



UNIVERSITY ULM



Quantenmechanik

NOCH VORLÄUFIG; KEINE GEWÄHR FÜR DRUCKFEHLER ETC

Author:

Prof. Dr. J. Ankerhold

Inhaltsverzeichnis

I	Teilchen und Wellen	4
1	Vorbemerkungen	4
2	Klassische Mechanik	5
3	Postulate der Quantenmechanik und Materiewellen	6
4	Freies Teilchen und Wellenpakete	8
5	Kontinuitätsgleichung	12
II	Eindimensionale Potentialmodelle	14
1	Zeitunabhängige Schrödingergleichung	14
2	Eindimensionale Potentiale	16
3	Mathematische Grundlagen I	22
III	Das Zwei-Zustands-System	30
1	Motivation	30
2	Mathematische Grundlagen II: Dirac Notation	31
3	Hamiltonoperator	36
4	Mathematische Grundlagen III: Darstellungstheorie	43
IV	Eindimensionaler, harmonischer Oszillator	47
1	Harmonische Näherung eines Potentials	47
2	Leiteroperatoren	48
2.1	Eigenzustände	50
3	Mathematische Grundlagen IV: Transformationstheorie	53
V	Prinzipien der Quantenmechanik	59
1	Messwerte und Messprozess	59
2	Heisenbergsche Unschärferelation	62
3	Translationsoperatoren	64
4	Zeitentwicklung von Mittelwerten (Ehrenfestsches Theorem)	64
5	Darstellungen (Bilder) der Zeitentwicklung	66
6	Superposition, Interferenz, Dichteoperatoren	68
VI	Drehimpuls	70
1	Einführung	70
2	Das Eigenwertproblem	71
3	Bahndrehimpuls	76
VII	Wasserstoffatom - Zentralpotential	79
1	Allgemeine Ansätze	79
2	Das Wasserstoffatom	81
3	Wasserstoff im homogenen Magnetfeld	84

4	Elektronenspin	85
VIII Zeitunabhängige Störungstheorie		87
1	Problemstellung	87
2	Störungstheorie ohne Entartung	88
3	Störungstheorie mit Entartung	91
4	Ritzsches Variationsverfahren	93
IX Zeitabhängige Störungstheorie		95
1	Kein Titel	95
2	Fermis Goldene Regel	98
3	Energie-Zeit Unschärfe	99

II Eindimensionale Potentialmodelle

1 Zeitunabhängige Schrödingergleichung

1. Teilchen im zeitunabhängigen Potenzial

In diesem Abschnitt wollen wir zunächst die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + V(\vec{r}) \right]}_{\text{nicht explizit zeitabhängig}} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II.1})$$

(II.2)

mit zeitunabhängigen Hamiltonoperator so umformulieren, dass wir die Lösung in zwei Teile separieren können: einen Teil, der rein von der Zeit abhängig ist und einen zeitunabhängigen Teil.

Dazu nutzen wir einen sog. *Separationsansatz* und teilen die Wellenfunktion in einen orts- und einen zeitabhängigen Faktor

$$\Psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}) \cdot \chi(t). \quad (\text{II.3})$$

Durch Einsetzen erhalten wir

$$i\hbar \frac{d\chi(t)}{dt} = \chi(t) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}). \quad (\text{II.4})$$

Wir teilen die Gleichung nun auf, sodass eine Seite ausschließlich von t , die andere ausschließlich von \vec{r} abhängig ist, d.h.

$$i\hbar \frac{1}{\chi(t)} \dot{\chi}(t) = \frac{1}{\varphi(\vec{r})} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

$$\stackrel{!}{=} \text{konst} = E \equiv \hbar\omega, \quad (\text{II.6})$$

wobei wir annehmen, dass $\varphi \cdot \chi \neq 0$. Da auf beiden Seiten t und x unabhängig variiert werden können, kann das Gleichheitszeichen für alle t und x nur erfüllt sein, wenn beide Seiten konstant sind. Die eingeführte Konstante E hat dabei die physikalische Einheit einer Energie.

Für den zeitabhängigen Teil der Schrödingergleichung erhalten wir somit

$$i\hbar \dot{\chi}(t) = E\chi(t). \quad (\text{II.7})$$

Diese Differenzialgleichung lässt sich leicht lösen und wir erhalten

$$\chi(t) = A \cdot e^{-iEt/\hbar} = A \cdot e^{-i\omega t}. \quad (\text{II.8})$$

Für den verbleibenden Teil erhalten wir die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}). \quad (\text{II.9})$$

Es ist im Folgenden unser Ziel, diese für verschiedene, einfache Situationen (also verschiedene Potenziale) zu lösen.

