



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 (Ehrenfest'sches 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

Teilchen und Wellen

1 Vorbemerkungen

Am Ausgang des 19. Jahrhunderts basierte das theoretische Verständnis der Physik auf zwei großen Säulen:

1. der theoretischen Mechanik (Hamilton) und
2. der Elektrodynamik (Maxwell).

Die theoretische Mechanik beschreibt die Dynamik materieller Objekte in Form von Phasenraumorbits, die Elektrodynamik beschreibt die Eigenschaften elektromagnetischer Phänomene in Form von Wellengleichungen.

Die Quantenmechanik vereinigt beide „Konzepte“ (Teilchen und Welle) in einer Theorie und stellt damit eine fundamentale Vereinheitlichung der Physik dar. Sie bildet heute die Grundlage der gesamten modernen Physik; von der Elementarteilchenphysik über die Kernphysik, die Molekülphysik und die Festkörperphysik bis hin zur Optik.

Das Ziel dieser Vorlesung besteht darin, eine Einführung in die nicht-relativistische Quantenmechanik zu geben. Hierzu schaffen wir zuerst ein Theoriegebäude bestehend aus den mathematischen Grundlagen (Funktionalanalysis) und wenden uns anschließend einfachen Modellen wie dem harmonischen Oszillator und dem Wasserstoffatom zu.

2 Klassische Mechanik

Zunächst folgt eine kurze Wiederholung der klassischen (theoretischen) Mechanik:

1. Der Zustand eines Systems wird im sog. Phasenraum dargestellt, der durch \vec{x} und \vec{p} aufgespannt wird. Dies können relativ abstrakte Größen sein, die folgenden Eigenschaften genügen:

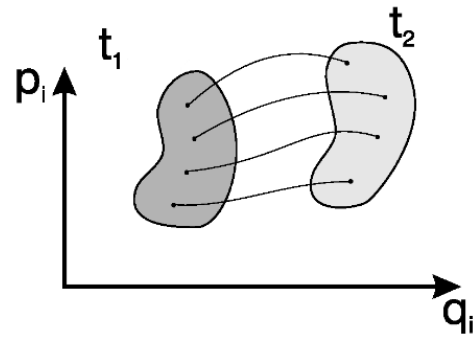
$$\{x_i, x_j\} = \{p_i, p_j\} = 0, \quad i = 1, \dots, N$$

$$\{x_i, p_j\} = \delta_{ij},$$

wobei die koordinateninvariante Poissonklammer bestimmt ist durch

$$\{f, g\} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{f}{\partial x_i} \frac{g}{\partial p_i} - \frac{f}{\partial p_i} \frac{g}{\partial x_i} \right).$$

Man bezeichnet Phasenraumkoordinaten, die obige Poissonklammern erfüllen auch als konjugiert. Häufig wird \vec{x} im Falle von generalisierten Koordinaten auch als \vec{q} geschrieben, wie hier im Schaubild.



2. Die Dynamik eines Systems wird mittels der Hamiltonfunktion beschrieben:

$$\mathcal{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}). \quad (\text{I.1})$$

Die Phasenraumbahnen lassen sich hierbei beschreiben durch

$$\dot{x}_j = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} = \{\mathcal{H}, x_j\} \quad \text{und} \quad (\text{I.2})$$

$$\dot{p}_j = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} = \{\mathcal{H}, p_j\}, \quad (\text{I.3})$$

also die Änderungen der Hamiltonfunktion bezüglich der (kanonisch konjugierten) Phasenraumkoordinaten.

3. Observablen \mathcal{A} sind Funktionen der Phasenraumvariablen $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\vec{x}, \vec{p}, t)$ mit

$$\frac{d\mathcal{A}}{dt} = \{\mathcal{H}, \mathcal{A}\} + \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial t}. \quad (\text{I.4})$$

