

## Teil I

# Einführung in die Quantenmechanik

## 1 Teilchen und Wellen

### 1.1 Klassische Physik

#### 1.1.1 Mechanik (Teilchentheorie)

(Abb 1)

Newton:

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{p}(t)}{dt} &= \vec{F}(t) \\ \vec{p}(t) &= m \frac{d\vec{r}(t)}{dt}\end{aligned}$$

#### 1.1.2 Elektrodynamik („Feldtheorie“)

$$\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t), \vec{B}(\vec{r}, t), \varrho(\vec{r}, t), \vec{j}(\vec{r}, t)$$

Verknüpfung durch die Maxwell-Gl.

$$\varrho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N q_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \text{ Ladungsdichte}$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N q_i \vec{v}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \text{ Stromdichte}$$

Kraft auf Teilchen

$$\vec{F}_i = q_i \left( \vec{\mathcal{E}}_i + \vec{v}_i \times \vec{B}_i \right)$$

**Wellenerscheinungen**  $\Rightarrow \left( \vec{\nabla}^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = 0$  Wellengleichung im Vakuum

$$\vec{\nabla}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta$$

Analog für Magnetfeld  $\vec{B}(\vec{r}, t)$

„Einfache“ Lösung: „ebene Welle“

$$\begin{aligned}\vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) &= \vec{\mathcal{E}}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(\vec{k}) \cdot t)} \\ \omega(\vec{k}) &= c |\vec{k}| = c \cdot k\end{aligned}$$

$$\text{Superposition (lineare Dgl)} \quad \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) = \int \underbrace{\tilde{\mathcal{E}}(\vec{k})}_{\text{folgt aus Randbedingungen}} \cdot e^{i\left(\vec{k} \cdot \vec{r} - \underbrace{c \cdot \vec{k} \cdot t}_{\omega}\right)} d^3 k$$

Wellenpaket

#### 1.1.3 Wellencharakter

- Beugung
- Brechung
- Interferenz

### 1.1.4 Bemerkungen

- $\vec{\mathcal{E}}$ -Feld als ebene Welle  $\rightarrow \vec{B}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\omega} (\vec{k} \times \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t))$

- Allgemein:

Energie des Feldes im Volumen  $V$

$$E = \frac{\epsilon_0}{2} \int_V \left| \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) \right|^2 d^3r + \frac{1}{\mu_0} \frac{1}{2} \int_V \left| \vec{B}(\vec{r}, t) \right|^2 d^3r$$

Ebene Welle:  $E = \epsilon_0 \int_V \left| \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) \right|^2 d^3r$

„Energie ist proportional zu  $\left| \vec{\mathcal{E}} \right|^2$ “

Impuls eines elektromag. Feldes

$$\vec{P}_{Feld} = \epsilon_0 \int_V \left( \vec{\mathcal{E}}(\vec{r}, t) \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right) d^3r$$

Ebene Welle:  $\vec{P}_{Feld} = \frac{\vec{k}}{\omega} \epsilon_0 \int_V \mathcal{E}^2(\vec{r}, t) d^3r$

$$\vec{P}_{Feld} = \frac{\vec{k}}{\omega} E$$

## 1.2 Vorstufe der Quantenmechanik („Ältere Quantentheorie“)

(1900 - 1925)

### 1.2.1 Teilchencharakter des Lichts (el-mag Strahlung)

**Hohlraumstrahlung** (Abb 2)

„Schwarzer Körper“ Strahlung wird Vollständig absorbiert

Energieverteilung  $u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^2} \cdot h \cdot \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$

$\nu$ : Wellenfrequenz

$T$ : Temperatur

$k_B$ : Boltzmann-Konstante

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

Erklärung durch Planck mit folgender Annahme:

Elektromagnetische Strahlung wird (von den Atomen in den Wänden) in Form von „Quanten“ der Energie  $E = h\nu \cdot n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) abgegeben

„Quantenhypothese von Max Planck“

$E = h\nu = \hbar\omega$  mit  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

**Photoeffekt (1905)** (Abb 3)

Energie pro Elektron

$E = \underbrace{a}_{\text{universell}} \cdot \omega - \underbrace{W}_{\text{materialspezifisch}}$  (exp Resultat)  $a = \hbar$

- Zahl der emittierten Elektronen proportional zur Intensität
- Kinetische Energie hängt von Frequenz ab
- Unterhalb einer Schwellfrequenz treten keine Elektronen aus

**Einstein** Licht  $\hat{=}$  „Ansammlung“ von Energiequanten mit  $E = \hbar\omega$  (Lewis 1986: „Photon“)

Festkörper: (Abb 4)

- Energie des Photon wird komplett an Elektron abgegeben
- Intensität des Lichts bestimmt die Anzahl der emittierten Elektronen

**Impuls** Feld:  $\vec{P}_{Feld} = \frac{\vec{k}}{\omega} \underbrace{E}_{\text{Energie des Feldes}}$

$P$  von Photon:

$\vec{P}_{Photon} = \frac{\vec{k}}{\omega} \hbar\omega = \hbar\vec{k}$
--

Impuls eines Lichtquants

### 1.2.2 Vorstellung des Aufbaus von Atomen

Materie: „Summe“ von Atomen

Atom: Kern + Elektronen

**Experimentelle Beobachtung beim Wasserstoffatom** Emission  $\hat{=}$  Linienspektrum

Energie:  $\Delta E_{n,m} = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \cdot 13,6059\text{eV}$

**Rutherford-Modell** (Abb 5)

$|\text{Zentrifugalkraft}| = |\text{Coulombkraft}|$

$$\frac{mv^2}{4\pi\epsilon_0} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad (1)$$

Energie:  $E = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$

Probleme:

- Ausdehnung der Atome (d.h.  $r$ ) ist nicht bestimmbar
- Beschleunigte Elektronen (Kreisbahn) strahlen nach klassischer Elektrodynamik Energie ab
- Alle Energien sind möglich (Widerspruch zu Linienspektren)

**Bohr'sches Atommodell** Zusatzannahmen:

- Drehimpuls ist quantisiert:  $|\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = n\hbar \quad n = 1, 2, \dots$
- Bei festem  $n$  erfolgt Umlauf „strahlungslos“
- Beim Wechsel der Kreisbahn von  $|\vec{L}| = n\hbar$  nach  $|\vec{L}| = n'\hbar$  wird Energie  $\Delta E = E_n - E_{n'}$  abgegeben

$|\vec{L}| = mvr \stackrel{!}{=} n\hbar \Rightarrow v$  dann (1) mit  $m \cdot r^3$  multipliziert

$$\Rightarrow E_n = - \underbrace{\frac{e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2}}_{13,6059\text{eV}} \frac{1}{n^2}$$

$$\Rightarrow \Delta E_{n,m} = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) \cdot 13,6059\text{eV}$$

## 1.3 Materiewellen

Problem: Klassische Physik beschreibt „Mikrowelt“ nicht genau

Stand der Physik 1923

	Licht	Materie
„klassische“ Experimente	Bei Ausbreitung <u>Wellencharakter</u> → Maxwell-Gl	Makroskopische Körper: <u>Teilchencharakter</u> → Newton-Gl
„nicht klassische“ Experimente	Bei Emission und Absorption: <u>Teilchencharakter</u> $E = \hbar\omega, \vec{p} = \hbar\vec{k}$	Verhalten auf atomarer Ebene Materiewelle? de Broglie (1923)

→ „Welle-Teilchen-Dualismus“

Auch für massive, freie Teilchen sollen die von Einstein für Lichtquanten postulierten Zusammenhänge zwischen Energie und Frequenz, bzw. Impuls und Wellenvektor gelten:

$$E = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}$$

Hypothese von de Broglie

$$\text{Energie: } E = \frac{p^2}{2m} \underset{\text{de B.}}{=} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \underset{\text{de B.}}{=} \hbar\omega \Rightarrow$$

$$\underbrace{\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}}_{\text{Dispersionsrelation}} \quad (2)$$

Ausbreitungsgeschwindigkeit

$$v_{\text{Gruppe}} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m}$$

## 2 Wellenmechanik des freien Teilchens

### 2.1 Wellengleichung

Idee: Ordne Teilchen eine Wellenfunktion zu  $\psi(\vec{r}, t)$

Freies Teilchen

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega(k)t)} \quad (3)$$

$$\text{mit } \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

- Lässt sich eine Vorschrift zur Berechnung von  $\psi(\vec{r}, t)$  angeben?
- Welche physikalische Bedeutung hat  $\psi(\vec{r}, t)$ ?