Anmerkungen:

- $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi(\vec{r})|^2$ ist zeitunabhängig, falls φ eine zeitunabhängige Schrödingergleichung löst
- Nicht alle Lösungen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung sind quadratintegrierbar und damit physikalisch akzeptabel.
- Die zeitunabhängige Schrödingergleichung ist eine Eigenwertgleichung in einem Funktionenraum (unendlich dimensionaler Vektorraum). Typischerweise treten diskrete Eigenwerte E_n , $n \in \mathbb{N}, \mathbb{Z}, (\mathbb{R})$ auf mit Eigenfunktionen φ_n .

Zum Vergleich: In einem endlich dimensionalen Vektorraum erfolgt die Diagonalisierung einer (symmetrischen bzw. hermiteschen) Matrix M mit Hilfe der Eigenwertgleichung

$$M \vec{v}_n = \lambda_n \vec{v}_n \quad (\text{II.10})$$

mit immer reellwertigen Eigenwerten λ_n . Daraus können wir argumentieren: da E reell sein muss (Energie ist eine messbare Größe, eine sog. Observable, und kann daher nicht komplexwertig sein), muss die „Hamiltonmatrix“ hermitesch sein (Eigenwerte einer hermiteschen Matrix sind stets real): $H = (H^*)^t \equiv H^\dagger$, doch dazu später mehr.

- Für Eigenfunktionen gilt dann

$$\Rightarrow \varphi_n(\vec{r}, t) = \varphi_n(\vec{r}) \cdot e^{-iE_n t/\hbar} \text{ mit } |\varphi_n(\vec{r}, t)|^2 = |\varphi_n(\vec{r})|^2. \quad (\text{II.11})$$

- Superposition: Wie bereits erwähnt, ist

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r}, t) \quad (\text{II.12})$$

ebenfalls eine Lösung, wobei $\{\varphi_n\}$ eine vollständige Basis des Hilbertraums darstellt (dazu ebenfalls später mehr).

2 Eindimensionale Potentiale

Durch die Betrachtung in nur einer Dimension reduziert sich der Ortsraum von $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ zu $x \in \mathbb{R}$ und ermöglicht uns die Betrachtung einfacher Problemstellungen.

Anmerkung: Verschiedene Problemstellungen, Erklärungen und Lösungsansätze zu Rechteckpotentialen finden sich unter <https://www2.physiki.de/PhysKi/index.php/Rechteckpotenziale> (falls der Link nicht mehr funktioniert Physiki + Rechteckpotentiale googeln).

(i) Unendlich hoher Potentialtopf

Das Potenzial

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases}$$

beschreibt einen unendlich hohen Potentialtopf. Da das Teilchen nur über eine endliche Energie E verfügt, ist es innerhalb des Potentialtopfs gefangen. Seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Topfs ist also Null.

Für Bereich II gilt somit

$$\varphi_{\text{II}}(x) = 0, \quad (\text{II.13})$$

während für Bereich I

$$\varphi_{\text{I}} = A_{\text{I}} e^{ikx} + B_{\text{I}} e^{-ikx}, \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar \quad (\text{II.14})$$

eine mögliche Lösung darstellt. Bereits die Randbedingungen bei $x = 0$ und $x = a$ legen fest, dass

$$\varphi_{\text{I}}(0) = 0 \Rightarrow A_{\text{I}} + B_{\text{I}} = 0 \quad (\text{II.15})$$

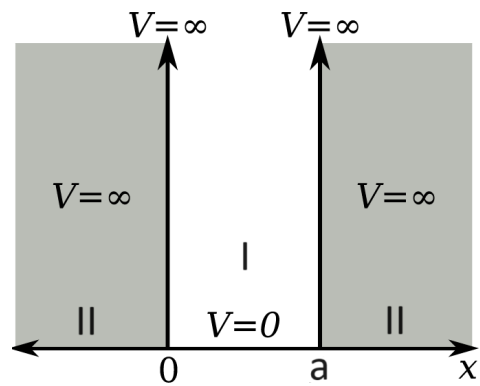
$$\Rightarrow \varphi_{\text{I}}(x) = 2i A_{\text{I}} \cdot \sin(kx) \quad (\text{II.16})$$

$$\varphi_{\text{I}}(a) = 0 \Rightarrow ka \stackrel{!}{=} \pi \cdot n \quad (\text{II.17})$$

$$\Rightarrow k_n = \frac{\pi n}{a}. \quad (\text{II.18})$$

Es sind also nur diskrete Werte für k zulässig. Für die Energieeigenwerte gilt somit

