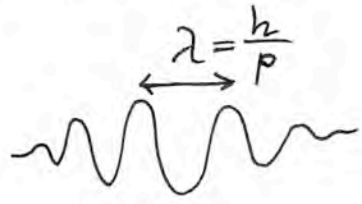
0. Wiederholung: Grundlagen der Quantenmechanik

Experimenteller Befund:

Materiewellen mit Relation (de Broglie):

$$\boxed{\underset{\text{Impuls}}{\vec{p}} = \hbar \underset{\text{Wellenvektor}}{\vec{k}}}$$



$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{h}{|\vec{p}|}$$

Außerdem (Planck, Einstein):

$$\boxed{E = \hbar\omega}$$

Energie   Frequenz

(Bem.: $\vec{p} = \hbar\vec{k} \Leftrightarrow E = \hbar\omega$ wegen Relativitätstheorie: $(E, c\vec{p})$ und $(\omega, c\vec{k})$ bilden Vierervektoren)

Für Teilchen der Masse m (nicht-relativistisch):

$$\boxed{E = \frac{\vec{p}^{\,2}}{2m}}$$

Vergleich mit oben ⇒

$$\boxed{\hbar\omega = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}}$$

⇒ Suche Wellengleichung mit dieser "Dispersionsrelation" $\omega(\vec{k})$!

Kennen eine Lösung: Ebene Welle

$$\psi(\vec{r},t) \sim e^{i(\vec{k}\vec{r}-\omega t)}$$

$$i\hbar\partial_t\psi = \overbrace{\hbar\omega}^{E}\psi$$

$$-i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}\psi = +\underbrace{\hbar\vec{k}}_{\vec{p}}\psi$$

$\Rightarrow$ ψ erfüllt die Gleichung

$$\boxed{i\hbar\partial_t\psi = \frac{(-i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}})^2}{2m}\psi \equiv \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m}\psi}$$

Impulsoperator $\hat{\vec{p}} \equiv -i\hbar\vec{\nabla}_{\vec{r}}$

$\Rightarrow$ <u>Schrödingergleichung</u> (SGl) für freies Teilchen (kein Potential)

Superpositionsprinzip: Mit ψ_1 und ψ_2 ist auch

$$\lambda_1\psi_1 + \lambda_2\psi_2$$

eine Lösung!
(SGl ist linear)

Bedeutung von $\psi \in \mathbb{C}$?

Indiz: $\int d^3\vec{r}\, \underbrace{|\psi(\vec{r},t)|^2}_{\text{erhaltene Dichte}} \equiv \text{const}_t$

Korrekte Deutung (Max Born):

$dV \cdot |\psi(\vec{r},t)|^2$ = <u>Wahrscheinlichkeit</u>, bei einer Messung das Teilchen im Volumen dV um $\vec{r}$ zu beobachten

Potential $V(\vec{r})$ in SGl ?

Hinweis. $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \underbrace{V_0}_{\text{const}}$ korrekt wiedergegeben durch:

$$i\hbar \partial_t \psi = \left(\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V_0\right)\psi$$

$\Rightarrow$ Versuch:

$$i\hbar \partial_t \psi = \underbrace{\left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\vec{r})\right]}_{\hat{H} \,=\, \text{Hamiltonoperator (Energie-Operator)}}\psi$$

Weiterhin $|\psi|^2$ erhalten! ✓

Allgemeines elektromagnetisches Feld:

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\partial_t \vec{A} - \vec{\nabla}\varphi$$
$$\vec{B} = \vec{\nabla}\times\vec{A}$$

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\left(\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c}\vec{A}(\vec{r})\right)^2}{2m} + q\varphi(\vec{r})}$$

[hier: CGS; sonst kein c in SI]

q = Ladung

Vorsicht: $$\left(\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c}\vec{A}\right)^2 = \hat{\vec{p}}^2 - \frac{q}{c}\underbrace{\left(\hat{\vec{p}}\vec{A} + \vec{A}\hat{\vec{p}}\right)}_{= -i\hbar(\vec{\nabla}\vec{A}) + 2\vec{A}(-i\hbar\vec{\nabla})} + \frac{q^2}{c^2}\vec{A}^2$$

(!)

