen ZUstände diagonal sind in $\{\mathbf{I}^2, l_z, \mathbf{s}^2, s_z\}$

$$|\ell, s, m_\ell, m_s\rangle = |\ell, m_\ell\rangle |s, m_s\rangle = |\ell s m_\ell m_s\rangle$$

$$\mathbf{I}^2 |\ell m_\ell\rangle = \ell(\ell + 1) \hbar^2 |\ell m_\ell\rangle, \quad l_z |\ell m_\ell\rangle = m_\ell \hbar |\ell m_\ell\rangle$$

$$\mathbf{s}^2 |s m_s\rangle = s(s + 1) \hbar^2 |s m_s\rangle, \quad s_z |s m_s\rangle = m_s \hbar |s m_s\rangle$$

(sogenannten) 'ungekoppelte' Basis oder Produktbasis

➤ Gesamte Spin-Bahn Bewegung der Elektronen: ... kann mittels verschiedener Sätze kommutierenden Operatoren klassifiziert werden: $\{\mathbf{I}^2, l_z, \mathbf{s}^2, s_z\}$ or $\{\mathbf{I}^2, \mathbf{s}^2, \mathbf{j}^2, j_z\}$

➤ 'Gekoppelte' Basis: $|\ell s j m_j\rangle$... erfüllen die bekannten Eigenwertgleichungen

$$\mathbf{I}^2 |\ell s j m_j\rangle = l(l + 1) \hbar^2 |\ell s j m_j\rangle, \quad \mathbf{j}^2 |\ell s j m_j\rangle = j(j + 1) \hbar^2 |\ell s j m_j\rangle$$

$$\mathbf{s}^2 |\ell s j m_j\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\ell s j m_j\rangle, \quad j_z |\ell s j m_j\rangle = m_j \hbar |\ell s j m_j\rangle$$

8.7.b. Kopplung von zwei Drehimpulsen

Produkt- vs. gekoppelte Basiszustände:

➤ Betrachten zwei Drehimpulse $\{\mathbf{j}_1^2, j_{1z}, \mathbf{j}_2^2, j_{2z}\}$ mit der **Produktbasis** und bekannten EW-Gleichungen $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$

$$\mathbf{j}_1^2 |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle = j_1(j_1 + 1) \hbar^2 |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle, \quad j_{1z} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle = m_1 \hbar |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$$

8. Spin

- Produktraum wird als Tensorraum von einem **vollständigen Satz von $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ Produktfunktionen** aufgespannt:

$$\dim(\mathfrak{h}_{j_1, j_2}) = \dim(\mathfrak{h}_{j_1}) \cdot \dim(\mathfrak{h}_{j_2}) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1), \quad \mathfrak{h}_{j_1, j_2} = \mathfrak{h}_{j_1} \otimes \mathfrak{h}_{j_2}$$

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2| = 1$$

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j'_1 m'_1, j'_2 m'_2 \rangle = \delta_{j_1, j'_1} \delta_{j_2, j'_2} \delta_{m_1, m'_1} \delta_{m_2, m'_2}$$

Clebsch-Gordan Entwicklung:

- Wechsel zwischen gekoppelter und ungekoppelter (Produkt-) Basis; diese Transformation ist gegeben als:

$$|j_1 j_2 j m_j\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1 m_1 j_2 m_2\rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_1 j_2 j m_j\rangle$$

$$|j_1 m_1 j_2 m_2\rangle = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m_j=-j}^j |j_1 j_2 j m_j\rangle \langle j_1 j_2 j m_j | j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$$

$$\text{Clebsch-Gordan Koeffizienten} \equiv \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m_j \rangle = C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{j m} = C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$$

- Die Clebsch-Gordan Koeffizienten sind (spezielle) Fourierkoeffizienten, die beim Basiswechsel zwischen zwei orthogonalen Basen auftreten.
- Diese Koeffizienten treten sehr häufig bei der Beschreibung von Multi-Qubit bzw. (atomaren und molekularen) Vielteilchensystemen auf, aber auch an vielen anderen Stellen.