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 \quad (\text{II.19})$$



wobei $n = 1, 2, 3, \dots$. Die Grundzustandsenergie ist dementsprechend

$$E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \quad (\text{II.20})$$

Anmerkung: Mit der Unschärfebeziehung $\Delta x \Delta p \sim \hbar$ und der gegebenen Breite des Potentialtopfes $\Delta x \sim a$ erhält man für den Impuls $\Delta p \sim \frac{\hbar}{a}$ und für die Energie somit

$$E \sim \frac{\Delta p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2}. \quad (\text{II.21})$$

Aus der Normierung

$$\int_0^a dx \, \varphi_n(x)^2 \stackrel{!}{=} 1 \quad (\text{II.22})$$

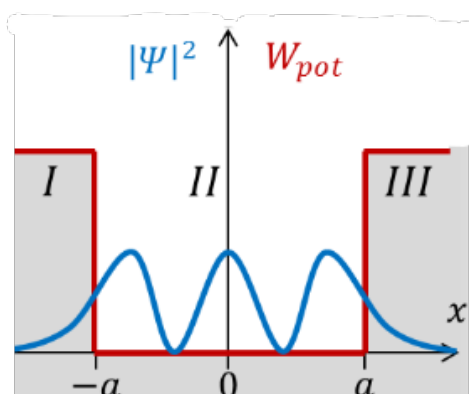
folgt

$$A_I = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad (\text{II.23})$$

$$\Rightarrow \varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right). \quad (\text{II.24})$$

Wir erhalten als Lösung also eine stehende Welle.

Anmerkung: Eine stehende Welle ist eine Welle, bei der die Punkte maximaler und minimaler Auslenkung (Schwingungsbäuche und -knoten) ortsgebunden sind. Sind die Randbedingungen durch zwei Reflektoren (hier: unendlich hoher Potentialtopf, die Welle wird reflektiert) festgelegt, können sich nur stehende Wellen ausbilden (in unserem Fall müssen sich am Rand des Topfes dauerhaft zwei Schwingungsknoten befinden).



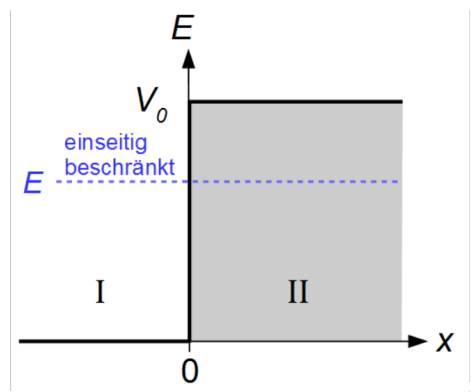
Ein weiteres Beispiel ist ein Potenzialtopf endlicher Tiefe, wie in der Abbildung gezeigt. Diese Situation wird in den Übungen behandelt. Beachtet werden müssen Anschlussbedingungen der Partikularlösungen in den Bereichen I, II und III, damit die Gesamtlösung stetig ist. Wie wir später sehen werden, geht aus der Stetigkeitsbedingung unter anderem der berühmte Tunneleffekt hervor. Das Analogon in der Optik sind die sog. evaneszenten Wellen.

(ii) 1-dimensionale Potentialstufe

Das Potenzial

$$V(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x > 0 \end{cases}$$

beschreibt eine Potentialbarriere der „Höhe“ V_0 für von links einfallende Wellen.



Für $x < 0$ gilt

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \right] \varphi_I = 0, \quad (\text{II.25})$$

da das Potenzial $V(x) = 0$, womit erneut

$$\varphi_I(x) = A_I e^{ik_1 x} + B_I e^{-ik_1 x} \quad (\text{II.26})$$

mit $k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $A_I, B_I \in \mathbb{C}$ eine Lösung darstellt.

Anmerkung: Die Laufrichtung der Welle hängt vom Vorzeichen der Phase ab: $\pm ikx$ für nach rechts- bzw. nach links laufende Wellen. (Seite II-5)

Für $x > 0$ gilt

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0) \right] \varphi_{II} = 0, \quad (\text{II.27})$$

wobei ebenfalls der Ansatz II.26 mit den Koeffizienten $k_{II} = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$, A_{II} und B_{II} eine Lösung darstellt. Zur Bestimmung von A_{II} und B_{II} müssen weitere Überlegungen angestellt werden.