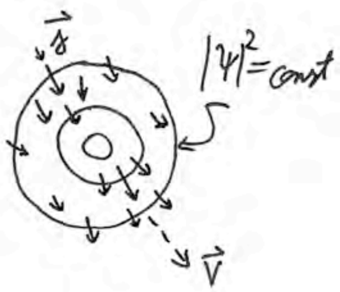
Nochmal Erhaltung der W.k. dichte:

Es gilt (aus der SGl):

$$\partial_t |\psi|^2 + \operatorname{div}\vec{j} \equiv 0$$

mit der Stromdichte

$$\vec{j} = \mathrm{Re}\left[\psi^* \underbrace{\frac{\hat{\vec{p}} - \frac{q}{c}\vec{A}}{m}}_{\hat{\vec{v}}}\psi\right]$$



(vergleiche $\vec{j} = \rho\vec{v}$ bei Fluiden) zeitabhängige SGl $\quad i\hbar\partial_t \Psi(\vec{r},t) = \hat{H}\,\Psi(\vec{r},t)$

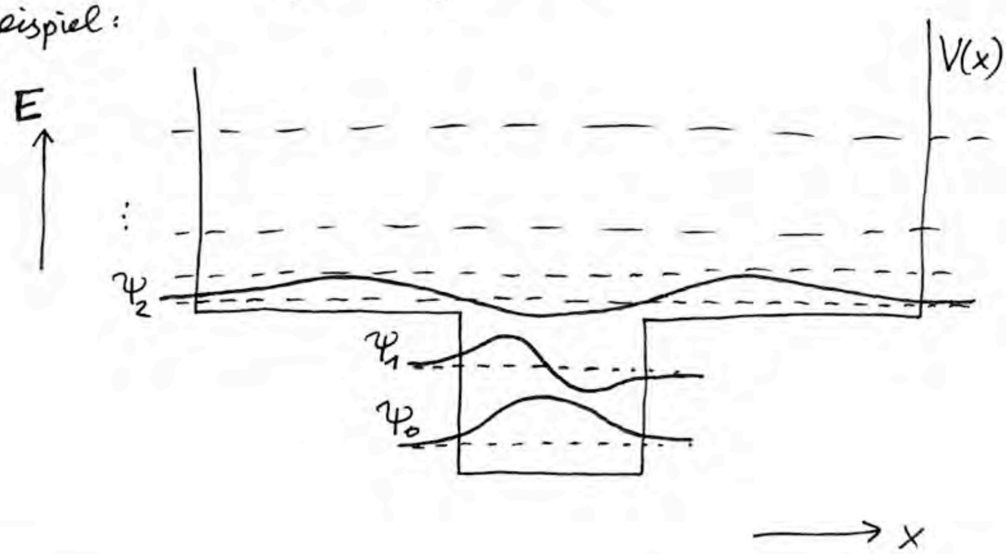
$\Rightarrow$ Ansatz $\quad \Psi(\vec{r},t) \overset{!}{=} \psi_n(\vec{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}$ liefert

<u>zeitunabh.</u> SGl :
(stationäre)

$$\boxed{\hat{H}\psi_n \overset{!}{=} E_n \psi_n}$$

$\psi_n(\vec{r})$: Energie-Eigenzustände
E_n : Energie-Eigenwerte

Beispiel:



$\hat{H}$ = hermitescher Operator $\quad (\hat{H}^+ = \hat{H}$, weil $\hat{\vec{p}}^+ = \hat{\vec{p}})$

$\Rightarrow$ Eigenwerte sind reell, $E_n \in \mathbb{R}$
und ψ_n können als Orthonormalbasis gewählt werden:

$$\int \psi_n^*(\vec{r})\,\psi_m(\vec{r})\, d^3\vec{r} = \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & n=m \\ 0 & n\neq m \end{cases}$$

Basisunabhängige Schreibweise:

$$\underbrace{|\psi\rangle}_{\text{"ket"}} = \text{Vektor im Hilbertraum}$$

$\Rightarrow$ z.B.: $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

~~Ortsbasis:~~ $\cancel{\langle\vec{r}|\psi_n\rangle \equiv \psi_n(\vec{r})}$ (Bem.: nicht $|\psi(x)\rangle$!!!!)