- **Gruppentheorie:** Das Tensorprodukt zweier Darstellungen \mathfrak{h}_{j_1} und \mathfrak{h}_{j_2} verschiedener Drehimpulse kann allgemein in eine **Summe irreduzibler Darstellungen des Gesamtdrehimpulses** zerlegt werden:

$$\mathfrak{h}_{j_1} \otimes \mathfrak{h}_{j_2} = \mathfrak{h}_{j_1+j_2} \oplus \mathfrak{h}_{j_1+j_2-1} \oplus \dots \oplus \mathfrak{h}_{|j_1-j_2|}.$$

8.8. Elektronen in äußeren Feldern

8.8.a. Elektronen im äußeren Magnetfeld

- **Hamiltonoperator:**

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \mu_B \left(\frac{\mathbf{L}}{\hbar} + \boldsymbol{\sigma} \right) \cdot \mathbf{B} + \text{Spin - Bahn - WW}$$

- **SG:** $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H |\psi(t)\rangle$ in Komponentenform:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \left[\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} \right) \mathbb{1} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right] \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

Pauli-Gleichung: nichtrelativistische Wellengleichung für Spin-1/2 Teilchen

8.8.b. Bewegung einer Ladung in einem zeitabhängigen em-Feld

➤ Hamiltonoperator:

$$H = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + e\Phi(\mathbf{r}, t) + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}$$

➤ Allgemeine Pauli-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} = \left\{ \left(\frac{1}{2m} \left[\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 + e\Phi(\mathbf{r}, t) \right) \mathbb{1} + \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B} \right\} \begin{pmatrix} \psi_+(\mathbf{r}, t) \\ \psi_-(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}$$

8.9. Aufgaben

Siehe Übungen.

9. Näherungsmethoden zur Berechnung stationärer Zustände

9.1. Ritzsches Variationsverfahren

9.1.a. Herangehen

➤ Betrachten stationäre SG und beliebig normiertes: $|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \underbrace{\langle n|\psi\rangle}_{c_n}$, dann offenbar:

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle, \quad E_0 < E_1 \leq E_2 \quad \dots \text{nichtentartet}$$

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0 \quad \Longrightarrow \quad E_0 \leq \langle\psi|H|\psi\rangle \quad \forall |\psi\rangle$$

➤ **Grundzustandsenergie:** Berechnung des Minimums des Integrals

$$\langle\psi|H|\psi\rangle = \int d^N r \psi^* H \psi \quad \text{mit} \quad \langle\psi|\psi\rangle = \int d^N r \psi^* \psi = 1$$

➤ **Praktisches Herangehen:** Wahl einer **Testfunktion** mit unbekanntem Parameters α, β, \dots

$$\mathcal{J}(\alpha, \beta, \dots) = \langle\psi(\mathbf{r}; \alpha, \beta, \dots)|H|\psi(\mathbf{r}; \alpha, \beta, \dots)\rangle, \quad \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \beta} = \dots = 0$$

Minimum zum Funktional $\mathcal{J}(\alpha, \beta, \dots)$... direkte Variation; Ritzsche Variation

➤ Angeregte Zustände: ψ_o sei (bekannt) Grundzustand,

$$E_1 = \min \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle \quad \text{mit NB:} \quad \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = 1, \quad \langle \psi_1 | \psi_o \rangle = 0$$

$$E_2 = \min \langle \psi_2 | H | \psi_2 \rangle \quad \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1, \quad \langle \psi_2 | \psi_o \rangle = 0, \quad \langle \psi_2 | \psi_1 \rangle = 0$$

:

Je höher die Anregung, umso mehr NB und umso komplizierter ist folglich das Variationsproblem.

Beispiel (Grundzustand und erster angeregter Zustand des harmonischen Oszillators):

$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$, Testfunktion $\psi(x)$, $\psi(x \rightarrow \pm\infty) = 0$, normierbarer Grundzustand ohne Knoten

$$\psi(x, \alpha) = A \exp\left(-\frac{\alpha x^2}{2}\right), \quad \text{Normierung:} \quad A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4}$$

$$\mathcal{J}(\alpha) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \frac{1}{4} \left(\frac{\hbar^2 \alpha}{m} + \frac{m \omega^2}{\alpha} \right), \quad \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \alpha} \stackrel{!}{=} 0 = \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m \omega^2}{4 \alpha^2} \quad \rightsquigarrow \quad \alpha_o = \frac{m \omega}{\hbar}$$

Näherungsenergie und WF:

$$E_o = \mathcal{J}(\alpha_o) = \frac{\hbar \omega}{2}, \quad \psi_o = \psi(x, \alpha_o) = \left(\frac{m \omega}{\pi \hbar}\right)^{1/4} \exp\left(-\frac{m \omega x^2}{2 \hbar}\right)$$