Einschub: Verhalten an der Unstetigkeitsstelle

Wir haben bereits die Lösung für Bereich I der Potentialstufe bestimmt. Bevor wir nun die Lösung für Bereich II bestimmen, wollen wir uns anschauen, wie diese beiden Lösungen an der Stelle $x = 0$ zusammenhängen. Hierzu betrachten wir den allgemeinen Fall eines bei $x = 0$ unstetigen Potentials

$$V(x) = \begin{cases} V_I, & x < 0 \\ V_{II}, & x > 0 \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

mit $V_I \neq V_{II}$. Da $V(x)$ unstetig bei $x = 0$ folgt, dass auch $\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x)$ unstetig bei $x = 0$. Um Aussagen über die Wellenfunktion φ treffen zu können, integrieren wir zunächst die Schrödingergleichung in einem kleinen Bereich ε um die Unstetigkeitsstelle $x = 0$, d.h.

$$\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} dx \left(\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} \right) = \underbrace{\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon} dx \left(\frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \varphi(x) \right)}_{\rightarrow 0 \text{ für } \varepsilon \rightarrow 0}. \quad (\text{II.29})$$

Dabei verschwindet für $\varepsilon \rightarrow 0$ die rechte Seite, weil der Integrand beschränkt ist und das Integrationsintervall gegen Null geht. Rechnen wir die linke Seite aus, erhalten wir damit

$$\left(\frac{d\varphi(x)}{dx} \right)_{x=\varepsilon} - \left(\frac{d\varphi(x)}{dx} \right)_{x=-\varepsilon} = 0, \quad (\text{II.30})$$

woraus folgt, dass

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varphi'(\varepsilon) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \varphi'(-\varepsilon). \quad (\text{II.31})$$

φ' , φ sind somit an der Unstetigkeitsstelle des Potentials stetig. Die Anschlussbedingungen für die Partikularlösung der Bereiche I und II lauten

damit

$$\varphi_I(0^-) = \varphi_{II}(0^+) \quad (\text{II.32})$$

$$\varphi'_I(0^-) = \varphi'_{II}(0^+). \quad (\text{II.33})$$

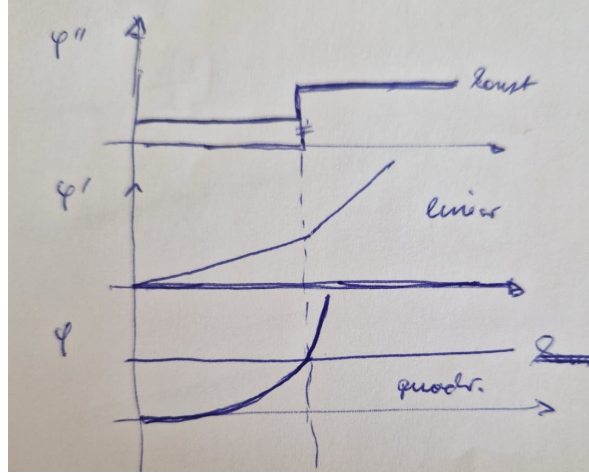


Abbildung II.1: Verhalten von φ und seinen Ableitungen an einer Unstetigkeitsstelle des Potentials.

Mit diesen Anschlussbedingungen für die Lösungen der Bereiche I und II, bestimmen wir nun die noch freien Koeffizienten A und B .

Fall 1: $E < V_0$

Wir setzen

$$k_{II} = i\tilde{k}_{II} = \frac{i\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (\text{II.34})$$

mit reellem \tilde{k}_{II} . Diese Lösung ist physikalisch sinnvoll für $B_{II} = 0$, da nur der Term

$$\varphi_{II}(x) = A_{II} e^{-\tilde{k}_{II}x} \quad (\text{II.35})$$

für $x \rightarrow +\infty$ beschränkt ist. Aus den Anschlussbedingungen

$$\varphi_I(0) = \varphi_{II}(0), \quad (\text{II.36})$$

$$\varphi'_I(0) = \varphi'_{II}(0) \quad (\text{II.37})$$

folgt mit unseren bisherigen Lösungsansätzen

$$A_I + B_I = A_{II}, \quad (\text{II.38})$$

$$ik_I (A_I - B_I) = -\tilde{k}_{II} A_{II}. \quad (\text{II.39})$$

Durch Einsetzen erhält man

$$\frac{B_I}{A_I} = -\frac{\tilde{k}_{II} + ik_I}{\tilde{k}_{II} - ik_I} \quad (\text{II.40})$$

und

$$\frac{A_{II}}{A_I} = \frac{2k_I}{k_I + i\tilde{k}_{II}}. \quad (\text{II.41})$$