Skalarprodukt:

$$\underbrace{\langle\psi|}_{\text{"bra"}}\underbrace{\varphi\rangle}_{\text{"ket"}} = \int d^3\vec{r}\ \psi^*(\vec{r})\ \varphi(\vec{r})$$

$\downarrow$ $\downarrow$
Darstellung dieser beiden Vektoren im Ortsraum

$\Rightarrow$ $\langle\psi|\varphi\rangle = \langle\varphi|\psi\rangle^*$

$\Rightarrow$ also $\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}$ für ONB = Orthonormalbasis

Setze ~~Ortseigenfunkt~~ Ortsbasis:

$|\vec{r}_0\rangle$ habe Ortsdarstellung $\delta(\vec{r}-\vec{r}_0)$

$$\Rightarrow \quad \langle\vec{r}_0|\psi\rangle = \int d^3\vec{r}\ \delta(\vec{r}-\vec{r}_0)\ \psi(\vec{r})$$
$$= \psi(\vec{r}_0) \quad ⊛$$

Matrixelemente eines Operators bezüglich einer Basis $|\varphi_n\rangle$:

$$\langle\varphi_m|\hat{A}\varphi_n\rangle \equiv \langle\varphi_m|\hat{A}|\varphi_n\rangle$$
$$\equiv A_{mn}$$

⊛ Also: $\langle\psi|\varphi\rangle = \int d^3\vec{r}\ \langle\psi|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\varphi\rangle$

Entwicklung eines Vektors in einer Orthonormal-Basis:

Ansatz: $$\underbrace{|\Psi\rangle}_{\text{beliebig}} = \sum_n c_n |\varphi_n\rangle$$

$$\Rightarrow \langle\varphi_m|\Psi\rangle = \sum_n c_n \underbrace{\langle\varphi_m|\varphi_n\rangle}_{\delta_{mn}}$$

$$= c_m$$

Entwicklungskoeffizient

$$\Rightarrow \text{Also: } |\Psi\rangle = \sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\Psi\rangle$$

$$\Rightarrow \quad \hat{A}|\Psi\rangle = \sum_n \hat{A}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|\Psi\rangle$$

$$\langle\varphi_m|\hat{A}|\Psi\rangle = \sum_n \underbrace{\langle\varphi_m|\hat{A}|\varphi_n\rangle}_{A_{mn}}\langle\varphi_n|\Psi\rangle$$

$\Rightarrow$ mit $c_n = \langle\varphi_n|\Psi\rangle$ bekommen wir:

$$\boxed{i\hbar\,\dot{c}_n = \sum_m H_{nm} c_m}$$

~~?~~ zeitabh. SGl in diskreter (beliebiger) Basis

Bsp.: Impulsbasis

$|\vec{p}\rangle$ habe Ortsdarstellung $\dfrac{e^{i\frac{\vec{p}}{\hbar}\vec{r}}}{(2\pi\hbar)^{3/2}}$

$\Rightarrow$

$$\langle\varphi|\Psi\rangle = \int d^3\vec{p}\ \langle\varphi|\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|\Psi\rangle$$

$$= \int d^3\vec{p} \int d^3\vec{r}\,' \int d^3\vec{r} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\varphi^*(\vec{r}\,')\, e^{i\frac{\vec{p}}{\hbar}(\vec{r}\,'-\vec{r})}\,\Psi(\vec{r})$$

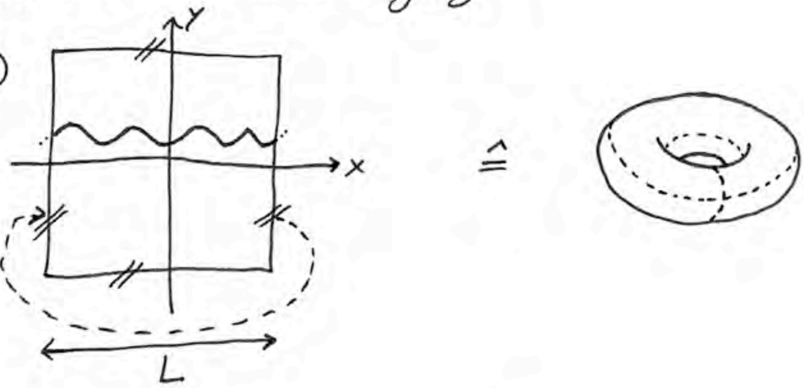
$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int d^3\vec{r}\,' d^3\vec{r}\ \varphi^*(\vec{r}\,')\ \underbrace{(2\pi)^3\delta^3\left(\frac{\vec{r}\,'-\vec{r}}{\hbar}\right)}_{=(2\pi\hbar)^3\delta^3(\vec{r}\,'-\vec{r})}\ \Psi(\vec{r})$$

$$= \int d^3\vec{r}\ \varphi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) \quad \checkmark$$