Berechnung des 1. angeregten Zustandes: ... Testfunktion soll orthogonal zu ψ_0 sein

$$\psi_1(x, \beta) = B x \exp\left(-\frac{\beta x^2}{2}\right), \quad \text{Normierung: } B = \frac{2\beta^{3/2}}{\sqrt{\pi}}$$

$$\mathcal{J}_1(\beta) = \langle \psi_1 | H | \psi_1 \rangle = \frac{3}{4} \left[\frac{\hbar^2 \beta}{m} + \frac{m \omega^2}{\beta} \right] \rightsquigarrow \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \beta} \stackrel{!}{=} 0 \rightsquigarrow \beta_0 = \frac{m \omega}{\hbar}$$

$$E_1 = \mathcal{J}_1(\beta_0) = \frac{3}{2} \hbar \omega, \quad \psi_1 = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)^{1/2} \left(\frac{m \omega}{\hbar}\right)^{3/4} x \exp\left(-\frac{m \omega x^2}{2 \hbar}\right)$$

Beispiel (Grundzustand des H-Atoms): $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z e^2}{r}$... siehe Übungen.

Variationrechnungen:

- Bisher Testfunktionen, die von reellen Parametern α, β, \dots abhängen; **alternativ kann die Form der WF variiert werden:**

$$\min \langle \psi | H | \psi \rangle \quad \text{mit NB: } \langle \psi | \psi \rangle = 1$$

- $\delta \psi$ sein Variation von ψ ; H hermitesch:

$$\langle \delta \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | H | \delta \psi \rangle = \langle \delta \psi | H \psi \rangle + \langle H \psi | \delta \psi \rangle = 0, \quad \langle \delta \psi | \psi \rangle + \langle \psi | \delta \psi \rangle = 0 \quad (\text{NB})$$

9. Näherungsmethoden zur Berechnung stationärer Zustände

- Zusammenfassung mittels eines Langrange-Multiplikators E : ... wobei die Variation nach $\delta \psi$ und $\delta \psi^* = \langle \delta \psi |$ unabhängig betrachtet werden können:

$$\langle \delta \psi | H - E | \psi \rangle + \langle (H - E) \psi | \delta \psi \rangle = 0 \quad \rightsquigarrow \quad (H - E) \psi = 0, \quad (H - E) \psi^* = 0$$

- Häufige Anwendung in der Vielteilchenphysik (Kerne, Ionen, Atome und Moleküle, Cluster, FK, Oberflächen)

9.2. Zeitunabhängige Störungstheorie ohne Entartung (Rayleigh-Schödinger ST)

- Anwendbar, falls ähnliches (benachbartes) System exakt lösbar ist und deren Eigenwerte und EF bekannt sind.

$$\begin{aligned}
 H |n\rangle &= E_n |n\rangle & H_o |n^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle & \dots \text{Loesungen bekannt zu } H_o \\
 H &= H_o + H_1 + H_2 + \dots & E_n &\approx E_n^{(0)} & \dots \text{bekannte Loesungen}
 \end{aligned}$$

- Gesucht:

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle$$

- Annahme: Entwicklung in Potenzreihe möglich

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots \quad E_n^{(k)} \quad \text{k - te Störungskorrekturen}$$

$$|n\rangle = |n^{(0)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \lambda^2 |n^{(2)}\rangle + \dots \quad |n^{(k)}\rangle \quad \text{zum n - ten EW und EF}$$

Störungsreihe mit bekannten ungestörten Energien $E_n^{(o)}$ und WF $|n^{(o)}\rangle$

Bemerkungen

- i) Störungsreihen gelten oftmals als **nicht konvergent**, dennoch können erste Terme $\{ E_n^{(1)}, |n^{(1)}\rangle; E_n^{(2)}, |n^{(2)}\rangle \}$ brauchbare Korrekturen liefern. **Wichtig ist:**

$$E_n, |n\rangle \quad \longrightarrow_{\lambda \rightarrow 0} \quad E_n^{(o)}, |n^{(o)}\rangle$$

Zustände zu endlichem λ dürfen qualitativ nicht vom ungestörten System ($\lambda = 0$) verschieden sein.

- ii) Mitunter können folglich $E_n, |n\rangle$ nicht nach λ entwickelt werden; beispielsweise **können Bindungszustände nicht aus den ungebundenen Zuständen erhalten** werden.