4. Eine Alternative ist durch die Hamilton-Jacobi Darstellung

$$\mathcal{H}\left(x_1, \dots, x_N, \frac{\partial S}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial S}{\partial x_N}\right) + \frac{\partial S}{\partial t} = 0, \quad (\text{I.5})$$

gegeben mit der die Dynamik erzeugenden Funktion $S = \int \rho \, dq$ („Wirkung“) und $p_i \rightarrow \partial S / \partial x_i$. In dieser Formulierung spielen nicht Phasenraumorbits die entscheidende Rolle, sondern die zeitliche Entwicklung von S . Da die Wirkung sich schreiben lässt, als

$$S = W(\vec{x}, \vec{p}) - E \cdot t, \quad (\text{I.6})$$

folgt für die Hamiltonfunktion

$$\mathcal{H}\left(\vec{x}, \left\{\frac{\partial W}{\partial x_i}\right\}\right) = E. \quad (\text{I.7})$$

Aus der Definition der Hamiltonfunktion (Gleichung I.1) erhält man somit

$$\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)^2 \frac{1}{2m} + V(\vec{x}) = E. \quad (\text{I.8})$$

3 Postulate der Quantenmechanik und Materiewellen

Nach dieser kurzen Wiederholung der theoretischen Mechanik, werden im Folgenden die Postulate der Quantenmechanik aufgeführt, auf die in späteren Kapiteln immer wieder Bezug genommen wird.

1. Der Zustand eines quantenmechanischen Systems zum Zeitpunkt t_0 ist durch Angabe einer (komplexwertigen) Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t_0)$ gegeben.
2. $|\Psi(\vec{x}, t_0)|^2 \cdot d^3x = \text{Wahrscheinlichkeit, dass Teilchen zum Zeitpunkt } t_0 \text{ im Volumen } d^3x \text{ um } \vec{x} \text{ zu finden ist.}$ Interpretiert man diesen Sachverhalt statistisch, folgt daraus die Normierung

$$\int d^3x |\Psi(\vec{x}, t_0)|^2 = 1 \quad (\text{I.9})$$

$$\Rightarrow \Psi(\vec{x}, t) \in \text{Hilbertraum } L^2(\mathbb{R}^3), \quad (\text{I.10})$$

wobei $L^2(\mathbb{R}^3)$ der Raum der quadratintegrablen Funktionen mit Skalarprodukt etc. ist. Die Einführung von Ψ als zustandsbeschreibende Größe erlaubt die Verknüpfung von Welle-Teilchen Konzepten, wie wir sehen werden.

3. Indem Ψ eine statistische Interpretation zukommt, ist die Wellenfunktion nicht **einem** Teilchen zugeordnet, sondern charakterisiert den Zustand einer quantenmechanischen Gesamtheit (Ensemble) von Teilchen (viele identische Kopien von nicht individuell unterscheidbaren materiellen Objekten, z.B. Elektronen, Atome).

me. ...).

⇒ Angabe von Ψ liefert **keine** Vorhersage für die Messung der Orte **eines** Teilchens in einem bestimmten Experiment. Erst durch häufig wiederholte Messungen lässt sich eine Vorhersage treffen, und zwar über die Häufigkeitsverteilung der Orte.

Ein zentrales Beispiel hierfür ist das Doppelspaltexperiment.

4. Die zeitliche Entwicklung von Ψ ist gegeben durch die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{x}, t) \quad (\text{I.11})$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \quad (\text{I.12})$$

mit $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0545 \cdot 10^{-34}$ Js, dem sogenannten *reduzierten Plank'schen Wirkungsquantum*.

Dabei gewinnt man \hat{H} aus $\mathcal{H}(\vec{x}, \vec{p})$ durch

$$x_j \longrightarrow \hat{x}_j : \hat{x}_j \psi = x_j \psi \quad (\text{I.13})$$

$$p_j \longrightarrow \hat{p}_j : \hat{p}_j \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j} \psi \quad (\text{I.14})$$

$$H(\vec{x}, \vec{p}) \longrightarrow H\left(x_j, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_j}\right). \quad (\text{I.15})$$

- Die Schrödingergleichung ist eine DGL 1. Ordnung in t , zweiter Ordnung in \vec{x} , linear, homogen (Wellengleichung der Elektrodynamik: 2. Ordnung in t , \vec{x}). Es wird typischerweise als Anfangswertproblem betrachtet, d.h.