Diskrete Impuls-Basis

Großer Kasten & periodische Randbedingungen

(z.B. 2D)

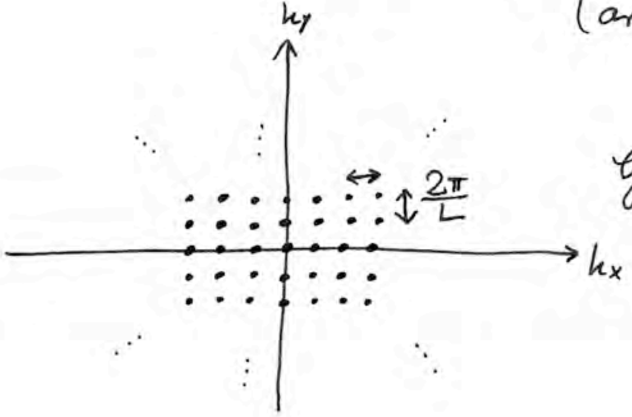


$\psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z)$ und analog für y, z

$\Rightarrow$ für $\psi \sim e^{i\vec{k}\vec{r}}$: $\quad e^{ik_xL} \stackrel{!}{=} 1$

$\Leftrightarrow \quad k_x = \frac{2\pi}{L} n_x \quad$ mit $\quad n_x \in \mathbb{Z}$

(analog k_y, k_z)



Gitter im "reziproken Raum" = Impulsraum

Normierung: $\quad \int_{\text{Kasten}} |\psi|^2 d^3\vec{r} \stackrel{!}{=} 1 \quad \Rightarrow$

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{Vol}}}$$

$\cancel{\vec{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z)}$

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L}\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$$

$\Rightarrow$ Entwickle allg. Wellenfunktion:

$$|\psi\rangle = \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}\rangle\langle\psi_{\vec{k}}|\psi\rangle$$

(≙ Fourier-Reihe)

Kommutator:

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

z.B.:

$$[\hat{x},\hat{p}] = \hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x}$$

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

(Vorstellung: wirkt alles auf $\Psi(x)$)

$$= +i\hbar\Psi \quad \Rightarrow \quad \boxed{[\hat{x},\hat{p}] = i\hbar}$$

$$[\hat{y},\hat{p}_x] = 0 \quad \text{weil} \quad \partial_x y = 0$$

usw.

$$[V(\hat{x}),\hat{p}] = V(x)(-i\hbar\partial_x) - (-i\hbar\partial_x)V(x)$$
$$= i\hbar\,\partial_x V(x)$$

Antikommutator: $$[\hat{A},\hat{B}]_+ = \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \qquad (= \{\hat{A},\hat{B}\})$$

Bem.:

$$\langle\Psi|[\hat{A},\hat{B}]|\Psi\rangle^* = \langle\Psi|\,([\hat{A},\hat{B}])^+\,|\Psi\rangle$$
$$= \langle\Psi|\,(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^+\,|\Psi\rangle$$
$$= \langle\Psi|\,\hat{B}^+\hat{A}^+ - \hat{A}^+\hat{B}^+\,|\Psi\rangle$$

wenn $\hat{A}^+ = \hat{A}$ und $\hat{B}^+ = \hat{B}$ ($\hat{A},\hat{B}$ hermitesch)

$$= \langle\Psi|\,[\hat{B},\hat{A}]\,|\Psi\rangle = -\langle\Psi|[\hat{A},\hat{B}]|\Psi\rangle$$

