

Quantenmechanik I

M. Vojta, Universität Karlsruhe

Vorlesung SS 2004

Literatur

- R. Shankar, Principles of Quantum Mechanics, Plenum 1994
- L.D. Landau & E.M. Lifschitz, Lehrbuch der Theoretischen Physik III, Quantenmechanik, Akademie-Verlag 1975
- A. Messiah, Quantum Mechanics I & II, Dover 2000
- C. Cohen-Tannoudji, Quantum Mechanics I & II, Wiley 1977
- F. Schwabl, Quantenmechanik, Springer 1993
- G. Baym, Lectures on Quantum Mechanics, Addison-Wesley 1990
- J.J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Addison-Wesley 1985

Einleitung

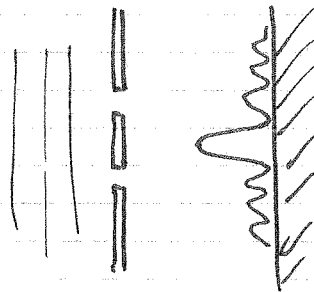
Newton, Euler, Lagrange, Hamilton, Jacobi, ...

In der klassischen Physik (vor ca. 1900) existieren Wellen (z.B. Schall) und Teilchen (im einfachsten Falle punktförmig) als getrennte und verschiedene Phänomene.

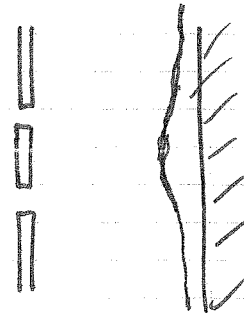
Experimente auf kleinen (atomaren) Skalen haben jedoch Hinweise auf Abweichungen / Probleme der klassischen Physik geliefert. Als Resultat wurde 1900 - 1930 die Quantenmechanik entwickelt, die einen radikalen Umbruch im physikalischen (und philosophischen) Denken darstellt. Beispielsweise hat in der klassischen Physik jede Observable einen (im Prinzip unendlich scharfen) Wert; in der QM dagegen werden ausschließliche Wahrscheinlichkeiten für Meßwerte berechnet.

Wichtige Experimente waren:

a) Doppelspalt



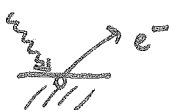
(klass.) Wellen



klass. Teilchen

Licht und Elektronen liefern Interferenz!

b) Photoelektrischer Effekt



Für El. Emission eine minimale Licht frequenz ist nötig, unabhängig von der Intensität.

Erklärung $\rightarrow$ Photonen (Einstein 1905)

Weiter: Stabilität der Atome, Spektrallinien, ...

Inhalt

1. Wellen und Teilchen
- 1.V. 2. Schrödinger-Gleichung
- 2.V. 3. Prinzipien der Quantenmechanik
- 4.V. 4. Eindimensionale Probleme
5. Korrespondenzprinzip und quasiklassische Näherung
6. Zentralkraftproblem und Drehimpuls
7. Wasserstoffatom
8. Formalismus: Quantentheorie im Hilbert-Raum
9. Symmetrien in der Quantenmechanik
10. Spin und Addition von Drehimpulsen
11. Zeitunabhängige Störungstheorie
- (12. Zeitabhängige Störungstheorie)
13. Potentialstreuung
14. Identische Teilchen
15. Molekularfeld-Näherung und Atombau

2-Niveau-System?

Berry-Phase

1. Wellen und Teilchen

In der klassischen Physik existieren zwei wohlunterschiedliche Phänomene:
Wellen (z.B. Schall) und Teilchen (z.B. Holzklötzchen).

1.1. Klassisches Wellenfeld

räumlich ausgedehnt, charakterisiert durch

Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ (Schall: Ψ = Schwingungsamplitude)

Wellengleichung $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} = \nabla^2 \Psi = 0$

Ebene Welle $\Psi(\vec{r}, t) = A e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_k t)}$

Phasengeschwindigkeit $v_{ph} := \frac{\omega_k}{k}$

Gruppengeschwindigkeit $v_{gr} := \frac{\partial \omega_k}{\partial k}$

Wellenpaket $\Psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dk}{2\pi} A(k) e^{i(kx - \omega_k t)} \quad (1\text{-dim.})$

Impuls $|\vec{k}| \rightarrow$ Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{|\vec{k}|}$