Zunächst finden wir dann

$$\left| \frac{B_I}{A_I} \right| = 1, \quad \left| \frac{A_{II}}{A_I} \right|^2 = \frac{4}{1 + (k_{II}/k_I)^2} = \frac{4}{1 + \left(\frac{V_0 - E}{E} \right)^2}. \quad (\text{II.42})$$

Die noch freie Konstante A_I bestimmt die einfallende Teilchenstromdichte. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist endlich in $x > 0$ in einem Bereich $\Delta x \sim 1/\tilde{k}_{II}$.

Zudem erscheint folgendes Resultat offensichtlich: Es werden **alle** einfallenden Teilchen reflektiert.

Fall 2: $E > V_0$

Es gilt erneut $B_{II} = 0$, da nur von rechts einfallende Wellen betrachtet werden. Damit hat man

$$A_I + B_I = A_{II} \quad (\text{II.43})$$

und

$$ik_I (A_I - B_I) = ik_{II} A_{II}, \quad (\text{II.44})$$

Für die Amplitudenverhältnisse folgt

$$\frac{B_I}{A_I} = \frac{k_I - k_{II}}{k_I + k_{II}} \quad (\text{II.45})$$

$$\frac{A_{II}}{A_I} = \frac{2k_I}{k_I + k_{II}}. \quad (\text{II.46})$$

(Da immer nur Verhältnisse relativ zur Amplitude der einfallenden Welle auftreten, setzt man oft $A_I = 1$.)

Aus den oben hergeleiteten Verhältnissen lassen sich leicht Reflektionskoeffizient und Transmissionskoeffizient bestimmen. Diese sind mit Hilfe der

Wahrscheinlichkeitsstromdichten folgendermaßen definiert:

$$R = \frac{j_{I,r}}{j_{I,e}}, \quad T = \frac{j_{II,t}}{j_{I,e}} \quad (\text{II.47})$$

mit der Stromdichte der reflektierten Welle $j_{I,r}$, der der einfallenden Welle $j_{I,e}$ und der der transmittierten Welle $j_{II,t}$; man hat offensichtlich $R + T = 1$. Damit erhalten wir

$$R = \left| \frac{B_I}{A_I} \right|^2 = \frac{(k_I - k_{II})^2}{(k_I + k_{II})^2}, \quad (\text{II.48})$$

$$T = \left| \frac{A_{II}}{A_I} \right|^2 \frac{k_{II}}{k_I} = \frac{4k_{II}k_I}{(k_I + k_{II})^2} \quad (\text{II.49})$$

$$\Rightarrow R + T = 1. \quad (\text{II.50})$$

Für $E \geq V_0$ und $E \rightarrow V_0$ hat man $k_{II} \rightarrow 0$, so dass $T \rightarrow 0$ und $R \rightarrow 1$. Für $E < V_0$ ist φ_{II} reellwertig, so dass $j_{II,t} = 0$ und damit $T = 0$, d.h. es findet vollständige Reflexion statt, wie oben bereits bemerkt.

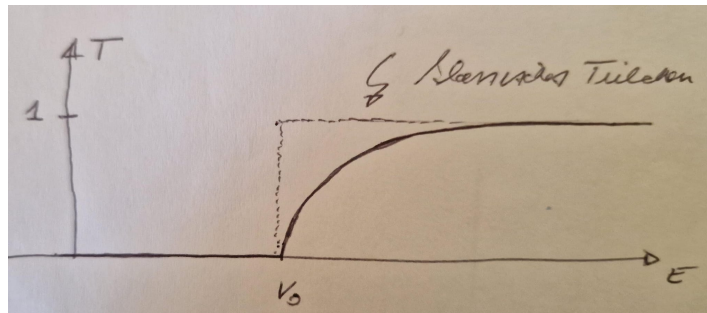


Abbildung II.2: Transmission an einer eindimensionalen Potentialstufe der Höhe V_0 .

3 Mathematische Grundlagen I

(i) Hilbertraum der Einteilchenwellenfunktion

Wir wissen bereits aus den Postulaten der Quantenmechanik, dass die Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ einen physikalischen Zustand beschreibt, der eine Wahrscheinlichkeitsamplitude beschreibt und einem Superpositionsprinzip genügt.