$$\Psi(\vec{x}, t_0) \longrightarrow \Psi(\vec{x}, t) \quad (\text{I.16})$$

- linear: Sind Ψ_1, Ψ_2 Lösungen $\Rightarrow \lambda_1 \Psi_1(\vec{x}, t) + \lambda_2 \Psi_2(\vec{x}, t)$ ebenfalls Lösung (*Superpositionsprinzip*)
- Propagator (Greensfunktion): $G(\vec{x}, t; \vec{x}', t')$ mit

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}\right) G(\vec{x}, t; \vec{x}', t') = 0, \quad t > t' \quad (\text{I.17})$$

Randbedingung: $\lim_{t \rightarrow t'} G(\vec{x}, t; \vec{x}', t') = \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{x}')$.

Huygensches Prinzip: jeder Punkt \vec{x}' ist zum Zeitpunkt t' Ausgangspunkt einer Welle; aus der Superposition aller Wellen über die \vec{x}' ergibt sich $\Psi(\vec{x}, t)$ zum Zeitpunkt t .

- **Wahrscheinlichkeitsdichte**: Die Wahrscheinlichkeitsdichte ρ ist mit der Wel-

lenfunktion verknüpft durch

$$\rho(\vec{x}, t) = |\Psi(\vec{x}, t)|^2 = \Psi^*(\vec{x}, t)\Psi(\vec{x}, t) \quad (\text{I.18})$$

Die Wahrscheinlichkeit

$$\int d^3x \rho(\vec{x}, t) = 1 \quad (\text{I.19})$$

bleibt erhalten (zeigen wir weiter unten).

4 Freies Teilchen und Wellenpakete

1. Zunächst betrachten wir ein freies Teilchen, also eine Situation für die $V(\vec{x}) = 0$ gilt. Die Schrödingergleichung des Teilchens ist gegeben durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{x}, t). \quad (\text{I.20})$$

Diese lösen wir nun mit dem Ansatz

$$\Psi(\vec{x}, t) \sim e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega(k)t)} \quad (\text{I.21})$$

wobei $|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Der Ansatz entspricht einer ebenen Welle.

Durch Einsetzen erhält man

$$\Rightarrow \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \hbar\omega(k) = E \quad (\text{I.22})$$

Löst man diese Gleichung nach $\omega(k)$ auf, erhält man die (quadratische) Dispersionsrelation

$$\omega(k) = \frac{\hbar \vec{k}^2}{2m}. \quad (\text{I.23})$$

Zum Vergleich: in der klassischen Mechanik gilt

$$E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \Rightarrow E = \hbar\omega(k), \quad (\text{I.24})$$

mit der sog. *De-Broglie Beziehung*

$$\vec{p} = \hbar \vec{k}. \quad (\text{I.25})$$

Einem quantenmechanischen Teilchen mit Impuls \vec{p} wird also ebenfalls ein Wellenvektor \vec{k} zugeordnet (Welle-Teilchendualismus).

(Anmerkung: ebene Wellen sind nicht in L^2 enthalten.)

2. Wellenpakete:

Aus dem Superpositionsprinzip (Superposition ebener Wellen) folgt

$$\Psi(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3k \underbrace{g(\vec{k})}_{\text{Amplituden}} e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega(k)t)}. \quad (\text{I.26})$$

Für den eindimensionalen Fall gilt dementsprechend

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)}. \quad (\text{I.27})$$

Mit der Anfangsbedingung

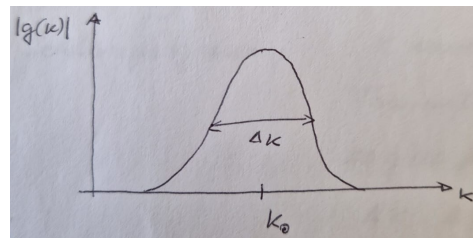
$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk g(k) e^{ikx} \quad (\text{I.28})$$

sieht man, dass $g(k)$ die Fouriertransformierte von $\Psi(x, 0)$ gegeben ist durch:

$$g(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi(x, 0) e^{-ikx}. \quad (\text{I.29})$$

Eine typische Form eines Wellenpakets zum Zeitpunkt $t = 0$ ist im Schaubild rechts zu sehen:

$|g(k)|$ ist symmetrisch um $k = k_0$ und wir nehmen an $g(k) = |g(k)| \cdot e^{i\alpha(k)}$, wobei sich $\alpha(k)$ um k_0 nur schwach ändere, d.h. $\alpha(k) \approx \alpha(k_0) + \underbrace{\left(\frac{d\alpha}{dk}\right)_{k_0}}_{=-x_0} (k - k_0)$.