1.2. Klassisches Teilchen

punktförmig, charakterisiert durch Ort $\vec{r}$ und Geschwindigkeit $\vec{v} = \dot{\vec{r}}$
(bzw. Impuls $\vec{p} = m \vec{v}$),

Trajektorie $\vec{r}(t)$ folgt aus Bewegungsgleichung (+ Anfangsbedingung)

Feste Energie E , äußeres Potential $U(\vec{r})$:

$$v = \sqrt{\frac{2}{m} (E - U(\vec{r}))} \quad \text{aus} \quad E = \frac{m}{2} v^2 + U$$

Extremalprinzip (Wirkung $\rightarrow \min$) liefert Bewegungsgleichung

$$m \ddot{\vec{r}} = - \vec{\nabla} U$$

1.3. Interpolation zwischen Bahn (Teilchen) und Stahl (Welle) [FERMI]

Ziel: Zuordnung $E \leftrightarrow \omega$, d.h. $E(\omega) \rightarrow \text{de-Broglie-Relation}$

Ansatz: $\sqrt{E(\omega) - U(\vec{r})} = \frac{f(\omega)}{\lambda(\omega, \vec{r})} \quad \left(\begin{array}{l} f(\omega) \text{ unbekannt;} \\ \lambda = 2\pi/k \end{array} \right)$

Geschwindigkeit: $v(\vec{r}) \stackrel{\text{identifizieren}}{=} v_{gr}(\vec{r}) = \frac{\partial \omega}{\partial k}$

$$\leadsto \sqrt{\frac{2}{m} (E - U)} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \left(\frac{\partial}{\partial \omega} \frac{2\pi}{\lambda} \right)^{-1}$$

$$\leadsto \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{m} (E - U)}} = \frac{\partial}{\partial \omega} 2\pi \frac{\sqrt{E - U}}{f(\omega)} = -2\pi \sqrt{E - U} \frac{f'}{f^2} + \frac{2\pi}{2f} \frac{E'}{\sqrt{E - U}}$$

muss gelten für alle $\vec{r}$, für alle $U(\vec{r})$.

$$\leadsto f' = 0. \quad \sqrt{\frac{m}{2}} = \frac{\pi}{f} E'. \quad E' = \text{const} \equiv \hbar \quad (!)$$

$$p = \sqrt{2m (E - U)} = \sqrt{2m} f/\lambda = 2\pi \hbar / \lambda$$

Also: $E = \hbar \omega; \quad p = \hbar k$ de-Broglie

2. Schrödinger - Gleichung

Remark ...

2.1. Allgemeines Wellenfeld und Schrödinger - Gleichung

Monochromatische ebene Welle:

$$\begin{aligned}\psi_{\omega, \vec{k}}(\vec{r}, t) &= \tilde{\psi}(\omega, \vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \\ &= \psi(E, \vec{p}) e^{i/\hbar (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)} = \psi_{E, \vec{p}}(\vec{r}, t)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Offenbar: } E\psi(\vec{r}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\vec{r}, t) \\ \vec{p} \cdot \psi(\vec{r}, t) &= +\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi(\vec{r}, t)\end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} E\psi(\vec{r}, t) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\vec{r}, t) \\ \vec{p} \cdot \psi(\vec{r}, t) &= +\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi(\vec{r}, t) \end{aligned}} \right\} (*)$$

$$E\psi = \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + U(\vec{r}) \right) \psi$$

Allgemeines Wellenfeld: Superposition

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^4} \int dE \int d^3p \quad \psi_{E, \vec{p}}(\vec{r}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^4} \int dE \int d^3p \quad \tilde{\psi}(E, \vec{p}) e^{i/\hbar (\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)}\end{aligned}$$

Jetzt (*) benutzen:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(\vec{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + U(\vec{r}) \right) \psi(\vec{r}, t)$$

Zeitabhängige Schrödingergleichung (SGL)

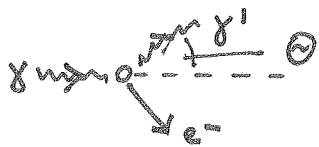
Energie $E = H(\vec{p}, \vec{r})$ ist klassische Hamilton-Funktion.