Nun wollen wir uns genauer anschauen, welche mathematische Struktur der Raum dieser Wellenfunktionen erfüllt, damit er diesen Eigenschaften genügt. Man fordert:

- aus der Schrödingergleichung Stetigkeitsbedingungen, d.h. mindestens zweimalige stetige Differenzierbarkeit,
- aus der Wahrscheinlichkeitsinterpretation Quadratintegrabilität \rightarrow Exis-

tenz einer Norm \rightarrow Existenz eines Skalarprodukts,

- aus der Superposition eine Linearität des Raumes.

Ein Vektorraum, der solche Bedingungen erfüllt, heißt Hilbert-Raum \mathcal{H} .

Linearität:

Für $\Psi_1, \Psi_2 \in \mathcal{H}$ gilt

$$\begin{aligned}\Psi(\vec{r}) &= \lambda_1 \Psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 \Psi_2(\vec{r}) \in \mathcal{H} \\ \Rightarrow |\Psi(\vec{r})|^2 &= \Psi \cdot \Psi^* \\ &= |\lambda_1|^2 |\Psi_1|^2 + |\lambda_2|^2 |\Psi_2|^2 \\ &\quad + \underbrace{\lambda_1^* \lambda_2 \Psi_1^* \Psi_2 + \lambda_2^* \lambda_1 \Psi_2^* \Psi_1}_{= (*)}\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} (*) &\leq 2 \cdot |\lambda_1| |\lambda_2| |\Psi_1| |\Psi_2| \\ &\leq (|\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2) |\lambda_1| |\lambda_2|,\end{aligned}$$

da

$$\begin{aligned} (|\Psi_1| - |\Psi_2|)^2 &\geq 0, \text{ so dass} \\ 2 |\Psi_1| |\Psi_2| &\leq |\Psi_1|^2 + |\Psi_2|^2.\end{aligned}$$

Damit ist auch jede Linearkombination Ψ quadratintegabel.

Skalarprodukt:

Das Skalarprodukt ist definiert als lineare Abbildung $\mathcal{H} \rightarrow \mathbb{C}$ durch

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

Es erfüllt folgende Eigenschaften:

- (i) $(\varphi, \Psi)^* = (\Psi, \varphi)$
- (ii) $(\varphi, \lambda_1 \Psi_1 + \lambda_2 \Psi_2) = \lambda_1 (\varphi, \Psi_1) + \lambda_2 (\varphi, \Psi_2)$
- (iii) $(\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2, \Psi) = \lambda_1^* (\varphi_1, \Psi) + \lambda_2^* (\varphi_2, \Psi)$ (antilinear in φ)
- (iv) $(\Psi, \Psi) = \int d^3r |\Psi(\vec{r})|^2 = \|\Psi\|^2$
- (v) $\|\Psi\| = \sqrt{(\Psi, \Psi)}$, Norm von Ψ

\Rightarrow Es gilt die Schwarzsche Ungleichung:

$$|(\Psi_1, \Psi_2)| \leq \sqrt{(\Psi_1, \Psi_1)} \sqrt{(\Psi_2, \Psi_2)}$$

(ii) **Orthonormierte Basen**

Sei $\{v_1(\vec{r}), \dots, v_n(\vec{r}), \dots\}$ ein Satz von Funktionen aus \mathcal{H} . $\{v_i\}$ heißen orthonormiert, falls

$$(v_i, v_j) = \int d^3r v_i^*(\vec{r}) v_j(\vec{r}) = \delta_{ij}.$$

Ein orthonormierter Satz von $v_i(\vec{r})$ heißt eine vollständige Basis (mehr siehe unten) von \mathcal{H} , falls für jedes $\Psi \in \mathcal{H}$ gilt

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i v_i(\vec{r}) \quad (\text{II.51})$$

mit Entwicklungskoeffizienten

$$(v_j, \Psi) = \sum_i c_i \underbrace{(v_j, v_i)}_{\delta_{ij}} = c_j \quad (\text{II.52})$$

$$\Rightarrow c_i = (v_i, \Psi) = \int d^3r v_i^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \quad (\text{II.53})$$

Die Koeffizienten c_i geben eine Darstellung von Ψ bzgl. der Basis v_i .

Anmerkung:

- Analogie zum bereits bekannten Konzept des endlich-dimensionalen Vektorraums, in dem gilt:

$$\vec{e}_i \vec{e}_j = \delta_{ij} \quad (\text{II.54})$$

$$\vec{V} = \sum_i v_i \vec{e}_i, \quad v_i = \vec{e}_i \vec{V}. \quad (\text{II.55})$$

- Ein $\Psi \in \mathcal{H}$ kann verschiedene Darstellungen bezüglich unterschiedlicher Basen haben. Man erlangt diese durch einen sog. *Basiswechsel*.