#### 2.1.1 Motivation einer Wellengleichung

Elektrodynamik: Wellengleichung  $\left(\vec{\nabla}^2 - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathcal{E}(\vec{r}, t) = 0$

Betrachte  $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\omega \psi(\vec{r}, t), \quad \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) = i\vec{k} \psi(\vec{r}, t), \quad \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r}, t) = -k^2 \psi(\vec{r}, t)$$

$$\text{mit } \omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i \frac{\hbar k^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla}^2 \psi(\vec{r}, t)$$

⇒

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) \quad (4)$$

„Schrödinger-Gleichung für freies Teilchen“  $\hat{=}$  Differentialgleichung

- 1. Ordnung in der Zeit
- 2. Ordnung im Ort

$\Rightarrow$  Angabe von  $\psi(\vec{r}, t = t_0)$  legt Lösung vollständig fest

- Die Wellengleichung ist linear in  $\psi(\vec{r}, t)$   
 $\Rightarrow$  Superpositionsprinzip
- ist homogen

Beachte:  $\psi = \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$  oder  $\psi = \sin(\vec{k}\vec{r} - \omega t)$  sind keine Lösungen der Wellengleichung

Bis auf den Spezialfall  $i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0 = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \psi(\vec{r}, t)$  sind die Wellenfunktionen  $\psi(\vec{r}, t)$  komplex.

$\psi$  komplex  $\rightarrow \psi$  ist vermutlich nicht direkt mit physikalischer Größe verknüpft

$|\psi(\vec{r}, t)|^2$  reel  $\rightarrow$  Beschreibt  $|\psi|^2$  die Dichte des Teilchens? (Idee von Schrödinger)

Ebene Welle  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \left| \psi_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} \right|^2 = |\psi_0|^2 \hat{=}$  Teilchen wäre über den ganzen Raum gleichmäßig verschmiert

Idee: Wellenpaket beschreibt Teilchen

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int f(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(k)t)} d^3k \quad (5)$$

## 2.2 Wellenpaket

### 2.2.1 Eindimensional

Idee: Teilchen sei bei  $t = 0$  am Ort  $x = 0$

(Abb 5)

$$|\psi|^2 = \delta(x) \rightarrow \psi = \sqrt{\delta(x)} \underbrace{e^{i\varphi}}_{\text{Phasenfaktor}}$$

$\sqrt{\delta(x)}$  ist schlecht zum Rechnen. Daher:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{\pi\gamma}} e^{-\frac{x^2}{\gamma^2}} = \delta(x)$$

Also:

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt[4]{\pi}\sqrt{\gamma}} e^{-i\frac{x^2}{2\gamma^2}} \cdot e^{ik_0 x}$$

Wie verändert sich  $\psi(\vec{r}, t)$  im Laufe der Zeit?

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)} dk \quad (6)$$

Bei  $t = 0$ :

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(k) e^{ikx} dk$$

$$\Rightarrow f(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x, 0) e^{-ikx} dx$$

(Umkehrung der Fouriertransformation)

### 2.2.2 Hilfsintegral

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} e^{i\beta x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\beta^2}{4\alpha}}$$

für  $\alpha > 0$

$$\Rightarrow f(k) = \frac{\sqrt{j}}{\sqrt[4]{\pi}} e^{-\frac{(k-k_0)^2}{2} \gamma^2}$$

Einsetzen in (6) liefert (analog zu Aufgabe T2)

$$\psi(x, t) = \frac{\sqrt{\gamma}}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{\left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2}{4\alpha}} e^{ik_0 \left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right)}$$

mit  $\alpha = \frac{\gamma^2}{2} + i \frac{\hbar}{2m} t$

$\psi \sim$  Normierungsfaktor Gausfunktion: Ebene Welle

(Abb 7)

$$|\psi(x, t)|^2 = \frac{\gamma}{\sqrt[4]{\pi}} \frac{1}{2|\alpha|} e^{-\frac{\left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right)^2}{4} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha^*}\right)}$$

$$\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\alpha^*} = \frac{\gamma^2}{|\alpha|^2}$$

### 2.2.3 Breite $B$ des Wellenpakets

(Abb 8)

$$\left(x - \frac{\hbar k_0 t}{m}\right) = \frac{4|\alpha|^2}{\gamma^2} \Rightarrow x_1, x_2$$

$$B = x_1 - x_2 = \frac{4|\alpha|}{\gamma} = \frac{4}{\gamma} \left( \frac{\gamma^4}{4} + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$B = 2\gamma \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 t^2}{m^2 \gamma^4}}$$

mit  $T^2 := \frac{m^2 \gamma^4}{\hbar^2}$  „Zerfallszeit“

$$B = 2\gamma \sqrt{1 + \frac{t^2}{T^2}}$$

(Abb 9)

→ Wellenpaket läuft auseinander

→ Interpretation von  $|\psi(x, t)|^2$  als Materiedichte würde bedeuten, dass das Teilchen zerfließt.

Widerspruch zu experimenteller Erfahrung

Idee: Born

$|\psi(\vec{r}, t)|^2$ : Wahrscheinlichkeit dafür, das Teilchen am Ort  $\vec{r}$  zur Zeit  $t$  zu finden

1. Elektron:  $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ , Radius:  $r = 2,8 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ,  $\gamma = r$   
 $T = 6,8 \cdot 10^{-23} \text{ s}$
2. Bleikugel:  $m = 0,1 \text{ g}$ ,  $r = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ ,  $\gamma = r$   
 $T = 1,6 \cdot 10^{+24} \text{ s} = 5,1 \cdot 10^{16} \text{ Jahre}$

## 2.3 Bedeutung der Wellenfunktion

$|\psi(\vec{r}, t)|^2 \neq \text{Materiedichte}$

### 2.3.1 Doppelspaltexperiment

(Abb 10)

(Folie Internet)

„Auftrittspunkte“ einzelner Photonen sind zufällig.

Viele Photonen  $\rightarrow$  regelmäßiges Beugungsbild

Auftreffen erfolgt gemäß einer Wahrscheinlichkeitsverteilung

Betragsquadrat  $|\psi(\vec{r}, t)|^2$  ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen

Max Born (1926)

Wahrscheinlichkeit, das Teilchen im Volumen  $V$  zu finden

$$W(V) = \int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$$

### 2.3.2 Normierung

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1$$

$\Rightarrow \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3r = 1 \rightarrow \psi(\vec{r}, t)$ : quadratintegrierbare Funktion

$\Rightarrow$  Wellenfunktion fällt im „Unendlichen“ schnell ab

### 2.3.3 Periodische Funktion

Normierung auf Volumen  $V$

$$\int_V |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1$$

Ebene Welle:  $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$ ,  $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$

$$\Rightarrow |\psi(\vec{r}, t)|^2 = |\psi_0|^2 \cdot 1$$

Normierung auf Volumen  $V \Rightarrow \psi_0 = \frac{1}{\sqrt{V}} \cdot \underbrace{\text{Phasenfaktor}}_{\text{wird typischerweise zu „Eins“ gewählt}}$

$$|\psi(\vec{r}, t)|^2 = \frac{1}{V}$$

### 2.3.4 Wellenpaket

Bei  $t = 0$  ist das Teilchen bei  $\vec{r} = 0$  lokalisiert

$t > 0$ : Wellenpaket zerfließt  $\Rightarrow |\psi(\vec{r}, t)|^2$  wird „breiter“  $\Rightarrow$  Kenntnis über Aufenthaltsort wird immer ungenauer

$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \psi(\vec{r}, t) \Rightarrow$  Zeitliches Verhalten von  $\psi(\vec{r}, t)$  ist streng deterministisch.

Ort und Impuls sind nicht gleichzeitig genau bestimmbar

## 2.4 Quantenmechanische Erwartungswerte

### 2.4.1 Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung

Zufällige Größen  $X_1, X_2, \dots, X_N$  können  $N$  Werte annehmen

Wahrscheinlichkeit, dass  $X_i$  auftritt:  $w_i$

1.  $0 \leq w_i \leq 1$
2.  $w_i = 1$  (sicheres Ergebnis)
3.  $\sum_{i=1}^N w_i = 1$  (Normierung)

#### Mittelwert (mathematischer Erwartungswert)

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= \sum_{i=1}^N x_i w_i \\ \langle f(x) \rangle &= \sum_i f(x_i) w_i\end{aligned}$$

#### Streuung

$$\begin{aligned}S &= \left\langle \left( \langle x \rangle^2 - x \right)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle \langle x \rangle^2 - 2x \langle x \rangle + x^2 \right\rangle \\ &= \langle x \rangle^2 - 2 \langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2\end{aligned}$$

#### Unschärfe, Unsicherheit

$$\Delta x = \sqrt{S} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

**Wahrscheinlichkeitsdichte** Zufällige Größe, deren Wertebereich kontinuierlich ist

Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Wertes  $x$  ist durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte  $w(x)$  bestimmt

1.  $0 \leq w(x) dx \leq 1$
2.  $w(x) = \delta(x - x_0)$  d.h.  $x_0$  tritt immer auf
3.  $\int_{-\infty}^{\infty} w(x) dx = 1$

$\Rightarrow$  Mittelwert:  $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot w(x) dx$  allg.  $\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) w(x) dx$ . Streuung und unsicherheit wie oben

### 2.4.2 Quantenmechanik

$$\varrho(\vec{r}, t) := |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte



Erwartungswert des Ortes

$$\begin{aligned}\langle \vec{r} \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} \vec{r} \varrho(\vec{r}, t) d^3 r \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \vec{r} \psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3 r \\ &= \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) d^3 r\end{aligned}$$

Allgemein

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\vec{r}, t) f(\vec{r}) \psi(\vec{r}, t) d^3 r$$

## 2.5 Wahrscheinlichkeitsdichte des Impulses

### 2.5.1 Plausibilitätsbetrachtung

Freies Teilchen:  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$

Allg. Lösung der Schrödingergleichung mit  $\omega = \omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{k}) e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)} d^3 k \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3 k\end{aligned}$$

$$\tilde{\psi}(\vec{k}, t) = f(\vec{k}) e^{-i \frac{\hbar k^2}{2m} t}$$

**Umkehrung**

$$\tilde{\psi}(\vec{k}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3 r$$

Annahme:  $|\tilde{\psi}(\vec{k}, t)|^2$  ist Wahrscheinlichkeitsdichte für Wellenvektor  $\vec{k}$

$\Rightarrow |\tilde{\psi}(\frac{\vec{p}}{\hbar}, t)|^2$  ist Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Impuls

Es gilt  $|\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1 \Rightarrow |\tilde{\psi}(\vec{k}, t)|^2 = 1$

Denn:

Betrachte  $f(\vec{r})$ ,  $g(\vec{r})$  und ihre Fouriertransformaten  $\tilde{f}(\vec{k})$ ,  $\tilde{g}(\vec{k})$

$$\int_{\mathbb{R}^3} f^*(\vec{r}) g(\vec{r}) d^3 r = \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{f}^*(\vec{k}) \tilde{g}(\vec{k}) d^3 k$$

Parsewalsches Theorem

## Beweis

$$\begin{aligned}
 \text{LS} &= \int_{\mathbb{R}}^{\star} f(\vec{r}) g(\vec{r}) d^3 r \\
 &\stackrel{\text{Def. FT}}{=} \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} f(\vec{r}) \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{g}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3 k \\
 \text{RS} &= \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \tilde{f}(\vec{k}) \tilde{g}(\vec{k}) d^3 k \\
 &\stackrel{\text{Def. FT}}{=} \int_{\mathbb{R}^3} \left( \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3 r \right)^{\star} \tilde{g}(\vec{k}) d^3 k \\
 &= \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} f(\vec{r}) \tilde{g}(\vec{k}) e^{+i\vec{k}\vec{r}} d^3 \cdot d^3 r \\
 &= \text{LS}
 \end{aligned}$$

Mit  $f = \psi$ ,  $g = \psi$  folgt

$$\begin{aligned}
 \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \psi(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) d^3 r &= \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) \psi(\vec{k}, t) d^3 k \\
 \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3 r &= \int_{\mathbb{R}^3} |\tilde{\psi}(\vec{k}, t)|^2 d^3 k
 \end{aligned}$$

und somit die gemeinsame Normierung

### 2.5.2 Erwartungswert des Impulses

$$\langle \vec{p} \rangle = \hbar \langle \vec{k} \rangle = \hbar \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \tilde{\psi} \dots$$

$$, \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar}$$

$$\begin{aligned}
 d^3 k = \frac{d^3 p}{\hbar^3} &= \hbar \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \tilde{\psi} \left( \frac{\vec{p}}{\hbar}, t \right) \frac{\vec{p}}{\hbar} \tilde{\psi} \left( \frac{\vec{p}}{\hbar}, t \right) \frac{d^3 p}{\hbar^3} \\
 &= \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \tilde{\psi} \left( \frac{\vec{p}}{\hbar}, t \right) \vec{p} \tilde{\psi} \left( \frac{\vec{p}}{\hbar}, t \right) \frac{d^3 p}{\hbar^3}
 \end{aligned}$$

$$\varphi(\vec{r}, t) = \frac{\tilde{\psi} \left( \frac{\vec{p}}{\hbar}, t \right)}{\hbar^{\frac{3}{2}}}$$

„Wellenfunktion im Impulsraum“

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \tilde{\varphi}(\vec{p}, t) \vec{p} \tilde{\varphi}(\vec{p}, t) d^3 p$$

Erwartungswert des Ortes

$$\langle \vec{r} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \psi(\vec{r}, t) \vec{r} \psi(\vec{r}, t) d^3 r$$

Erwartungswert des Impulses

$$\langle \vec{p} \rangle = \hbar \int_{\mathbb{R}^3}^{\star} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) \vec{k} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) d^3 k$$

## 2.6 Impulsoperator

Frage: Lässt sich  $\langle \vec{p} \rangle$  auch direkt im Ortsraum berechnen?

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3k \\ \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \vec{\nabla} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3k \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) i\vec{k} e^{i\vec{k}\vec{r}} d^3k\end{aligned}$$

Da

$$\int_{\mathbb{R}^3}^* f(\vec{r}, t) g(\vec{r}, t) d^3r = \int_{\mathbb{R}^3}^* \tilde{f}(\vec{k}, t) g(\vec{k}, t) d^3k$$

folgt mit  $f = \psi$ ,  $\tilde{f} = \tilde{\psi}$ ,  $g = (\vec{\nabla} \psi)_j$ ,  $\tilde{g} = (i\vec{k}\tilde{\psi})_j$ ,  $j = 1, 2, 3$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}\int_{\mathbb{R}^3}^* \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) d^3r &= \int_{\mathbb{R}^3}^* \tilde{\psi}(\vec{k}, t) i\vec{k} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) d^3k \\ &= \frac{1}{\hbar} \langle \vec{p} \rangle\end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3}^* \psi(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) d^3r$$

Idee: Impuls wird im „Ortsraum“ durch den Operator  $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  dargestellt. Das  $\hat{\phantom{x}}$  deutet Operator-Charakter an.

$\hat{\vec{p}}$ : Impulsoperator

Ortsoperator  $\hat{\vec{r}}$

In „Ortsdarstellung“ gilt  $\hat{\vec{r}} = \vec{r}$

Lässt sich  $\langle \vec{r} \rangle$  auch direkt aus  $\tilde{\psi}(\vec{k}, t)$  berechnen?

$$\begin{aligned}\tilde{\psi}(\vec{k}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r \\ \vec{\nabla}_{\vec{k}} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \vec{\nabla}_{\vec{k}} \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r \\ &= \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\vec{r}, t) (-i\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r\end{aligned}$$

Dann folgt

$$\langle \vec{r} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3}^* \tilde{\psi}(\vec{k}, t) \left( -\frac{1}{i} \right) \vec{\nabla}_{\vec{k}} \tilde{\psi}(\vec{k}, t) d^3k$$

Mit  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ,  $\phi(\vec{p}, t) = \frac{\tilde{\psi}(\frac{\vec{p}}{\hbar}, t)}{\hbar^{\frac{3}{2}}}$ ,  $\vec{\nabla}_{\vec{k}} = \hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}}$  folgt:

$$\langle \vec{r} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \phi^*(\vec{p}, t) \left( -\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{p}} \right) \phi(\vec{p}, t) d^3 p$$

Idee: Ort ist im „Impulsraum“ durch  $\hat{\vec{r}} = -\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{p}}$  gegeben.  $\vec{\nabla}_{\vec{p}} = \left( \frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right)$

Es gilt:

$$\langle \vec{p} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \phi^*(\vec{p}, t) \vec{p} \phi(\vec{p}, t) d^3 p$$

$\Rightarrow \hat{\vec{p}} = \vec{p}$  in „Impulsdarstellung“

$\phi(\vec{p}, t)$ : Wellenfunktion im Impulsraum

$\Rightarrow$  Quantenmechanische Erwartungswerte haben allgemein die Form

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi^*(\vec{r}, t) \hat{O} \psi(\vec{r}, t) d^3 r$$

(Ortsdarstellung)

bzw.

$$\langle \hat{O} \rangle = \int_{\mathbb{R}} \phi^*(\vec{p}, t) \hat{O} \phi(\vec{p}, t) d^3 p$$

(Impulsdarstellung)

Dabei bedeutet  $\hat{O}$ :

Physikalische Größe	Ortsdarstellung	Impulsdarstellung
Ort $\vec{r}$	$\vec{r}$	$-\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{p}} = i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{p}}$
Impuls $\vec{p}$	$\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} = \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \right)$	$\vec{p}$
Drehimpuls $\vec{L} := \vec{r} \times \vec{p}$	$\vec{r} \times \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \right) = \frac{\hbar}{i} (\vec{r} \times \vec{\nabla})$	$i\hbar (\vec{\nabla}_{\vec{p}} \times \vec{p})$

**Zentrale Idee für den Aufbau der Quantenmechanik:**

Physikalische Größen werden durch Operatoren dargestellt

## 3 Allgemeine Prinzipien der Quantenmechanik

### 3.1 Schrödingergleichung

Bisher: freies Teilchen  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} \psi(\vec{r}, t)$

Ebene Welle:  $\psi(\vec{r}, t) = \psi_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$