Ausgedrückt in $\vec{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$, $\vec{r}$ erhält man den Hamilton-Operator.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} \psi = \hat{H} \psi \quad (\text{SGL})$$

1.4. Compton - Streuung

Streuung eines Photons an einem (ruhenden) Elektron



Relativistischer Viererimpuls $p^\mu = \begin{pmatrix} E/c \\ \vec{p} \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} \omega/c \\ \vec{k} \end{pmatrix}$

Impuls Energie bilanz: $\hbar \begin{pmatrix} k \\ \vec{k} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} mc \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} k' \\ \vec{k}' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2} \\ \vec{p} \end{pmatrix}$

Skalarprodukte: $p^\mu p_\mu = p'^\mu p'_\mu = (E/c)^2 - \vec{p}^2 = m^2 c^2 \quad (\text{Elektron})$

$k^\mu k_\mu = k'^\mu k'_\mu = 0 \quad (\text{Photon})$

Obige Gl: $\hbar (k^\mu - k'^\mu) + p^\mu = p'^\mu \quad | \quad x^\mu x_\mu$

$\rightarrow -2\hbar^2 k^\mu k'_\mu + 2\hbar (k - k') mc + m^2 c^4 = m^2 c^4$

$-2\hbar^2 (kk' - \vec{k} \cdot \vec{k}') + 2\hbar (k - k') mc = 0$

$k - k' = \frac{\hbar}{mc} kk' (1 - \cos \Theta)$

$\frac{1}{k'} - \frac{1}{k} = \frac{\hbar}{mc} 2 \sin^2 \frac{\Theta}{2}$

$\lambda = \frac{2\pi}{k} : \quad \lambda' - \lambda = \frac{4\pi}{mc} \sin^2 \frac{\Theta}{2}$

Compton - Wellenlänge : $\lambda_c = \frac{\hbar}{mc} \quad (= 3.86 \cdot 10^{-13} \text{ m})$
 $(\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js})$

Für monochromatisches Wellenfeld

$$\begin{aligned}\psi_E(\vec{r}, t) &= e^{-i/\hbar E t} \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^3 \int d^3p \tilde{\psi}_E(\vec{p}) e^{i/\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}} \\ &= e^{-i/\hbar E t} \psi_E(\vec{r})\end{aligned}$$

faktorisiere Zeit- und Ortsabhängigkeit. Einsetzen in SGL:

$$E \psi_E(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + U(\vec{r}) \right) \psi_E(\vec{r})$$

Stationäre Schrödinger Gleichung

$$E \psi_E = H \psi_E$$

2.2. Kontinuitätsgleichung

Aus SGL folgt mit * :

$$+ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi^* = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + U(\vec{r}) \right) \psi^*$$

Betrachte

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) &= \psi^* \frac{\partial}{\partial t} \psi + \psi \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \\ &= \psi^* \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} \psi - \psi \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} \psi^*\end{aligned}$$

$$\leadsto \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) + \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \left[\frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \vec{r}} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \vec{r}} \right) \right] = 0$$

Definiere

$$\rho(\vec{r}, t) = \psi^* \psi \quad (\text{Wahrscheinlichkeitsdichte})$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \vec{r}} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \vec{r}} \right) \quad (\text{W. Stromdichte})$$

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{j} = 0}$$

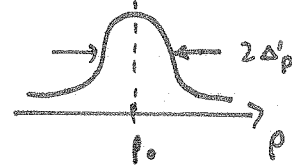
Kontinuitätsgleichung

Neue Amplitude $\tilde{\psi}(\vec{p}', t) = \tilde{\psi}(\vec{p}) e^{-i\vec{p}'^2 t / 2\hbar m}$

Spezialfall freie Elektronen $V(r) = 0$

$$H = \frac{p^2}{2m}, \quad v_{ph} = \frac{p_0}{2m}, \quad v_{gr} = \frac{p_0}{m}$$

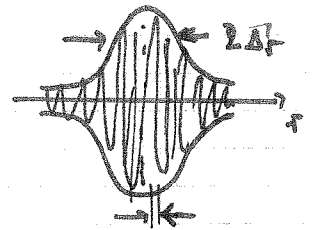
Annahme: $\tilde{\psi}(\vec{p}') = e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\vec{p}'}{\Delta p} \right)^2}$ (Gauß'sches Wellenpaket)