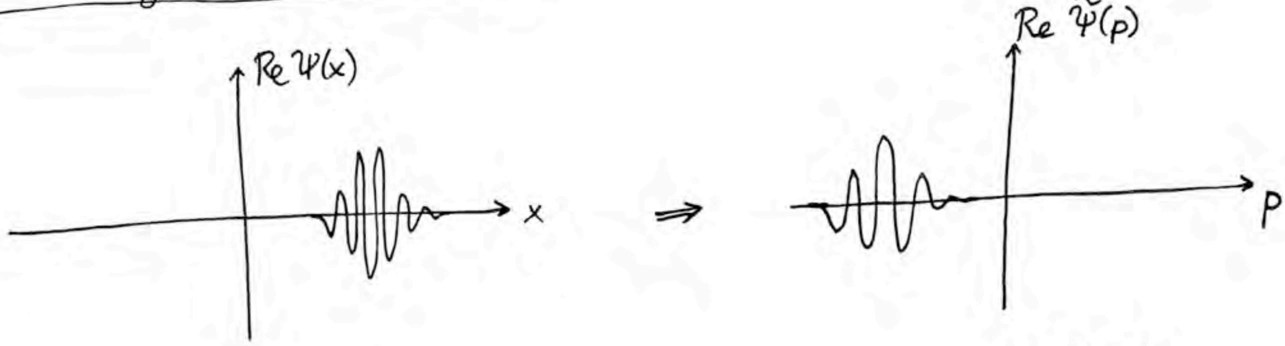
$\Rightarrow$ für $\hat{A},\hat{B}$ hermitesch: $$\langle\Psi|[\hat{A},\hat{B}]|\Psi\rangle \in i\mathbb{R}$$

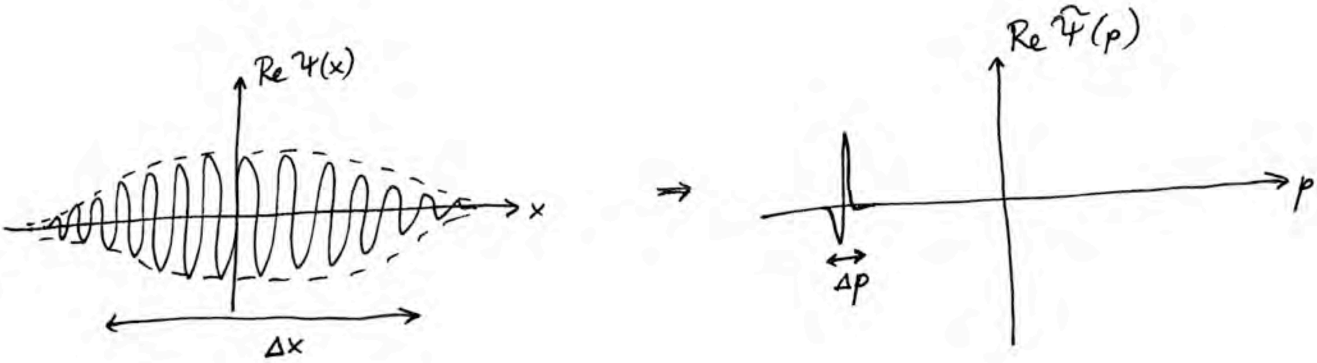
rein imaginär

und: $$\langle\Psi|\,[\hat{A},\hat{B}]_+\,|\Psi\rangle \in \mathbb{R}$$

rein reell

Heisenbergs Unschärferelation





Heisenberg:

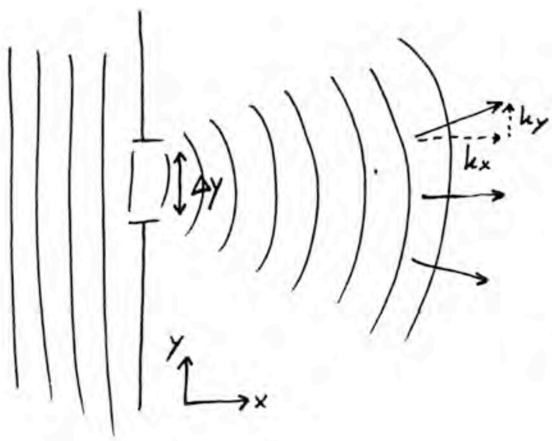
$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}}$$

$$\Delta x \equiv \sqrt{\langle \Psi | (\hat{x} - \langle \hat{x} \rangle)^2 | \Psi \rangle}$$

$$\Delta p \equiv \sqrt{\langle \Psi | (\hat{p} - \langle \hat{p} \rangle)^2 | \Psi \rangle}$$

$$\langle \hat{x} \rangle \equiv \langle \Psi | \hat{x} | \Psi \rangle \quad \text{usw.}$$