LS:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = i\hbar (-i\omega) \psi = \underbrace{\hbar\omega}_{=\text{Energie } E} \psi(\vec{r}, t)$$

Da  $\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  folgt

$$\left( \hat{\vec{p}} \right)^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2 = -\hbar^2 \vec{\nabla}^2 = (\hat{p})^2$$

folgt

$$\text{RS} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(\vec{r}, t)$$

Klassische Mechanik

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\vec{p})^2}{2m}$$

### 3.1.1 Teilchen im Potential $V(\vec{r})$

Klassisch:  $e = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$

Darstellung der Energie durch  $\vec{p}$  und  $\vec{r}$  entspricht Hamiltonfunktion

$$H(\vec{p}, \vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r})$$

Freies Teilchen:

$$H(\vec{p}, \vec{r}, t) = \frac{p^2}{2m}$$

Quantenmechanik

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$$

$\Rightarrow$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)$$

$\hat{H}$ : Hamiltonoperator

Schrödinger postulierte 1926, dass für ein freies Teilchen in einem Potential  $V(\vec{r})$  die Wellenfunktion durch folgende Gleichung bestimmt wird

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \\ \hat{H} &= \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \end{aligned}$$

Schrödingergleichung für Teilchen im Potential  $V(\vec{r})$

$\hat{H}$ ; „Hamiltonoperator“

Der Hamiltonoperator entsteht aus der Hamiltonfunktion durch „Ersetzen“ der Koordinaten  $\vec{r}$  und  $\vec{p}$  durch Operatoren

$$\begin{array}{ccc} H(\vec{p}, \vec{r}) & \longrightarrow & \hat{H}(\hat{\vec{p}}, \hat{\vec{r}}) \\ \text{klassische Mechanik} & & \text{Quantenmechanik} \\ & & (\text{Ortsdarstellung } \hat{\vec{r}} = \vec{r}, \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}) \end{array}$$

Dies gilt z.B. auch für zeitlich veränderliches Potential  $V(\vec{r}, t) \Rightarrow$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left( \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t) \right) \psi(\vec{r}, t)$$

$\hat{H}$  kann folgende Formen annehmen

1. Abstrakte Darstellung:  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$
2. Ortsdarstellung:  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$
3. Impulsdarstellung:  $\hat{H} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(i\hbar \vec{\nabla} \vec{p}, t)$

**Konzept:**

1. Stelle Hamiltonfunktion  $H$  auf
2. Gehe von  $H$  zum Hamiltonoperator  $\hat{H}$
3. Löse die Schrödingergleichung  $\rightarrow \psi(\vec{r}, t)$
4. Berechne Erwartungswerte der physikalischen Größen

### 3.2 Operatoren und Kommutatoren

Operator  $\hat{O}$ :

$$\hat{O}\psi(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}, t)$$

Operator „verändert“ die Funktion  $\psi$  nach  $\varphi$

Beispiele

1. Impulsoperator  $\hat{O} = \hat{\vec{p}}$ :  $\hat{\vec{p}}\psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi(\vec{r}, t)$
2. Ortsoperator  $\hat{O} = \hat{\vec{r}}$ :  $\hat{\vec{r}}\psi(\vec{r}, t) = \vec{r}\psi(\vec{r}, t)$
3. Einheitsoperator  $\hat{O} = \hat{1}$ :  $\hat{1}\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}, t)$
4. Inversionsoperator  $\hat{O} = \hat{I}$ :  $\hat{I}\psi(\vec{r}, t) = \psi(-\vec{r}, t)$
5. Translation um Vektor  $\vec{d}$ :  $\hat{O} = \hat{T}_{\vec{d}}$ :  $\hat{T}_{\vec{d}}\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r} + \vec{d}, t)$

Achtung: in der Regel ist die Reihenfolge von Operatoren in Rechnungen wichtig

Klassisch: Ort  $x$  und Impuls  $p_x$  in  $x$ -Richtung  $xp_x = p_xx \Rightarrow xp_x - p_xx = 0$

Quantenmechanik:

$$\begin{aligned}\hat{x}\hat{p}_x\psi(\vec{r}, t) &= x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r}, t) \\ \hat{p}_x\hat{x}\psi(\vec{r}, t) &= \hat{p}_x(\hat{x}\psi(\vec{r}, t)) \\ &= \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}(x\psi(\vec{r}, t)) \\ &= \frac{\hbar}{i}\psi(\vec{r}, t) + \frac{\hbar}{i}x\frac{\partial}{\partial x}\psi(\vec{r}, t)\end{aligned}$$

Operatoren wirken auf alles, was rechts von ihnen steht!

$$\hat{x}\hat{p}_x\psi(\vec{r}, t) - \hat{p}_x\hat{x}\psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar}{i}\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\psi(\vec{r}, t)$$

$$(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x})\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\psi(\vec{r}, t)$$

Der Gehalt dieser Gleichung wird durch folgende Kurzschreibweise zum Ausdruck gebracht

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$

Definition:

Für Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  bezeichnet man

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

als Kommutator von  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$

**Erinnerung**

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\underbrace{\psi(\vec{r}, t)}_{\text{Wellenfkt. „Zustand“}} = \underbrace{\hat{H}}_{\text{Hamiltonoperator}}\psi(\vec{r}, t)$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r}, t)$$

**Ortsdarstellung**

$$\hat{\vec{r}} = \vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} = \begin{pmatrix} \hat{p}_x \\ \hat{p}_y \\ \hat{p}_z \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{i}\begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
[\hat{x}, \hat{p}_x] &= i\hbar \\
[\hat{y}, \hat{p}_x] &= 0 \\
[\hat{y}, \hat{p}_y] &= i\hbar
\end{aligned}$$

Denn

$$\hat{y}\hat{p}_x\psi(\vec{r}, t) = y \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}, t)$$

$$\hat{p}_x\hat{y}\psi(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (y\psi(\vec{r}, t)) = \frac{\hbar}{i} y \frac{\partial}{\partial x} \psi(\vec{r}, t)$$

$\Rightarrow$

$$(\hat{y}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{y})\psi(\vec{r}, t) = 0$$

$\Rightarrow$

$$[\hat{y}, \hat{p}_x] = 0$$

### 3.2.1 Insgesamt

$$[\hat{r}_j, \hat{p}_k] = i\hbar\delta_{j,k}$$

mit  $j, k = 1, 2, 3$

Vertauschungsrelation für Ort und Impuls

## 3.3 Wahrscheinlichkeitsstromdichte

In einer Dimension:

$$\varrho(x, t) = \psi^*(x, t) \psi(x, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \hat{H} \psi(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \psi(x, t) \quad (7)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = \hat{H}^* \psi^*(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \underbrace{V(x, t)}_{\text{reelles Potential}} \right) \psi^*(x, t) \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(x, t) = \left( \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x, t) \right) \psi(x, t) + \psi^*(x, t) \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t)$$

Mit (7) + (8)

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} \varrho(x, t) &= \left( -\frac{1}{i\hbar} \left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \psi^*(x, t) \right) \psi(x, t) \right) \\
&\quad + \frac{1}{i\hbar} \left( \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right) \psi(x, t) \right) \psi^*(x, t) \\
&= \frac{1}{i\hbar} \left( \psi^*(x, t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi(x, t) - \psi(x, t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \psi^*(x, t) \right)
\end{aligned}$$

Da

$$\begin{aligned}\psi^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi \right) - \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ \psi \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^* &= \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right) - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varrho}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \left( \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right) \\ \frac{\partial \varrho(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \underbrace{\frac{\hbar}{i2m} \left( \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right)}_{j(x, t) \text{ Wahrscheinlichkeitsstromdichte}} &= 0\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \varrho(x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) = 0$$

Kontinuitätsgleichung

In drei Dimensionen:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \varrho(\vec{r}, t)}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j}(\vec{r}, t) &= 0 \\ \vec{j}(\vec{r}, t) &= \frac{\hbar}{i2m} \left( \psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t) \right)\end{aligned}$$

### 3.3.1 Physikalische Bedeutung

Eindimensional:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varrho(x, t) = - \frac{\partial}{\partial x} j(x, t)$$

Interpretation:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_a^b \varrho(x, t) dx = - \int_a^b \frac{\partial}{\partial x} j(x, t) dx = j(a, t) - j(b, t)$$

(Abb Q11)

In drei Dimensionen

$$\frac{\partial \varrho(\vec{r}, t)}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{j}(\vec{r}, t)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \varrho(\vec{r}, t) d^3r = - \int_V \operatorname{div} j(\vec{r}, t) d^3r = - \oint_{\text{OF um } V} \vec{j}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{f}$$

(Abb Q12)



### 3.4 Stationäre Schrödingergleichung

Sei  $\hat{H}$  zeitunabhängig (also  $V(\vec{r})$  hängt nicht von  $t$  ab)