Zerlegung der SG nach Potenzen von λ :

➤ **Koeffizientenvergleich:** Einsetzen der Potenzreihe in SG und Koeffizientenvergleich in $\lambda^0, \lambda^1, \lambda^2, \dots$

$$(H_o + V) |n\rangle = (H_o + \lambda W) |n\rangle = E_n |n\rangle$$

$$(H_o + \lambda W) \left(|n^{(o)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \dots \right) = \left(E_n^{(o)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots \right) \left(|n^{(o)}\rangle + \lambda |n^{(1)}\rangle + \dots \right)$$

➤ Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 H_o |n^{(0)}\rangle &= E_n^{(o)} |n^{(0)}\rangle \\
 H_o |n^{(1)}\rangle + W |n^{(o)}\rangle &= E_n^{(o)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(o)}\rangle \\
 H_o |n^{(2)}\rangle + W |n^{(1)}\rangle &= E_n^{(o)} |n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)} |n^{(o)}\rangle \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

➤ Normierung: von $|n\rangle$ festlegen durch

$$\begin{aligned}
 \langle n^{(0)} | n^{(0)} \rangle &= 1, & \langle n^{(o)} | n \rangle &= 1 & \rightsquigarrow & \lambda \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle + \lambda^2 \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle + \dots = 0 \\
 \langle n^{(0)} | n^{(1)} \rangle &= \langle n^{(0)} | n^{(2)} \rangle = \dots = 0 & & & & \text{für endliche } \lambda
 \end{aligned}$$

intermediäre Normierung

➤ Schrittweise Bestimmung der $E_n^{(k)}$ und $|n^{(k)}\rangle$ durch Entwicklung der $|n^{(k)}\rangle = \sum_{m \neq n} |m^{(0)}\rangle c_m^{(k)}$ und Projektion auf $|n^{(o)}\rangle$

$$\begin{aligned}
 H_o |n^{(1)}\rangle + W |n^{(o)}\rangle &= E_n^{(o)} |n^{(1)}\rangle + E_n^{(1)} |n^{(o)}\rangle \\
 \underbrace{\left\langle n^{(0)} | H_o | \sum_{m \neq n} m^{(0)} c_m^{(1)} \right\rangle}_{=0} + W_{nn} &= E_n^{(o)} \underbrace{\left\langle n^{(0)} | \sum_{m \neq n} m^{(0)} c_m^{(1)} \right\rangle}_{=0} + E_n^{(1)} \implies E_n^{(1)} = W_{nn} = \langle n^{(o)} | W | n^{(o)} \rangle
 \end{aligned}$$

➤ **Projektion** auf $|p^{(o)}\rangle \neq |n^{(o)}\rangle$

$$\left\langle p^{(o)} \left| H_o \right| \sum_{m \neq n} m^{(0)} c_m^{(0)} \right\rangle + W_{pn} = E_n^{(o)} \left\langle p^{(o)} \left| \sum_{m \neq n} m^{(0)} c_m^{(1)} \right\rangle$$

$$W_{pn} = \left(E_n^{(o)} - E_p^{(o)} \right) c_p^{(1)}, \quad c_p^{(1)} = \frac{W_{pn}}{E_n^{(o)} - E_p^{(o)}}$$

$$|n^{(1)}\rangle = \sum_{p \neq n} \frac{\langle p^{(o)} | W | n^{(0)} \rangle}{E_n^{(o)} - E_p^{(o)}} |p^{(1)}\rangle \quad \text{Korrektur 1. Ordnung}$$

➤ Analog auch für Gleichungen in höheren Potenzen von λ

$$E_n^{(2)} = \langle n^{(o)} | W | n^{(1)} \rangle = \sum_{p \neq n} \frac{|\langle p^{(o)} | W | n^{(0)} \rangle|^2}{E_n^{(o)} - E_p^{(o)}}$$

Beobachtungen:

- i) Für den Grundzustand ist die Korrektur 2. Ordnung $E_o^{(2)}$ stets negativ.
 - ii) Falls die Matrixelemente W_{np} von etwa gleicher Größe sind, dann liefern benachbarte Niveaus einen größeren (mitunter dominanten) Beitrag in zweiter Ordnung.
 - iii) Im kontinuierlichen Teil des Spektrums: $\sum_m \dots \rightarrow \int dm \dots$
- **ST brauchbar, wenn** eine sukzessive Approximation konvergiert, d.h. **jede folgende Korrektur klein gegenüber den vorhergehenden Korrekturen ist.**

$$|W_{np}| = \left| \langle n^{(0)} | W | p^{(0)} \rangle \right| \ll |E_n^{(o)} - E_p^{(o)}| \quad n \neq p$$

Beispiel (β -Zerfall von Kernen mit Kernladung $Z + 1$):

$$V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{e^4 m}{\hbar^2 \rho/a} = -\frac{1}{\rho}$$
$$\Delta E = \left(-\frac{e^4 m}{\hbar^2}\right) \left\langle nl \left| \frac{1}{\rho} \right| nl \right\rangle = -\frac{Z}{n^2} \text{ Hartree} \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta E_{\text{exakt}} = -\frac{1}{n^2} \left(Z + \frac{1}{2} \right)$$