Skalarprodukt in Basisdarstellung:

Für $\Psi, \varphi \in \mathcal{H}$ mit $\Psi = \sum_i c_i v_i(\vec{r})$ und $\varphi = \sum_i b_i v_i(\vec{r})$ ist das Skalarprodukt

definiert als

$$(\varphi, \Psi) = \left(\sum_i b_i v_i(\vec{r}), \sum_i c_i v_i(\vec{r}) \right) \quad (\text{II.56})$$

$$= \sum_{i,j} b_i^* c_j (v_i, v_j) \quad (\text{II.57})$$

$$= \sum_i b_i^* c_i. \quad (\text{II.58})$$

Vollständigkeit:

Mit den obigen Zusammenhängen können wir $\Psi(\vec{r})$ schreiben als

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i v_i(\vec{r}) \quad (\text{II.59})$$

$$= \sum_i v_i(\vec{r}) \int d^3 r' v_i^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') \quad (\text{II.60})$$

$$= \int d^3 r' \underbrace{\left[\sum_i v_i(\vec{r}) v_i^*(\vec{r}') \right]}_{\stackrel{!}{=} \delta(\vec{r} - \vec{r}')} \Psi(\vec{r}'). \quad (\text{II.61})$$

Eine Basis, für die gilt

$$\sum_i v_i(\vec{r}) v_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{II.62})$$

heißt vollständig. Der zugehörige Funktionenraum aum heißt dann Hilbertraum: ein normierter, vollständiger Vektorraum.

(iii) Lineare Operatoren

A ist ein linearer Operator, falls

$$\begin{aligned} A \Psi(\vec{r}) &= \Psi_A(\vec{r}), \text{ so dass} \\ A [\lambda_1 \Psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 \Psi_2(\vec{r})] \\ &= \lambda_1 A \Psi_1(\vec{r}) + \lambda_2 A \Psi_2(\vec{r}) \end{aligned}$$

In der Regel handelt sich dabei um eine Abbildung $\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$; allerdings gibt es auch Fälle, in denen $A\Psi$ nicht quadratintegrabel ist und damit außerhalb des Ursprungsraums liegt.

Ähnlich wie eine Matrix bzgl. einer Basis eines Vektorraumes unterschiedliche Darstellungen haben kann, kann auch ein linearer Operator bzgl. einer vollständigen Basis eines Hilbertraumes unterschiedliche Darstellungen haben (später mehr dazu; Brücke zu Heisenbergscher Matrizenmechanik)

- Beispiele sind

Paritätsoperator (Spiegelung am Ursprung):

$$\Pi\Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r})$$

Multiplikationsoperator

$$X\Psi(\vec{r}) = x\Psi(\vec{r})$$

Ist hier Ψ quadratintegrabel, gilt das nicht unbedingt auch für $x\Psi$.

Differentiation nach x : D_x

$$D_x\Psi(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial x}\Psi(\vec{r})$$

- Produkte von Operatoren
Seien A, B lineare Operatoren mit

$$\begin{aligned}(AB)\Psi(\vec{r}) &= A[B\Psi(\vec{r})] \\ &\Rightarrow AB \text{ linear}\end{aligned}$$

Im Allgemeinen gilt $AB \neq BA$. Daher definiert man den sog. *Kommutator* von A und B :

$$\begin{aligned}[A, B] &= AB - BA \\ [A, B] &= -[B, A]\end{aligned}$$

$[\cdot, \cdot]$ ist selbst ein linearer Operator. Für $[A, B] = 0$ gilt $AB = BA$, man sagt A und B kommutieren (vertauschen).

Bei den beiden Operatoren X und D_x ist die Reihenfolge der Anwendung von Bedeutung (sie kommutieren also nicht):

$$\begin{aligned}[X, D_x] &= XD_x\Psi - D_xX\Psi \\ &= x\left(\frac{\partial}{\partial x}\Psi\right) - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x}(x\Psi)}_{\text{Produktregel}} \\ &= -\Psi \\ &\Rightarrow [x, D_x] = -1\end{aligned}$$

(iv) **Basen mit kontinuierlichem Index**

Die Fouriertransformation von Ψ ist

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \tilde{\Psi}(p) e^{ipx/\hbar}, \text{ bzw.} \quad (\text{II.63})$$

$$\tilde{\Psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi(x) e^{-ipx/\hbar}. \quad (\text{II.64})$$

Wir betrachten nun den Satz von Funktionen

$$v_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \quad p \in (-\infty, +\infty) \text{ mit} \quad (\text{II.65})$$

$$|v_p(x)|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar}, \quad (\text{II.66})$$

welcher nicht normierbar ist. Es gibt zwei Möglichkeiten, dieses Problem zu umgehen: „Wellenpakete“ durch Überlagerung der v_p oder die Erweiterung des Funktionenraumes.