Daraus folgt

$$\Psi(x, 0) \cong \frac{e^{i(k_0 x + \alpha_0)}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk |g(k)| e^{i(k - k_0)(x - x_0)} \quad (\text{I.30})$$

wobei $\alpha_0 = \alpha(k_0)$.

- ⇒ Für $|x - x_0|$ groß, d.h. $\Delta k |x - x_0| \gg 1$, oszilliert der Integrand im Intervall Δk sehr stark
 - im Integrand heben sich Anteile zu benachbarten Werten von k weg,
 - $\Psi(x, 0)$ klein für $|x - x_0|$ groß.
- ⇒ Für $x \approx x_0$ ändert sich dagegen die e-Funktion im Intervall Δk praktisch nicht.
 - maximaler Beitrag zu $\Psi(x, 0)$
- ⇒ Schlussfolgerung: Breite des Wellenpakets im k -Raum $\sim \Delta k$ und Breite des Wellenpakets im Ortsraum Δx sind verknüpft durch eine Fouriertransformation mit $\Delta x \cdot \Delta k \sim 1$.

Mit der bereits bekannten Relation $\Delta p = \hbar \Delta k$ folgt

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \hbar, \quad (\text{I.31})$$

die sogenannte *Heisenbergsche Unschärferelation*, welche später noch mathematisch präziser besprochen wird.

⇒ Es ist nicht möglich, **gleichzeitig** Ort und Impuls scharf zu messen. Man misst die Breite $|\Psi(x, 0)|^2 : \Delta x$ und die von $|\tilde{\Psi}(p)|^2 = |g(p/\hbar)|^2 : \Delta p$

Spezialfall: $g(k) = \delta(k - k_0) \Rightarrow \Delta k = 0$ mit $\Psi(x, 0) = A \cdot e^{ik_0 x}$.

⇒ $p = \hbar k_0$ ist scharf, $\Delta x \rightarrow \infty$. Der Zustand $e^{ik_0 x}$ ist ein Eigenzustand des Impulses mit Eigenwert $\hbar k$.

Mit der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion folgt:

$$\langle x^k \rangle = \frac{\int dx x^k |\Psi(x, t)|^2}{\int dx |\Psi(x, t)|^2} \quad (\text{I.32})$$

und

$$\langle p^k \rangle = \frac{\int dp p^k |g(p/\hbar)|^2}{\int dp |g(p/\hbar)|^2}, \quad (\text{I.33})$$

doch dazu später mehr.

Zeitliche Entwicklung des Wellenpakets

Wie soeben gezeigt wurde, lässt sich das Wellenpaket beschreiben durch

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk |g(k)| e^{i\alpha(k)} e^{i(kx - \omega(k)t)} \quad (\text{I.34})$$

mit $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$. Wir wollen nun die Phasen- bzw. Gruppengeschwindigkeit des Wellenpakets bestimmen.

Für ein festes k gilt

$$e^{i(kx - \omega(k)t)} = e^{i\varphi(x,t)} . \quad (\text{I.35})$$

Für die Flächen konstanter Phase $\varphi(x, t) \Big|_{x_p(t)} = \text{konst.}$ gilt dann

$$\dot{\varphi}(x(t), t) = k \cdot \dot{x}_p(t) - \omega(k) = 0. \quad (\text{I.36})$$

Durch Umstellen ergibt sich

$$\dot{x}_p(t) = \frac{\omega(k)}{k} = \frac{\hbar k}{2m} = \frac{p}{2m}, \quad (\text{I.37})$$

die sog. *Phasengeschwindigkeit*.