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)$$

Separationsansatz:

$$\psi(\vec{r}, t) = f(t) \varphi(\vec{r})$$

$\Rightarrow$

$$i\hbar \left( \frac{\partial}{\partial t} f(t) \right) \varphi(\vec{r}) = f(t) \hat{H} \varphi(\vec{r}) \quad | : f(t) \varphi(\vec{r})$$

Sei  $f(t) \neq 0, \varphi(\vec{r}) \neq 0$

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t)}{f(t)} = \frac{\hat{H} \varphi(\vec{r})}{\varphi(\vec{r})}$$

Soll für alle  $t, \vec{r}$  gelten  $\Rightarrow$

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t)}{f(t)} = \underbrace{E}_{\text{Konstante mit Dimension Energie}} = \frac{\hat{H} \varphi(\vec{r})}{\varphi(\vec{r})}$$

$\Rightarrow$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E f(t) \tag{9}$$

$$\hat{H} \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r}) \tag{10}$$

Stationäre Schrödingergleichung

gilt auch falls  $f(t) = 0$  bzw.  $\varphi(\vec{r}) = 0$

(9) ist direkt lösbar:

$$f(t) = e^{\frac{E}{i\hbar} t} (\cdot \text{Konstante}) \tag{11}$$

$\Rightarrow$

$$\psi(\vec{r}, t) = e^{\frac{E}{i\hbar} t} \cdot \varphi(\vec{r})$$

#### 3.4.1 Hinweis

Häufig wird die Wellenfunktion  $\varphi(\vec{r})$  auch mit  $\psi(\vec{r})$  bezeichnet

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

Im allgemeinen Fall ergibt sich die Lösung von  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)$  aus einer Überlagerung von Lösungen des „Types (11)“

### 3.4.2 Stationäre Schrödingergleichungen

$$\hat{H}\varphi_n(\vec{r}) = \underbrace{E_n}_{\text{Eigenwert}} \underbrace{\varphi_n(\vec{r})}_{\text{Eigenfunktion}}$$

Eigenwertgleichung

$n$ : Index, der die verschiedenen Lösungen der Gleichung „abzählt“

$n$  wird als Quantenzahl bezeichnet

### 3.4.3 Beispiel Freies Teilchen

1. Eindimensional:  $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$

$$\begin{aligned}\hat{H}\varphi(x) &= E\varphi(x) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) &= E\varphi(x) \\ \Rightarrow \varphi(x) &= Ae^{ikx} \\ \Rightarrow \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \varphi(x) &= E\varphi(x) \\ E &= \frac{\hbar^2}{2m} k^2\end{aligned}$$

$\rightarrow$  Quantenzahl  $\hat{=} k$

$$\begin{aligned}E_k &= \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \\ \varphi_k(x) &= Ae^{ikx}\end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= e^{\frac{\hbar^2 k^2}{2m} t \frac{1}{i\hbar}} \cdot Ae^{ikx} \\ &= Ae^{ikx} e^{-i \underbrace{\frac{\hbar k^2}{2m}}_{=\omega} t} \\ &= Ae^{i(kx - \omega t)}\end{aligned}$$

2. Dreidimensional  $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$

$$\hat{H}\varphi(\vec{r}) = E\varphi(\vec{r})$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= Ae^{i\vec{k}\vec{r}} \\ E_{\vec{k}} &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \\ k^2 &= k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\end{aligned}$$

Quantenzahlen  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$

Falls Eigenwerte  $E_m = E_{m'}$  übereinstimmen, aber die zugehörigen Eigenfunktionen  $\varphi_m(\vec{r})$  und  $\varphi_{m'}(\vec{r})$  unterschiedlich sind, so liegt eine „Entartung“ vor

$$E_m = E_{m'} \quad , \quad \varphi_m(\vec{r}) \neq \varphi_{m'}(\vec{r})$$

### 3.5 Potentialtopf mit unendlich hoher Wahrscheinlichkeit

Eindimensionales System  $\hat{H} = \frac{p_x^2}{2m} + V(x)$

(Abb Q13)

$V_0 \rightarrow \infty$ : Das Teilchen hält sich nur im Bereich II auf

$$\Rightarrow \varphi^{\text{I}}(x) = 0, \varphi^{\text{III}}(x) = 0$$

#### 3.5.1 Forderung an Wellenfunktion

- $\varphi(x)$  stetig (damit  $\varphi'(x)$  definiert)
- $\varphi'(x)$  stetig (damit  $\varphi''(x)$  definiert)

Gilt dies auch bei Unstetigkeitsstellen des Potentials?

- $\varphi(x)$  stetig
- $\varphi'(x)$  stetig bei endlichen Sprüngen von  $V(x)$

Stetigkeit

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}\varphi^{\text{II}}(0) &= \varphi^{\text{I}}(0) = 0 \\ \varphi^{\text{II}}(L) &= \varphi^{\text{III}}(L) = 0\end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\varphi^{\text{II}}(0) = \varphi^{\text{II}}(L)$$

Schrödingergleichung im Bereich II

$$V(x) = 0 \Rightarrow \hat{H}^{\text{II}} = \frac{p_x^2}{2m}$$

$$\hat{H}^{\text{II}}\varphi^{\text{II}}(x) = E\varphi^{\text{II}}(x)$$

$$\Rightarrow \text{Lösungen } \varphi(x) \sim e^{ikx} \text{ oder } e^{-ikx}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}\varphi^{\text{II}}(x) &= ae^{ikx} + be^{-ikx} \\ \varphi^{\text{II}}(0) &= a \cdot 1 + b \cdot 1 \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow a = -b\end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}\varphi^{\text{II}}(x) &= a(e^{ikx} - e^{-ikx}) \\ \varphi^{\text{II}}(x) &= 2ai \sin kx\end{aligned}$$

$$x = L$$

$$\varphi^{\text{II}}(L) = 2ai \sin(kL) \stackrel{!}{=} 0$$

$\Rightarrow$

$$kL = n\pi$$

$\Rightarrow$

$$k = \frac{n\pi}{L}$$

$\Rightarrow$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \cdot n^2$$

$$E_n \sim n^2, n = 1, 2, 3, \dots$$

### Erinnerung

(Abb Q13)

$$\varphi^{\text{I}}(x) = 0 = \varphi^{\text{III}}(x)$$

$$\hat{H}\varphi(x) = E\varphi(x)$$

$$\varphi^{\text{II}}(0) = 0 = \varphi^{\text{II}}(L); \text{ im Bereich II: } V(x) = 0$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Rightarrow \varphi(x) = e^{ikx} \text{ bzw. } \varphi(x) = e^{-ikx}$$

Linearkombinationen der Lösung  $\rightarrow$  erfüllen der Randbedingungen

$$\varphi(x) = ae^{ikx} + b^{-ikx}$$

$$\text{Rand: } \varphi(0) = a + b \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow a = -b \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= a(e^{ikx} - e^{-ikx}) \\ &= 2ai \sin(kx) \end{aligned}$$

$$\text{Rand: } \varphi(L) = 2ai \sin(kL) \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \sin(kL) = 0 \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} kL &= n\pi \quad n: \text{ganze Zahl} \\ k &= \frac{n\pi}{L} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Im gesamten Gebiet:

$$\varphi(x) = \begin{cases} 2ai \sin\left(\frac{\pi}{L}nx\right) & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Normierung:  $A = 2ai$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(x)|^2 dx = 1$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \int_0^L \left| A \sin\left(\frac{\pi}{L}nx\right) \right|^2 dx &\stackrel{!}{=} 1 \\ |A|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{\pi}{L}nx\right) dx &\stackrel{!}{=} 1 \\ |A|^2 \left(\frac{L}{2} - 0\right) &\stackrel{!}{=} 1 \end{aligned}$$

$$\text{da } \int \sin^2(\alpha x) dx = \frac{x}{2} - \frac{1}{4\alpha} \sin(2\alpha x)$$

$$\Rightarrow |A|^2 = \frac{2}{L} \Rightarrow$$

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \underbrace{\text{Phasenfaktor}}_{=e^{i\vartheta}, \vartheta \text{ reel}}$$

Typischerweise wählt man als Phasenfaktor den Wert „Eins“

$$\varphi_n = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} nx\right) & 0 \leq x \leq L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$n = 0$  ausgeschlossen, da  $\varphi_0(x) = 0 \hat{=}$  physikalisch nicht sinnvoll

$n = -1, -2, \dots$ :  $\sin\left(\frac{\pi}{L}(-n)x\right) = -\sin\left(\frac{\pi}{L}nx\right)$ ,  $\varphi_{-n}(x) = -\varphi_n(x)$ . d.h.  $\varphi_{-n}(x)$  und  $\varphi_n(x)$  stimmen bis auf Phasenfaktor überein

$$\hat{H}\varphi_n(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi_n(x) \stackrel{!}{=} E_n \varphi_n$$

Bereich II:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} nx\right) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sqrt{\frac{2}{L}} \left(\frac{\pi}{L} n\right)^2 (-) \sin\left(\frac{\pi}{L} nx\right) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} nx\right) \\ &\stackrel{!}{=} E_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} nx\right) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2$$