- Entwicklungskoeffizienten bezüglich der Basis $v_p(x)$:

$$\tilde{\Psi}(p) = (v_p, \Psi) \quad (\text{II.67})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int dx e^{-ipx/\hbar} \Psi(x) \quad (\text{II.68})$$

- Orthonormierung im erweiterten Sinne: $(v_p, v_{p'}) = \delta(p - p')$:

$$(v_p, v_{p'}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dx e^{-ipx/\hbar} e^{ip'x/\hbar} \quad (\text{II.69})$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int d\lambda e^{i(p-p')\lambda} \quad (\text{II.70})$$

$$= \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{1}{2\pi} \int_{-R}^{+R} d\lambda e^{i(p-p')\lambda} = \delta(p - p') \quad (\text{II.71})$$

- Ferner ist

$$\int dp v_p(x) v_p^*(x') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int dp e^{ipx/\hbar} e^{-ipx'/\hbar} \quad (\text{II.72})$$

$$= \delta(x - x') \quad (\text{II.73})$$

vollständig!

Vergleich: Ein kurzer Überblick zu den Unterschieden im diskreten bzw. kontinuierlichen:

diskret	kontinuierlich
$i \in \mathbb{N}, \mathbb{Z}$	$p \in \mathbb{R}$
\sum_i	$\int dp$
δ_{ij}	$\delta(p - p')$

In 3d ist v_p definiert als

$$v_{\vec{p}}(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar}. \quad (\text{II.74})$$

Merke: v_p ist die Impulseigenfunktion zum Impuls p .

(v) **Beispiel: Ortseigenfunktion**

Die Funktion

$$v_{\vec{r}_0}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (\text{II.75})$$

ist eine bei $\vec{r} = \vec{r}_0$ lokalisierte Wellenfunktion (nicht normierbar).

- Das Skalarprodukt

$$(v_{\vec{r}_0}, v_{\vec{r}'_0}) = \int d^3r_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \delta(\vec{r}' - \vec{r}'_0) \quad (\text{II.76})$$

$$= \delta(\vec{r} - \vec{r}'_0) \quad (\text{II.77})$$

ist orthonormiert!

- Außerdem ist

$$\int d^3r_0 v_{\vec{r}_0}(\vec{r}) v_{\vec{r}'_0}^*(\vec{r}') = \int d^3r_0 \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \delta(\vec{r}' - \vec{r}'_0) \quad (\text{II.78})$$

$$= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{II.79})$$

vollständig!

- Es gilt

$$(v_{\vec{r}_0}, \Psi) = \int d^3r \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}_0) \quad (\text{II.80})$$

$$\Rightarrow \Psi(\vec{r}) = \int d^3r_0 \Psi(\vec{r}_0) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0), \quad (\text{II.81})$$

wobei $\Psi(\vec{r}_0)$ der Entwicklungskoeffizient in der Ortsbasis ist.

Aber: $v_p(\vec{r}), v_{\vec{r}_0}(\vec{r})$ entsprechen keinen physikalischen Zuständen!

Allgemein gilt:

- (i) $(\varphi_\alpha, \varphi_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha'), \alpha \in \mathbb{R}$
- (ii) $\int d\alpha \varphi_\alpha(\vec{r}) \varphi_\alpha^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$, vollständig und normiert
- (iii) $\Psi(\vec{r}) = \int d\alpha c(\alpha) \varphi_\alpha(\vec{r})$
- (iv) Für das Skalarprodukt zweier Funktionen gilt

$$\begin{aligned} (\Psi_1, \Psi_2) &= \int d\alpha d\alpha' \int d^3r c_1^*(\alpha) \varphi_\alpha^*(\vec{r}) c_2(\alpha') \varphi_{\alpha'}(\vec{r}) \\ &= \int d\alpha c_1^*(\alpha) c_2(\alpha) \end{aligned}$$

- (v) $(\Psi, \Psi) = \int d\alpha |c(\alpha)|^2$