$t=0$:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t=0) &= e^{i/\hbar \vec{p}_0 \cdot \vec{r}} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p' e^{i/\hbar \vec{p}' \cdot \vec{r}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\vec{p}'}{\Delta p} \right)^2} \\ &= e^{i/\hbar \vec{p}_0 \cdot \vec{r}} \underbrace{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3 p' e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\vec{p}'}{\Delta p} - \frac{i\Delta p \cdot \vec{r}}{\hbar} \right)^2}}_{\substack{\vec{r}\text{-unabh. Const} \\ (\vec{p}'\text{-Verschiebung})}} e^{-\frac{1}{2} \frac{\Delta p^2 \vec{r}^2}{\hbar^2}} \end{aligned}$$

$$\psi(\vec{r}, t=0) \propto e^{i/\hbar \vec{p}_0 \cdot \vec{r}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\vec{r}}{\Delta r} \right)^2}, \quad \Delta r = \frac{\hbar}{\Delta p}$$



$$\lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{|\vec{p}_0|}$$

$t \neq 0$

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}(\vec{p}', t) &= e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\vec{p}'}{\Delta p} \right)^2 - \frac{i\vec{p}'^2 t}{2\hbar m}} \\ &= e^{-\frac{1}{2} \vec{p}'^2 \left(\frac{1}{\Delta p^2} + \frac{it}{\hbar m} \right)} \end{aligned}$$

$$\left| \frac{1}{\Delta p^2} + \frac{it}{\hbar m} \right| = \sqrt{\frac{1}{\Delta p^4} + \frac{t^2}{\hbar^2 m^2}} \stackrel{t \ll 1}{\approx} \frac{1}{\Delta p^2} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{t^2 \Delta p^4}{\hbar^2 m^2} \right) \equiv \frac{1}{(\Delta \tilde{p}(t))^2}$$

$$\Delta \tilde{p}(t) = \frac{\hbar}{\Delta \tilde{p}(t)} = \Delta r \sqrt{1 + \frac{1}{2} \frac{t^2 \Delta p^4}{\hbar^2 m^2}}$$

Wellenpaket ∇
zerfließt!

t quadratisch $\sim$ min. Unschärfe bei $t=0$ [zerfließt und bei $t < 0$] (dabei $N = \int d^3r \psi^* \psi = \text{const}$ erhalten)

$$\Delta r \Delta p \gtrsim \hbar$$

Heisenbergsche Unschärferelation

Integrieren über Volumen:

$$\frac{d}{dt} \underbrace{\int_V d^3r \rho(\vec{r}, t)}_{N(t)} + \int_V d^3r \frac{\partial \vec{j}(\vec{r}, t)}{\partial \vec{r}} = 0$$

Gaupp:

$$\frac{d}{dt} N(t) + \oint_{\partial V} d^2\vec{F} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0$$

$\hat{=}$ Teilchenzahl erhaltung (denn N ist Teilchenzahl im Volumen V)

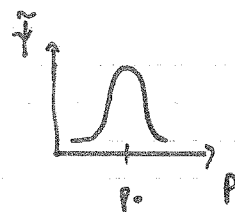
2.3. Wellenpaket

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{r}, t) = \tilde{\psi}(\vec{p}) e^{i/\hbar (\vec{p} \cdot \vec{r} - H(\vec{p}, \vec{r}) t)} \quad , \quad \text{Superpos.}$$

$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}) e^{i/\hbar (\vec{p} \cdot \vec{r} - H(\vec{p}, \vec{r}) t)}$$

Bis hierher allgemein. Jetzt Wellenpaket $\hat{=}$ Wellenfkt mit

Verteilung von Impulsen um p_0 . ($\vec{p} = \vec{p}_0 + \vec{p}'$)