### 3.5.2 Grafische Darstellung der Resultate

(Abb Q14)

Oft findet man folgende Darstellung:

(Abb Q15)

### 3.5.3 Physikalische Aspekte

- Eigenzustände können (im Potentialtopf) nur bestimmte Energien haben (diskretes Energiespektrum)
- Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist räumlich nicht konstant
- In allen Zuständen  $\varphi_n$  ist das Teilchen mit der größten Wahrscheinlichkeit in der Mitte des Topfes ( $x = \frac{L}{2}$ ) zu finden:  $\langle x \rangle = \frac{L}{2}$
- Erwartungswert des Impulses:  $\langle \hat{p}_x \rangle = 0$

### 3.5.4 Formale Aspekte

**1. Orthogonalität** Skalarprodukt zwischen Funktionen  $\varphi(x)$  und  $\chi(x)$

$$(\chi, \varphi) := \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) \varphi(x) dx$$

(Analog zu  $\vec{b} \cdot \vec{a} = \sum_{j=1}^n b_j^* a_j$  mit  $\vec{a} = (a_1, a_2, \dots)$ ,  $\vec{b} = (b_1, b_2, \dots)$ )

$$(\chi, \varphi) = 0 \Rightarrow \text{Funktionen sind „orthogonal“}$$

Hier:

$$\begin{aligned} (\varphi_n, \varphi_{n'}) &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n^*(x) \varphi_{n'}(x) dx \\ &= \int_0^L \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} n x\right) \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} n' x\right) dx \\ &= \delta_{n,n'} \text{ (analog zu Fourierreihen)} \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Eigenfunktionen sind orthogonal

**2. Vollständigkeit** Jede Funktion  $f(x)$  mit  $f(0) = 0$  und  $f(L) = 0$  kann durch die  $\varphi_n(x)$  dargestellt werden

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} n x\right)$$

$c_n$ : Entwicklungskoeffizient (analog zu Fourierdarstellung)

### 3.5.5 Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für Potentiale

Bisher:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= e^{\frac{E_n t}{i\hbar}} \varphi_n(x) \quad \text{mit } \hat{H} \varphi_n = E_n \varphi_n \\ &\quad \text{stationäre Zustände} \\ \Rightarrow |\psi(x, t)|^2 &= \underbrace{e^{-\frac{E_n t}{i\hbar}} e^{\frac{E_n t}{i\hbar}}}_{=1} \varphi_n^*(x) \varphi_n(x) \\ &= |\varphi_n(x)|^2 \quad \text{unabhängig von } t \end{aligned}$$

Allgemein

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{\frac{E_n t}{i\hbar}} \varphi_n(x)$$

erfüllt

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

### 3.5.6 Beispiel

Wellenpaket

(Abb Q16)

Teilchen ist bei  $x = \frac{L}{2}$  lokalisiert

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}} b^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(x - \frac{L}{2})^2}{2b^2}} e^{ik_0(x - \frac{L}{2})}$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{n'}^*(x) \psi(x, t) dx &= \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{\frac{E_n t}{i\hbar}} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{n'}^*(x) \varphi_n(x) dx}_{=\delta_{n,n'}} \\ &= c_{n'} e^{\frac{E_{n'} t}{i\hbar}} \end{aligned}$$

$t = 0$ :

$$c_n = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{n'}^*(x) \psi(x, 0) dx$$

Mit:  $\sin \beta x = \frac{1}{2i} (e^{i\beta x} - e^{-i\beta x})$  und  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} e^{i\beta x} dx = \frac{1}{\sqrt{2\alpha}} e^{-\frac{\beta^2}{4\alpha}}$  für reelle  $\alpha > 0$

Dann gilt:

$$c_n = \frac{1}{\pi^{\frac{1}{4}}} \sqrt{b} \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{L}} \sqrt{2\pi} \left( e^{ik_0 \frac{L}{2}} e^{-(k_0 + k_n)^2 \frac{b^2}{2}} + e^{-ik_0 \frac{L}{2}} e^{-(-k_0 + k_n)^2 \frac{b^2}{2}} \right)$$

mit  $k_n = \frac{n\pi}{L}$

Insgesamt:

$$\psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} nx\right) \cdot e^{\frac{1}{i\hbar} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} n^2 t}$$

(Folie  $|\psi(x, t)|^2$  für Teilchen im Potentialtopf)

Klassisch:

(Abb Q17)

### 3.6 Dreidimensionale Separable Potentiale

Schrödinger-Gleichung  $\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r})\right) \varphi(\vec{r}) = E \varphi(\vec{r})$

Separables Potential:  $V(\vec{r}) = V_1(x) + V_2(y) + V_3(z)$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \left( \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_1(x)\right)}_{\hat{H}_1(x)} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_2(y)\right)}_{\hat{H}_2(y)} + \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_3(z)\right)}_{\hat{H}_3(z)} \right) \varphi(\vec{r}) &= E \varphi(\vec{r}) \\ \left( \hat{H}_1(x) + \hat{H}_2(y) + \hat{H}_3(z) \right) &= E \varphi(\vec{r}) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$  Separationsansatz:  $\varphi(\vec{r}) = f(x) \cdot g(y) \cdot h(z)$

## Einsetzen

$$\begin{aligned} \left( \hat{H}_1(x) f(x) \right) g(y) h(z) + \left( \hat{H}_2(y) g(y) \right) f(x) h(z) + \left( \hat{H}_3(z) h(z) \right) f(x) g(y) &= E f(x) g(y) h(z) \quad | : f(x) g(y) h(z) \\ \frac{\hat{H}_1(x) f(x)}{f(x)} + \frac{\hat{H}_2(y) g(y)}{g(y)} + \frac{\hat{H}_3(z) h(z)}{h(z)} &= E \end{aligned}$$

Soll für alle  $x, y, z$  gelten  $\Rightarrow$  Terme sind alle konstant

$$E^{(x)} + E^{(y)} + E^{(z)} = E$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \hat{H}_1(x) f_{n_x}(x) &= E^{(x)} f_{n_x}(x) \\ \hat{H}_2(y) g_{n_y}(y) &= E^{(y)} g_{n_y}(y) \\ \hat{H}_3(z) h_{n_z}(z) &= E^{(z)} h_{n_z}(z) \end{aligned}$$

$n_x, n_y, n_z$ : Quantenzahlen

Eigenzustände von  $\hat{H}(\vec{r})$  haben die Form

$$\varphi_{n_x, n_y, n_z}(\vec{r}) = f_{n_x}(x) g_{n_y}(y) h_{n_z}(z)$$

Energien:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = E_{n_x}^{(x)} + E_{n_y}^{(y)} + E_{n_z}^{(z)}$$

Dann ist es notwendig drei eindimensionale Schrödinger-Gleichungen zu lösen.

### 3.6.1 Beispiel: Potentialrinne

(Abb Q18)

$V_0 \rightarrow \infty$

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ V_0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$\hat{=}$

- Teilchen ist in  $x$ -Richtung im Topf von 0 bis  $L$  eingesperrt
- Freies Teilchen in  $y$ - und  $z$ -Richtung

#### $x$ -Richtung

$$\begin{aligned} \hat{H}_1(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_1(x) \\ V_1(x) &= \begin{cases} 0 & \text{für } 0 \leq x \leq L \\ V_0 & \text{sonst} \end{cases} \\ f(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} x n_x\right) \\ E_{n_x}^{(x)} &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 n_x^2 \end{aligned}$$



**y-Richtung**

$$\begin{aligned} V_2(y) &= 0 \\ \hat{H}_2(y) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ g_{k_y}(y) &= N_y e^{ik_y y} \\ E_{k_y}^{(y)} &= \frac{\hbar^2}{2m} k_y^2 \end{aligned}$$

Quantenzahl  $-\infty \leq k_y \leq \infty$

$N_y$ : Normierungsfaktor

**z-Richtung** analog

$$\begin{aligned} h_{k_z}(z) &= N_z e^{ik_z z} \\ E_{k_z}^{(z)} &= \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 \end{aligned}$$

Also

$$\begin{aligned} \varphi_{n_x, k_y, k_z}(\vec{r}) &= N \sin\left(\frac{\pi}{L} x n_x\right) e^{ik_y y} e^{ik_z z} \\ E_{n_x, k_y, k_z} &= \frac{\hbar^2}{2m} \left( \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 n_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \right) \end{aligned}$$

$N$ : Normierungsfaktor

$n_x = 1, 2, 3, \dots, -\infty \leq k_y \leq \infty, -\infty \leq k_z \leq \infty$

Ein solches Potential tritt näherungsweise bei Halbleiterquantenstrukturen auf

(Abb Q19)

### 3.7 Hermitesche Operatoren

Skalarprodukt zwischen  $\chi(\vec{r})$  und  $\hat{O}\varphi(\vec{r})$

$\hat{O}$ : Operator

$$\left( \chi(\vec{r}), \hat{O}\varphi(\vec{r}) \right) \equiv \int \chi^*(\vec{r}) \hat{O}\varphi(\vec{r}) d^3r$$

