

II Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik eines Teilchens

1. Operatoren und Kommutatoren

a) Wellenfunktion $\psi(\vec{r}, t) \in$ Raum der quadratintegrierbaren Funktionen (Normierbarkeit)

b) Operator \underline{A} ist über Vorschrift definiert: $\psi(\vec{r}, t) \rightarrow \varphi(\vec{r}, t)$:

$$\underline{A} \psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r}), \text{ Zeitargument mitdenken!}$$

Beispiel: $\underline{A} \psi(\vec{r}) = \hat{a} e^{\psi(\vec{r})} + i \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) = \underline{\varphi}(\vec{r})$

c) \underline{A} ist linearer Operator, wenn

$$\underline{A} \psi_1 = \varphi_1, \underline{A} \psi_2 = \varphi_2 \implies \underline{A} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

lineare Superposition, c_1, c_2 sind komplexe Zahlen

lineare Operatoren erhalten Eigenschaft der hermiteschen Wellenfunktion

Beispiel: Impuls \underline{p} ist linearer Operator:

$$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} (c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2) = c_1 \underbrace{\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi_1}_{\varphi_1} + c_2 \underbrace{\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi_2}_{\varphi_2} \quad \checkmark$$

Exponentialfunktion ist nichtlinearer Operator:

$$e^{c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2} \neq e^{c_1 \psi_1} + e^{c_2 \psi_2}$$

d) i.a. ist Anwendung von Operatoren nicht vertauschbar (nicht kommutativ)

$$\underline{A} \underline{B} \psi \neq \underline{B} \underline{A} \psi$$

Beispiel: $\underline{B} = p_x = \frac{\hbar}{i} \partial_x, \underline{A} = x$

$$\underline{B} \underline{A} \psi = \frac{\hbar}{i} \partial_x (x \psi(x)) = \frac{\hbar}{i} \psi + x \frac{\hbar}{i} \partial_x \psi$$

$$\underline{A} \underline{B} \psi = x \frac{\hbar}{i} \partial_x \psi$$

$$\underbrace{(\underline{A} \underline{B} - \underline{B} \underline{A})}_{\neq 0} \psi = -\frac{\hbar}{i} \psi = i \hbar \psi$$

e) Kommutator definition:

$$(\underline{A} \underline{B} - \underline{B} \underline{A}) \equiv [\underline{A}, \underline{B}] \text{ "Kommutator von } \underline{A} \text{ und } \underline{B} \text{"}$$

wenn $[\underline{A}, \underline{B}] = 0$ " \underline{A} und \underline{B} sind vertauschbar "

$[\underline{A}, \underline{B}] \neq 0$ " \underline{A} und \underline{B} nicht vertauschbar "

Beispiele:

$$[x_i, \frac{\hbar}{i} \partial_x] = [x_i, p_x] = i \hbar$$

$$[y_i, \frac{\hbar}{i} \partial_x] = [y_i, p_x] = 0$$

allgemein Kommutatorregel für kartesisch Koordinaten:

$$[x_i, \frac{\hbar}{i} \partial_{x_j}] = [x_i, p_j] = i \hbar \delta_{ij}$$

$$\partial_{x_j} = \partial_j = \frac{\partial}{\partial x_j}$$

Impuls und Ort zu denselben kartesisch Richtungen vertauschen willt.

2. Skalarprodukt und Operatoren

a) Definition Skalarprodukt zweier Funktionen φ, ψ

$$(\varphi, \psi) = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \rightarrow \text{komplexe Zahl}$$

Abbildung

Eigenschaften:

• Lineare Abbildung in ψ und φ

$$\bullet (\varphi, \psi)^* = (\psi, \varphi)$$

- $(\varphi, \varphi) \geq 0$
- $(\varphi, \varphi) = 0 \rightarrow \varphi(\vec{r}) = 0$
- $(\varphi, \underline{0}) = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \underline{0} \varphi(\vec{r})$
- $(\varphi, \underline{0}) = \langle \underline{0} \rangle$

b) \underline{A}^+ heißt „ \underline{A} adjungierter Operator“, wenn

$$(\underline{A}^+ \varphi, \chi) = (\varphi, \underline{A} \chi) \quad : \text{Konstruktion verodrikt}$$

$$\text{d.h.: } \int d^3r (\underline{A}^+ \varphi)^* \chi \stackrel{!}{=} \int d^3r \varphi^* (\underline{A} \chi) \quad \underline{A}^+ \text{ ablesen}$$

c) \underline{A} heißt hermitesch (oder selbstadjungiert), wenn $\underline{A}^+ = \underline{A}$