$\Rightarrow$ z.B. Beugung:



Betrachte nur y-Richtung:

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta y \cdot \hbar \Delta k_y \geq \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta k_y \geq \frac{1}{2\Delta y}$$

$\Rightarrow$ Winkelunschärfe:

$$\frac{\Delta k_y}{k_x} \geq \frac{1}{2 \underbrace{k_x \Delta y}_{\sim \text{Zahl der Wellenlängen in } \Delta y}}$$

z.B. Abschätzung der Grundzustands-Ausdehnung:

$$E = E(\Delta x) \text{ minimieren!}$$

$$= \underset{\substack{\uparrow \\ \Delta x}}{\text{pot. En.}} + \underset{\substack{\uparrow \\ \Delta p \sim 1/\Delta x}}{\text{kin. En.}}$$

Bsp.: H-Atom

hängt von Details der Wellenfkt. ab!

grob:

$$E \approx -\frac{e^2 \cdot \text{const}}{\Delta x} + \frac{\Delta p^2}{2m} \geq -\frac{e^2 \cdot \text{const}}{\Delta x} + \frac{\hbar^2}{8m\,\Delta x^2}$$

$$\Rightarrow \text{minimiere: } \frac{dE}{d\Delta x} \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow$$

$$+\frac{e^2 \cdot \text{const}}{\Delta x^2} - \frac{\hbar^2}{4m\,\Delta x^3} \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow \Delta x = \frac{\hbar^2}{4m e^2 \cdot \text{const}}$$

Bohr-Radius (bis auf Zahlenfaktor)

Allgemeiner Beweis für Unschärferelation:

seien $\hat{A}, \hat{B}$ hermitesch

Def.: $|\varphi_A\rangle = \hat{A}|\psi\rangle$

$|\varphi_B\rangle = \hat{B}|\psi\rangle$

$\Rightarrow$ Cauchy-Schwartz sagt:

$$|\underbrace{\langle\varphi_A|\varphi_B\rangle}_{\langle\hat{A}\hat{B}\rangle}|^2 \le \underbrace{\langle\varphi_A|\varphi_A\rangle}_{\langle\hat{A}^2\rangle}\underbrace{\langle\varphi_B|\varphi_B\rangle}_{\langle\hat{B}^2\rangle}$$

denn

$$\langle\hat{A}\psi|\hat{A}\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}^+\hat{A}\psi\rangle \underset{\hat{A}^+=\hat{A}}{=} \langle\psi|\hat{A}^2|\psi\rangle$$

Trick:

$$\langle\hat{A}\hat{B}\rangle = \frac{1}{2}\Big(\underbrace{\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle}_{\in i\mathbb{R}} + \underbrace{\langle[\hat{A},\hat{B}]_+\rangle}_{\in\mathbb{R}}\Big)$$

$$\Rightarrow |\langle\hat{A}\hat{B}\rangle|^2 = \frac{1}{4}\left(|\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle|^2 + \langle[\hat{A},\hat{B}]_+\rangle^2\right) \le \langle\hat{A}^2\rangle\langle\hat{B}^2\rangle$$

$\Rightarrow$ speziell:

$$\langle\hat{A}^2\rangle\langle\hat{B}^2\rangle \ge \frac{1}{4}|\langle[\hat{A},\hat{B}]\rangle|^2$$

für $\hat{x}, \hat{p}$:

$$\hat{A} := \hat{x} - \langle\hat{x}\rangle \equiv \delta\hat{x}$$

$$\hat{B} := \hat{p} - \langle\hat{p}\rangle \equiv \delta\hat{p}$$

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

$$\Rightarrow \langle\delta\hat{x}^2\rangle\langle\delta\hat{p}^2\rangle \ge \frac{\hbar^2}{4} \quad \checkmark$$

Nochmal Zeitentwicklung:

$$i\hbar\partial_t|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$$

$\hat{H}$ $\underset{(!)}{\underline{\text{zeitunabh.}}}$ $\Rightarrow$ Energie-Eigenbasis $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