$\chi(\vec{r}), \varphi(\vec{r})$ : differenzierbar und quadratintegrabel (oder periodisch)

#### 3.7.1 Adjungierter Operator $\hat{O}^+$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \chi^*(\vec{r}) \hat{O}\varphi(\vec{r}) d^3r \equiv \int_{\mathbb{R}^3} \left( \hat{O}^+ \chi(\vec{r}) \right) \varphi(\vec{r}) d^3r$$

$\hat{O}^+$  ist der zu  $\hat{O}$  adjungierte Operator

Also

$$\left( \chi, \hat{O}\varphi \right) = \left( \hat{O}^+ \chi, \varphi \right)$$

**Beispiel**  $\hat{O} = \frac{d}{dx}$  (eindimensional)

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) \hat{O} \varphi(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\chi^*(x)}_u \underbrace{\frac{d}{dx} \varphi(x)}_{v'} dx \\ \text{partielle Integration} &= \underbrace{\left[ \underbrace{\chi^*(x)}_u \underbrace{\varphi(x)}_v \right]_{-\infty}^{\infty}}_0 - \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\left( \frac{d}{dx} \chi^*(x) \right)}_{u'} \underbrace{\varphi(x)}_v dx \end{aligned}$$

$\chi^*(\infty) = \chi^*(-\infty) = 0$ ,  $\varphi(\infty) = \varphi(-\infty) = 0$ , da  $\chi, \varphi$  quadratintegrabel

$\Rightarrow$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) \frac{d}{dx} \varphi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{d}{dx} \chi^*(x) \right) \varphi(x) dx$$

Also

$$\hat{O}^+ = -\frac{d}{dx}$$

### 3.7.2 Speziell

$$\hat{O} = \hat{O}^+$$

Selbstadjungierter Operator (hermitescher Operator)

Diese Operatoren sind in der Quantenmechanik von besonderer Bedeutung

(Hermitescher Operator: Definitionsbereich von  $\hat{O}$  und  $\hat{O}^+$  können unterschiedlich sein)

### Beispiele

1. Ortsoperator  $\hat{r}$

$$\int \chi^*(\vec{r}) \vec{r} \varphi(\vec{r}) d^3r = \int (\vec{r} \chi(\vec{r}))^* \varphi(\vec{r}) d^3r$$

$$\Rightarrow \hat{r}^+ = \hat{r} \text{ (hermitescher Operator)}$$

2. Impulsoperator

eindimensional:  $\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) \underbrace{\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}}_{\hat{p}_x} \varphi(x) dx &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \chi^*(x) \frac{d}{dx} \varphi(x) dx \\ &= \frac{\hbar}{i} \int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{d}{dx} \chi(x) \right)^* \varphi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left( \underbrace{\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}}_{\hat{p}_x^+} \chi(x) \right)^* \varphi(x) dx \end{aligned}$$

$\hat{p}_x^+ = \hat{p}_x \Rightarrow \hat{p}_x$  ist ein hermitescher Operator

Analog  $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$  ist ebenfalls hermitesch

3. Aus  $\hat{O}$  hermitesch folgt  $\hat{O}^2$  ist ebenfalls hermitesch:

$$\begin{aligned}
 \int \chi^*(\vec{r}) \hat{O}^2 \varphi(\vec{r}) d^3r &= \int \chi^*(\vec{r}) \hat{O} (\hat{O} \varphi(\vec{r})) d^3r \\
 &= \int (\hat{O}^+ \chi(\vec{r}))^* (\hat{O} \varphi(\vec{r})) d^3r \\
 &= \int (\hat{O} \chi(\vec{r}))^* (\hat{O} \varphi(\vec{r})) d^3r \\
 &= \int (\hat{O}^+ \hat{O} \chi(\vec{r}))^* \varphi(\vec{r}) d^3r \\
 &= \int (\hat{O}^2 \chi(\vec{r}))^* \varphi(\vec{r}) d^3r
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow (\hat{O}^2)^+ = \hat{O}^2$$

$\Rightarrow \hat{p}^2$  ist hermitesch (da  $\hat{p}$  hermitesch ist)

$V(\vec{r})$  ist auch hermitesch  $\Rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$  ist ein hermitescher Operator

### 3.7.3 Eigenschaften hermitescher Operatoren

#### Erwartungswerte

$$\begin{aligned}
 \langle \hat{O} \rangle &= \int \varphi^*(\vec{r}) \hat{O} \varphi(\vec{r}) d^3r \\
 &\stackrel{\text{da } \hat{O}^+ = \hat{O}}{=} \int (\hat{O} \varphi(\vec{r}))^* \varphi(\vec{r}) d^3r \\
 &= \int \varphi(\vec{r}) (\hat{O} \varphi(\vec{r}))^* d^3r \\
 &= \left( \int \varphi^*(\vec{r}) \hat{O} \varphi(\vec{r}) d^3r \right)^* \\
 &= (\langle \hat{O} \rangle)^*
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow \langle \hat{O} \rangle$  ist reell

Erwartungswerte hermitescher Operatoren sind immer reell

#### Eigenwerte

$$\begin{aligned}
 \hat{O} \varphi_n(\vec{r}) &= \lambda_n \varphi_n(\vec{r}) \\
 \underbrace{\int \varphi_n^*(\vec{r}) \hat{O} \varphi_n(\vec{r}) d^3r}_{\text{reell}} &= \lambda_n \underbrace{\int \varphi_n^*(\vec{r}) \varphi_n(\vec{r}) d^3r}_{\underbrace{\int |\varphi_n(\vec{r})|^2 d^3r}_{\text{reell}}}
 \end{aligned}$$

$\Rightarrow \lambda_n$  reell

Eigenwerte hermitescher Operatoren sind immer reell

#### Orthogonalität der Eigenfunktionen

$$\begin{aligned}
 \hat{O} \varphi_1(\vec{r}) &= \lambda_1 \varphi_1(\vec{r}) \\
 \hat{O} \varphi_2(\vec{r}) &= \lambda_2 \varphi_2(\vec{r}) \\
 \varphi_1(\vec{r}) &\neq \varphi_2(\vec{r})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
I &= \int \tilde{\varphi}_2^*(\vec{r}) \underbrace{\hat{O}\varphi_1(\vec{r})}_{\lambda_1 \varphi_1(\vec{r})} d^3r = \lambda_1 \int \tilde{\varphi}_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) d^3r \\
&= \int \left( \underbrace{\hat{O}\varphi_2(\vec{r})}_{\lambda_2 \varphi_2(\vec{r})} \right)^* \varphi_1(\vec{r}) d^3r = \underbrace{\lambda_2^*}_{=\lambda_2} \int \tilde{\varphi}_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) d^3r
\end{aligned}$$

### Fallunterscheidung

1.  $\lambda_1 \neq \lambda_2$  also keine Entartung  
 $\Rightarrow \int \tilde{\varphi}_2^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) d^3r = 0$   
d.h.  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  sind „Orthogonal“  
allg.  $\lambda_n \neq \lambda_{n'}$

$$\int \tilde{\varphi}_{n'}^* \varphi_n(\vec{r}) d^3r = \delta_{n,n'}$$

2.  $\lambda_1 = \lambda_2 \equiv \lambda$  „Entartung“  
 $\Rightarrow \chi = c_1 \varphi_1(\vec{r}) + c_2 \varphi_2(\vec{r})$  ist Eigenfunktion  
 $\hat{O}\chi = c_1 \hat{O}\varphi_1(\vec{r}) + c_2 \hat{O}\varphi_2(\vec{r}) = \lambda (c_1 \varphi_1(\vec{r}) + c_2 \varphi_2(\vec{r})) = \lambda \chi(\vec{r})$   
Wähle dabei:

$$\begin{aligned}
\tilde{\varphi}_1(\vec{r}) &= \varphi_1(\vec{r}) \\
\tilde{\varphi}_2(\vec{r}) &= \left( \varphi_2(\vec{r}) - \varphi(\vec{r}) \int \tilde{\varphi}_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d^3r \right) \cdot \underbrace{N_2}_{\text{Normierungsfaktor}}
\end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned}
\int \tilde{\varphi}_1^*(\vec{r}) \tilde{\varphi}_2(\vec{r}) d^3r &= \left( \int \tilde{\varphi}_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d^3r - \underbrace{\int \tilde{\varphi}_1^*(\vec{r}) \varphi_1(\vec{r}) d^3r}_{=1, \text{ da } \varphi_1 \text{ normiert}} \int \tilde{\varphi}_1^*(\vec{r}) \varphi_2(\vec{r}) d^3r \right) N_2 \\
&= 0
\end{aligned}$$

Analog bei drei entarteten Eigenwerten  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3 \equiv \lambda$

$$\tilde{\varphi}_3 = N_3 \left( \varphi_3(\vec{r}) - \tilde{\varphi}_2(\vec{r}) \int \tilde{\varphi}_2^*(\vec{r}) \varphi_3(\vec{r}) d^3r - \tilde{\varphi}_1(\vec{r}) \int \tilde{\varphi}_1^*(\vec{r}) \varphi_3(\vec{r}) d^3r \right)$$