Beispiele

$$\vec{p} \text{ ist hermitesch: } \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \chi(\vec{r}) = - \int d^3r \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \varphi^*(\vec{r}) \chi(\vec{r})$$

partielle Integration

$$\int d^3r \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \varphi(\vec{r}) \right)^* \chi(\vec{r}) \quad \text{mit } \vec{p}^+ = \vec{p}$$

$$\vec{r} \text{ ist hermitesch } \int d^3r \varphi^*(\vec{r}) \vec{r} \chi(\vec{r}) = \int d^3r (\vec{r} \varphi(\vec{r}))^* \chi(\vec{r}) \quad \vec{r}^+ = \vec{r}$$

d) adjungierter Operator eines Produkts von Operatoren:

$$(\underline{A} \underline{B})^+ = \underline{B}^+ \underline{A}^+$$

Beispiel: $(\vec{\nabla} \vec{r}) = (-\vec{r} \vec{\nabla})^+$ folgt aus:

$$\int d^3r \underbrace{\varphi^* \overline{\nabla}}_{(\overline{\nabla} \varphi)^*} (\overline{\nabla} \varphi) = - \int d^3r \underbrace{\overline{\nabla} \varphi^*}_{(\overline{\nabla} \varphi)^*} (\overline{\nabla} \varphi) = \int d^3r \underbrace{(-\overline{\nabla} \varphi)^*}_{(\overline{\nabla} \varphi)^*} \varphi$$

3. Eigenwertgleichungen für hermitesche Operatoren

$$\underline{A} \varphi_a = a \varphi_a, \quad \underline{A} \text{ sei hermitesch, } \underline{A} = \underline{A}^\dagger$$

Welche Eigenschaften haben Eigenwerte, welche die Eigenfunktion φ

a) Erwartungswerte hermitescher Operatoren:

$$\langle \underline{A} \rangle = \int d^3r \varphi^*(\vec{r}, t) \underline{A} \varphi(\vec{r}, t) = \int d^3r \left(\underline{A} \varphi(\vec{r}, t) \right)^* \varphi(\vec{r}, t) = \langle \underline{A} \rangle^*$$

Die Erwartungswerte $\langle \underline{A} \rangle$ sind reell.

b) Eigenwerte hermitescher Operatoren:

$$\langle \underline{A} \rangle_a = (\varphi_a, \underline{A} \varphi_a) = (\varphi_a, a \varphi_a) = a (\varphi_a, \varphi_a) = a$$

Erwartungswert für stationären Zustand / Eigenfunktion φ_a

$$\langle \underline{A} \rangle_a = (\underline{A} \varphi_a, \varphi_a) = (a \varphi_a, \varphi_a) = a^* (\varphi_a, \varphi_a) = a^*$$

↓ $a = a^*$ Die Eigenwerte sind reell.

→ später: Messgrößen („Observable“) in QM werden

in der Theorie hermitescher Operatoren zugeordnet

c) Eigenfunktionen hermitescher Operatoren:

$$\underline{A} \varphi_n = a_n \varphi_n, \quad \underline{A} \varphi_m = a_m \varphi_m \quad \text{2 Eigenfunktionen } \varphi_n, \varphi_m \text{ zu Eigenwerten } a_n, a_m$$

darüber sind: φ_n und φ_m haben unterschiedliche Eigenwerte $a_n \neq a_m$
 „nicht entartetes Spektrum“ / „Eigenfunktionen“ (i)

φ_n und φ_m haben denselben Eigenwert $a_n = a_m$
 „entartetes Spektrum“ / „Eigenfunktionen“ (ii)

$$\underline{A} \varphi_n = a_n \varphi_n$$

$$\underline{A} \varphi_n = a_n \varphi_n$$

$$(\underline{A} \varphi_m, \varphi_n) = a_m (\varphi_m, \varphi_n)$$

$$(\varphi_m, \underline{A} \varphi_n) = a_n (\varphi_m, \varphi_n)$$

$$\rightarrow a_m (\varphi_m, \varphi_n) = a_n (\varphi_m, \varphi_n) \Leftrightarrow (a_m - a_n) (\varphi_m, \varphi_n) = 0$$

$$\text{i/ falls nicht entartet } (a_m \neq a_n) \rightarrow (\varphi_m, \varphi_n) = 0$$

$$\rightarrow (\varphi_m, \varphi_n) = \int d^3r \varphi_m^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) = \delta_{mn}$$

Eigenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal u. normierbar.

ii/ falls entartet ($a_m = a_n$), so kann i.a. nicht $(\varphi_m, \varphi_n) = 0$ gefordert, kann nach Schmidt'scher Orthogonalisierung verfahren orthogonalisiert werden.

\rightarrow Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators können immer orthogonalisiert werden. $(\varphi_m, \varphi_n) = \delta_{mn}$.

d/ Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators genügen der Vollständigkeitsrelation:

$$\sum_n \varphi_n^*(\vec{r}') \varphi_n(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

Beispiele:

- Sinus-Funktionen $[0, a]$ im Kastenpotential sind ein vollständiges Funktionensystem auf $[0, a]$

- ebene Wellen $e^{ik \cdot \vec{r}}$ bilden $(-\infty, +\infty)$ ein vollständiges System

Folgerung zur Darstellung beliebiger Wellenfunktionen:

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') \psi(\vec{r}', t)$$

$$= \int d^3r' \sum_n \varphi_n^*(\vec{r}') \varphi_n(\vec{r}) \psi(\vec{r}', t)$$

$$= \sum_n \underbrace{\int d^3r' \varphi_n^*(\vec{r}') \psi(\vec{r}', t)}_{\text{Zahl: } c_n(t)} \varphi_n(\vec{r})$$

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

beliebige Wellenfunktion kann als Superposition der Eigenfunktionen
eines hermiteschen Operators aufgeschrieben werden.