Exponent:

$$\begin{aligned} \vec{p} \cdot \vec{r} - H(\vec{p}, \vec{r}) t &= \vec{p}_0 \cdot \vec{r} - H(\vec{p}_0, \vec{r}) t + \vec{p}' \left(\vec{r} - \frac{\partial H}{\partial \vec{p}} \Big|_{p_0} t \right) \\ &\quad - \frac{1}{2} \left(\vec{p}' \frac{\partial}{\partial \vec{p}} \right)^2 H \Big|_{p_0} t \end{aligned}$$

$$\frac{H(p_0)}{|\vec{p}_0|} = \frac{\omega}{k_0} = v_{ph} \quad ,$$

$$\left| \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_0} \right| = \frac{\partial \omega}{\partial k_0} = v_{gr} \quad , \quad \text{sonst} \quad \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial}{\partial p} H = \frac{1}{m}$$

$$\Rightarrow \psi(\vec{r}, t) = e^{i/\hbar \vec{p}_0 \cdot (\vec{r} - \vec{v}_{ph} t)} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p' \tilde{\psi}(\vec{p}') e^{i/\hbar \vec{p}' \cdot (\vec{r} - \vec{v}_{gr} t)}$$

Modulation mit

$$\text{Wellenlänge } \lambda_0 = \frac{2\pi\hbar}{|\vec{p}_0|}$$

Bewegung des

W.pakets mit v_{gr}

$$e^{-i \vec{p}'^2 t / 2\hbar m}$$

↑
Deformation

2.4. Wahrscheinlichkeitsinterpretation und Quantisierung

Idee: Teilchen (z.B. Elektron) ist (bei hinreichender Vergrößerung) Welle

$$|\psi(\vec{r}, t)| =: \rho(\vec{r}, t)$$

Wahrscheinlichkeitsdichte für Aufenthalt
bei $\vec{r}$ zur Zeit t

$$\frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \vec{r}} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial \vec{r}} \right) =: \vec{j}(\vec{r}, t)$$

Wahrscheinlichkeitsstromdichte

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

Normierung für alle t

(aus SGL folgt Erhaltung)

↗ Unterschied zu klassischer Welle!

Daraus folgt Quantisierung (siehe später, es sind nicht alle Amplituden erlaubt)

3. Prinzipien der Quantenmechanik

3.1. Meßwerte als Erwartungswerte

Zustand beschrieben durch Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi(\vec{r}, t)$.

Fourierentwicklung
$$\psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \tilde{\psi}(\vec{p}, t) e^{i/\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}}$$

Mittlerer Ort des Teilchens (d.h. Erwartungswert einer Messung des Teilchenorts)

$$\langle \vec{r} \rangle(t) = \int d^3r \vec{r} \rho(\vec{r}, t) = \int d^3r \psi^* \vec{r} \psi$$

Mittlerer Impuls (d.h. Erwartungswert einer Impulsmessung)

$$\langle \vec{p} \rangle(t) = \int d^3p \vec{p} \frac{|\tilde{\psi}(\vec{p}, t)|^2}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \tilde{\psi}^*(\vec{p}) \vec{p} \tilde{\psi}(\vec{p})$$

Impulswahrscheinlichkeitsdichte, denn

$$\begin{aligned} \int d^3r \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) &= \int d^3r \frac{1}{(2\pi\hbar)^6} \int d^3p d^3p' \tilde{\psi}^*(\vec{p}') e^{-i/\hbar \vec{p}' \cdot \vec{r}} \tilde{\psi}(\vec{p}) e^{i/\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p d^3p' \tilde{\psi}^*(\vec{p}') \tilde{\psi}(\vec{p}) \underbrace{\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3r e^{i/\hbar (\vec{p} - \vec{p}') \cdot \vec{r}}}_{\delta(\vec{p} - \vec{p}')} \\ &= \int d^3p \frac{|\tilde{\psi}(\vec{p})|^2}{(2\pi\hbar)^3} \stackrel{!}{=} 1 \end{aligned}$$

$\tilde{\psi}(\vec{p})$ rücktransformieren:

$$\begin{aligned} \langle \vec{p} \rangle(t) &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \int d^3r' \psi^*(\vec{r}') e^{i/\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}'} \vec{p} \int d^3r \psi(\vec{r}) e^{-i/\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}} \\ &\quad - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \quad \text{nur dort angewendet!} \\ &\stackrel{\text{partiell integrieren!}}{=} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int d^3p \int d^3r' \psi^*(\vec{r}') e^{i/\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}'} \int d^3r e^{-i/\hbar \vec{p} \cdot \vec{r}} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

Oberkanten km 0,
da $\int d^3r \psi < \infty$

$$\langle \vec{p} \rangle_t = \int d^3r' \psi^*(\vec{r}') \int d^3r \delta(\vec{r}-\vec{r}') \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi(\vec{r})$$

$$\langle \vec{p} \rangle_t = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi(\vec{r}, t)$$