$\Rightarrow$

Die Eigenfunktionen hermitescher Operatoren sind orthogonal zueinander (wählbar)

$\hat{=}$

$$\int \tilde{\varphi}_n^*(\vec{r}) \varphi_{n'}(\vec{r}) d^3r = \delta_{n,n'}$$

Orthogonalsystem von Eigenfunktionen

### Beispiele

- Teilchen im Potentialtopf: Quantenzahl  $n \hat{=}$  ganze Zahl (diskretes Spektrum)
- Freie Teilchen: Quantenzahl  $k \hat{=}$  reelle Zahl (kontinuierliches Spektrum)

z.B. in einer Dimension

$$\begin{aligned}\varphi_k(x) &= N e^{ikx} \\ \varphi_{k'}(x) &= N e^{ik'x}\end{aligned}$$

Es gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} e^{-ik'x} dx = 2\pi \delta(k - k')$$

Wähle  $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Rightarrow$

$$\int \varphi_k^*(x) \varphi_{k'}(x) dx = \delta(k - k')$$

„Normierung auf  $\delta$ -Funktion“

Analog in drei Dimensionen:

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

$\Rightarrow$

$$\int \varphi_{\vec{k}}^*(\vec{r}) \varphi_{\vec{k}'}(\vec{r}) d^3r = \delta(\vec{k} - \vec{k}')$$

### 3.8 Vollständiges Orthogonalsystem (VONS)

$f(\vec{r})$  Funktion, die mit Randbedingungen verträglich ist

$f(\vec{r}) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec{r})$  ist beliebig genau darstellbar bzw.  $f(r) = \int c_{\vec{k}} \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) d^3k$

Typischerweise sind Funktionensysteme der in der Quantenmechanik auftretenden hermiteschen Operatoren vollständig.

### 3.9 Postulate der Quantenmechanik

1. Für jedes physikalische System existiert eine Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$ .  $\psi(\vec{r}, t)$  beschreibt den „Zustand“ des Systems. In  $\psi(\vec{r}, t)$  steckt unsere gesamte Information über das System.
2. Physikalisch beobachtbare Größen (Observable) werden durch hermitesche Operatoren dargestellt.
3. Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion wird durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}, t)$$

beschrieben.

Der Hamiltonoperator  $\hat{H}$  ergibt sich aus der Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik durch Ersetzen der Observablen durch hermitesche Operatoren.

## 4 Anwendungen der Quantenmechanik in einer Dimension

### 4.1 Stetigkeit der Wellenfunktion

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x)}_{\varphi''(x)} + V(x) \varphi(x) \right) = E \varphi(x)$$

Was gilt für die Stetigkeit von  $\varphi(x)$  und  $\varphi'(x)$ , wenn  $V(x)$  unstetig ist?

(Abb Q 20)

$$\varphi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \varphi(x)$$

Falls  $\varphi(x)$  bei  $x_0$  einen Sprung hätte:

$$\varphi(x) = \underbrace{\tilde{\varphi}(x)}_{\text{stetiger Teil}} + \underbrace{A}_{\text{Höhe des Sprungs}} \theta(x - x_0)$$

$\Rightarrow$

$$\varphi'(x) = \tilde{\varphi}'(x) + A \delta(x - x_0)$$

$\Rightarrow$

$$\varphi''(x) = \tilde{\varphi}''(x) + A \delta'(x - x_0)$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \int f(x) \delta(x - x_0) dx &= f(x_0) \\ \int f(x) \delta'(x - x_0) dx &= -f'(x_0) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \varphi''(x) &= \tilde{\varphi}''(x) = A \underbrace{\delta'(x - x_0)}_{\text{tritt auf der rechten Seite nicht auf}} \\ &= \frac{2m}{\hbar^2} \left( \underbrace{V(x)}_{\text{Sprung bei } x_0} - E \right) \left( \underbrace{\tilde{\varphi}(x)}_{\text{stetig}} + A \theta(x - x_0) \right) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$A = 0 \Rightarrow \varphi(x) \text{ ist stetig!}$$

Was lässt sich über  $\varphi'(x)$  aussagen?

Dann

$$\begin{aligned} \int_{x_0-d}^{x_0+d} \underbrace{\varphi''(x)}_{\frac{d}{dx} \varphi'(x)} dx &= \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-d}^{x_0+d} (V(x) - E) dx \\ &= \varphi'(x_0 + d) - \varphi'(x_0 - d) \end{aligned}$$

Endlicher Sprung in  $V(x) \Rightarrow$  endlicher Wert des Integrals

$$\lim_{d \rightarrow 0} (\varphi'(x_0 + d) - \varphi'(x_0 - d)) = 0$$

$\Rightarrow \varphi'(x)$  ist bei  $x_0$  stetig

Falls  $V(x)$  unendlich groß wird, ist keine Aussage möglich.

Bei Potentialen mit endlich großen Sprungstellen sind  $\varphi(x)$  und  $\varphi'(x)$  stetig.

## 4.2 Gebundene Zustände beim Potentialtopf mit endlich hohen Wänden

(Abb Q21)

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

Betrachte hier nur Lösungen mit  $-V_0 \leq E \leq 0$

### 4.2.1 Lösungen in den Bereichen I, II, III

**Bereich I:**  $V(x) = 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = E \varphi(x)$$

**Ansatz:**  $\varphi = e^{\pm i k x} \Rightarrow$

$$+\frac{\hbar^2}{2m} k^2 \varphi(x) = E \varphi(x) \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Da  $E \leq 0 \Rightarrow k$  ist imaginär

$$\begin{aligned} k &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} = i \underbrace{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (-E)}}_{:=\kappa} \\ k &= i\kappa \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\varphi^{(I)}(x) = A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x}$$

mit  $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (-E)}$

Da  $e^{-\kappa x}$  für  $x \rightarrow -\infty$  divergiert, ist aus physikalischen Gründen (Normierbarkeit)  $B = 0$  zu wählen

$$\varphi^I(x) = A e^{+\kappa x}$$

**Bereich II:**  $V(x) = -V_0$

$$\begin{aligned} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - V_0 \right) \varphi(x) &= E \varphi(x) \\ -\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) &= \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 + E) \varphi(x) \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= e^{\pm i k x} \\ k^2 &= \frac{2m}{\hbar^2} \underbrace{(V_0 + E)}_{\geq 0} \end{aligned}$$

$$\varphi^{\text{II}}(x) = \tilde{C} e^{i k x} + \tilde{D} e^{-i k x}$$

oder

$$\varphi^{\text{II}}(x) = C \cos(kx) + D \sin(kx)$$

(ist in diesem Fall günstiger, da  $\varphi^{\text{II}}(x)$  reell)

**Bereich III:** Analog zu I

$$\begin{aligned} \varphi^{\text{III}}(x) &= F e^{\kappa x} + G e^{-\kappa x} \\ \kappa &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (-E)} \\ F &= 0, \text{ da } e^{\kappa x} \rightarrow \infty \text{ für } x \rightarrow \infty \end{aligned}$$

$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} \varphi^{\text{I}}(x) &= A e^{\kappa x} \\ \varphi^{\text{II}}(x) &= C \cos(kx) + D \sin(kx) \\ \varphi^{\text{III}}(x) &= G e^{-\kappa x} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi^{\text{I}'}(x) &= \kappa A e^{\kappa x} \\ \varphi^{\text{II}'}(x) &= -k C \sin(kx) + k D \cos(kx) \\ \varphi^{\text{III}'}(x) &= -\kappa G e^{-\kappa x} \end{aligned}$$

Anpassung von  $\varphi(x)$ ,  $\varphi'(x)$  bei  $x = -a$  und  $x = a$

$$1. \quad \varphi^{\text{I}}(-a) = \varphi^{\text{II}}(-a)$$

$$\begin{aligned} A e^{-\kappa a} &= C \cos(-ka) + D \sin(-ka) \\ &= C \cos(ka) - D \sin(ka) \end{aligned}$$

$$2. \quad \varphi^{\text{I}'}(-a) = \varphi^{\text{II}'}(-a)$$

$$\begin{aligned} \kappa A e^{-\kappa a} &= -k C \sin(-ka) + k D \cos(-ka) \\ &= k C \sin(ka) + k D \cos(ka) \end{aligned}$$



$$3. \varphi^{\text{II}}(a) = \varphi^{\text{III}}(a)$$

$$C \cos(ka) + D \sin(ka) = Ge^{-\kappa a}$$

$$4. \varphi^{\text{II}'}(a) = \varphi^{\text{III}'}(a)$$

$$-kC \sin(ka) + kD \cos(ka) = -\kappa Ge^{\kappa x}$$

+ Normierung  $\hat{=}$  5 Gleichungen für 4 Unbekannte  $A, C, D, G$