Die Gruppengeschwindigkeit, welche angibt, wie sich das Maximum von $\Psi(x, t)$ bewegt („Ausbreitungsgeschwindigkeit“), lässt sich durch eine Entwicklung um k_0 (Maximum von $|g(k)|$) bestimmen:

$$\tilde{\varphi}_x(k, t) \equiv \alpha(k) + kx - \omega(k)t = \tilde{\varphi}_x(k_0) + \underbrace{\left. \frac{\partial \tilde{\varphi}_x}{\partial k} \right|_{k=k_0}}_{\text{Fkt. von } x, t!} (k - k_0) + \mathcal{O}[(k - k_0)^2] \quad (\text{I.38})$$

Unter der Annahme, dass $\tilde{\varphi}_x$ nur gering mit x variiert erhält man

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial \tilde{\varphi}_x}{\partial k} \right|_{k_0} = -x_0 + x - \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k=k_0} \cdot t \approx 0 \quad (\text{I.39})$$

$$\text{für } x_g \approx x_0 + \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k_0} \cdot t = x_0 + v_g \cdot t. \quad (\text{I.40})$$

Die Gruppengeschwindigkeit ist somit

$$v_g = \left. \frac{\partial \omega}{\partial k} \right|_{k=k_0} = \frac{\hbar \cdot k_0}{m} = \frac{p_0}{m}, \quad (\text{I.41})$$

wobei die Welle sich nach rechts bewegt für $k > 0$ und nach links für $k < 0$.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass die Phasengeschwindigkeit die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Punktes konstanter Phase ist während die Gruppengeschwindigkeit die Ausbreitungsgeschwindigkeit des gesamten Wellenpakets ist (hierzu schaut man sich z.B. die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Maximums

an).

5 Kontinuitätsgleichung

Aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right] \Psi(\vec{x}, t) \quad (\text{I.42})$$

$$(\text{I.43})$$

erhalten wir durch Konjugation beider Seiten

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\vec{x}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{x}) \right] \Psi^*(\vec{x}, t). \quad (\text{I.44})$$

Multiplizieren wir die Gleichungen I.42 und I.44 (von links) mit $\Psi^*(\vec{x}, t)$ bzw. $\Psi(\vec{x}, t)$ und subtrahieren wir sie anschließend voneinander, erhält man

$$i\hbar \Psi^*(\vec{x}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) + i\hbar \Psi(\vec{x}, t) \frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\vec{x}, t) \quad (\text{I.45})$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi^*(\vec{x}, t) \nabla^2 \Psi(\vec{x}, t) + \frac{\hbar^2}{2m} \Psi(\vec{x}, t) \nabla^2 \Psi^*(\vec{x}, t). \quad (\text{I.46})$$

Mithilfe der Produktregel („rückwärts“ angewandt) und der obigen Definition der Wahrscheinlichkeitsdichte ergibt sich

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \left[\Psi^*(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \Psi(\vec{x}, t) - \Psi(\vec{x}, t) \vec{\nabla} \Psi^*(\vec{x}, t) \right]. \quad (\text{I.47})$$

Mit

$$j(\vec{x}, t) = \frac{1}{2m} \left[\Psi^*(\vec{x}, t) \underbrace{\left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)}_{\hat{p}} \Psi(\vec{x}, t) \right] \quad (\text{I.48})$$

erhalten wir somit die

- Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) + \nabla \cdot j(\vec{x}, t) = 0 \quad (\text{I.49})$$

für die Wahrscheinlichkeitsdichte mit j der Wahrscheinlichkeitsstromdichte.

Für ein freies Teilchen gilt $\Psi \sim A \cdot e^{ikx}$

$$\Rightarrow j(x, t) = |A|^2 \frac{\hbar k}{m} = |A|^2 \frac{p}{m} \quad (\text{I.50})$$

mit $p = \hbar k$.

- Aus der Dirichlet Randbedingung $j(\vec{x}, t) \Big|_{\partial V(V \rightarrow \infty)=0} = 0$ und

$$\int d^3x \left[\frac{\partial}{\partial t} \rho(\vec{x}, t) + \nabla j(\vec{x}, t) \right] = 0 \quad (\text{I.51})$$

folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3x \rho(\vec{x}, t) = 0. \quad (\text{I.52})$$

Die Wahrscheinlichkeit

$$\int d^3x \rho(\vec{x}, t) = 1 \quad (\text{I.53})$$

bleibt also erhalten.