$\Rightarrow$ Entwickle

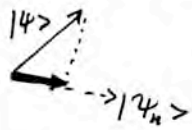
$$\underbrace{|\psi(t=0)\rangle}_{\text{gegeben}} = \sum_n |\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi(t=0)\rangle$$

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|\psi(t=0)\rangle$$

$$\equiv \hat{U}(t)|\psi(t=0)\rangle$$

$\hat{U}(t)$: Zeitentwicklungsoperator

__hier:__ $\hat{U}(t) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\underbrace{|\psi_n\rangle\langle\psi_n|}_{\text{"Projektor" auf }|\psi_n\rangle}$



Könnten auch schreiben:

$$i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}(t) = \hat{H}\,\hat{U}(t) \qquad \text{[Check durch Einsetzen!]}$$

Das funktioniert auch für __zeitabh.__ $\hat{H}(t)$.

Immer: $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)|\psi(t=0)\rangle$

Check: $i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle = \underbrace{\left(i\hbar\partial_t\hat{U}(t)\right)}_{\hat{H}\hat{U}(t)}|\psi(t=0)\rangle$

$$= \hat{H}|\psi(t)\rangle \quad ✓$$

Bem.: $\hat{U}$ ist unitär, also $\hat{U}^+ = \hat{U}^{-1}$, d.h. $\hat{U}^+\hat{U} = \mathbb{1}$

$\Rightarrow$ Erwartungswerte:

$$\langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle$$
$$= \langle \hat{U}(t)\psi_0 | \hat{A} | \hat{U}(t)\psi_0 \rangle$$
$$= \langle \psi_0 | \underbrace{\hat{U}^+(t)\hat{A}\hat{U}(t)}_{\substack{\equiv \ (\text{Def.}) \\ \hat{A}(t)}} | \psi_0 \rangle$$

$\hat{A}(t) \longleftarrow$ Heisenberg-Zeitentwicklung von $\hat{A}$

(alternativ zur Entwicklung von $|\psi\rangle$)

(Bem. zur Notation: manchmal $\hat{A}_H(t)$; hier: lasse "H" weg)

$$i\hbar \frac{d}{dt}\hat{A}(t) = \left[i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}^+(t)\right]\hat{A}\hat{U}(t)$$
$$+ \hat{U}^+(t)\hat{A}\left[i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}(t)\right]$$
$$+ \hat{U}^+(t)\underbrace{\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}}_{\text{falls } \hat{A} \text{ explizit zeitabh.!}}\hat{U}(t)$$

(schon im Schrödingerbild)

$$= -\hat{H}\hat{U}^+(t)\hat{A}\hat{U}(t)$$
$$+ \hat{U}^+(t)\hat{A}\hat{H}\hat{U}(t)$$
$$+ \hat{U}^+(t)\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\hat{U}(t)$$

verwende: $\hat{U}^+\hat{A}\hat{H}\hat{U} = \hat{U}^+\hat{A}\hat{U}\underbrace{\hat{U}^+\hat{H}\hat{U}}_{\hat{H}(t)}$

$$\Rightarrow \quad \underline{i\hbar\frac{d}{dt}\hat{A}(t) = [\hat{A}(t), \hat{H}(t)]} + \underbrace{\frac{\partial\hat{A}(t)}{\partial t}}_{\hat{U}^+\frac{\partial\hat{A}}{\partial t}\hat{U}}$$

Heisenberg-Bewegungsglg.

= partielle Zeitableitung im Heisenbergbild

Bem.: $(\hat{x}^5)(t) = \hat{U}^+\hat{x}^5\hat{U} \equiv \hat{U}^+\hat{x}\hat{U}\hat{U}^+\hat{x}\hat{U}\ldots = (\hat{x}(t))^5$ usw.

Bem. zum Aufwand für d-dim. Hilbertraum:

- $i\hbar \partial_t |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle$ $\rightsquigarrow$ d gekoppelte DGl!
- $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{U}(t) = \hat{H}(t) \hat{U}(t)$ $\rightsquigarrow$ $\underline{\underline{d^2}}$ gekoppelte DGl!

  (aber Lsg. für <u>beliebigen</u> Anf.zustand)
- $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A}(t) = [\hat{A}(t), \hat{H}(t)] \; \left(+ \frac{\partial \hat{A}}{\partial t}(t)\right)$ $\rightarrow$ d^2 DGl <u>für jeden Op.</u>