Beliebige Messgröße $A(\vec{r}, \vec{p})$:

$$\langle A \rangle(t) = \int d^3r \psi^*(\vec{r}, t) A(\vec{r}, \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}) \psi(\vec{r}, t)$$

$\hat{A} \equiv$ Operator der Messgröße A

z.B. Energie $\langle E \rangle(t) = \int d^3r \psi^* \hat{H} \psi$

Quantenfluktuationen einer Messgröße A

$$\Delta A = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle^{1/2} = (\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)^{1/2}$$

Zeitabhängigkeit eines Erwartungswertes

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle(t) = \int d^3r \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right)$$

A nicht
explizit
zeitabhängig!

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \Rightarrow \int d^3r \frac{i}{\hbar} [(\hat{H} \psi)^* \hat{A} \psi - \psi^* \hat{A} (\hat{H} \psi)]$$

2x part. Integration

$$\Rightarrow \frac{i}{\hbar} \int d^3r \psi^* (\hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}) \psi$$

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle(t) = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle, \quad [\hat{H}, \hat{A}] = \hat{H} \hat{A} - \hat{A} \hat{H}$$

Kommutator

Operatoren von Erhaltungsgrößen vertauschen mit Hamilton-Op!

Falls $\hat{A}$ explizit zeitabh., dann $\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \langle \frac{\partial A}{\partial t} \rangle$.

3.2. Unschärferelation

Eindimensionales Wellenpaket; Ziel: berechnen der Quantenfluktuationen von Ort und Impuls, zu Zeit $t=0$ (minimale Unschärfe).

Kap 2.3: $\Psi(x) \propto e^{i/2 p_0 x} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\Delta x}\right)^2}$

$$\Psi(p') \propto e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{p'}{\Delta p}\right)^2} \quad (p = p_0 + p')$$

Erwartung $\Delta x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \propto \Delta' x$

$$\Delta p = \langle (p - \langle p \rangle)^2 \rangle \propto \Delta' p$$

Einwurf: Gaußsche Integrale

$$\left(\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-p^2/q^2} \right)^n = \int_{-\infty}^{\infty} d^n p e^{-\vec{p}^2/q^2} = \alpha_n \int_0^{\infty} dp p^{n-1} e^{-p^2/q^2} = \alpha_n I_{n-1}(q)$$

Oberfl. $\uparrow$ n-dim.
Einheitskugel $\quad \quad \quad =: I_{n-1}(q)$

$$\left(2 I_0(q) \right)^n = \alpha_n I_{n-1}(q)$$

$$-\frac{d}{d(q^2)} I_n(q) = I_{n+2}(q) \quad (\text{Rekursion})$$

$$I_1(q) = \int_0^{\infty} dp p e^{-p^2/q^2} = \frac{q^2}{2} \int_0^{\infty} dp \frac{2p}{q^2} e^{-p^2/q^2} = \frac{q^2}{2} \int_0^{\infty} du e^{-u} = \frac{q^2}{2}$$

$$(2 I_0)^2 = 2\pi I_1(q) = \pi q^2$$

$$\rightarrow I_0(q) = \sqrt{\pi} q/2$$

$$I_1(q) = q^2/2$$

$$I_2(q) = \sqrt{\pi} q^3/4 \quad \left(= -\frac{d}{dx} I_0 \right) \quad \text{mit } x = q^{-2}$$

$$I_3(q) = q^4/2 \quad \left(= -\frac{d}{dx} I_1 \right)$$

Weiter: $(\Delta p)^2 = \langle p'^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dp' \Psi^*(p') p'^2 \Psi(p')}{\int_{-\infty}^{\infty} dp' \Psi^*(p') \Psi(p')}$

$$= 2 I_2(\Delta p) / 2 I_0(\Delta p) = (\Delta p)^2 / 2$$

Analog: $(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \stackrel{\langle x \rangle = 0}{=} \langle x^2 \rangle = 2 I_2(\Delta x) / 2 I_0(\Delta x)$
 $= (\Delta x)^2 / 2$

$\leadsto$ $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ gilt für alle Paare
 kanonisch konjugierter Variable (s. später)

3.3. Operatoren für Observable

Operator $\hat{A}$; hermitesch konjugierter Operator $\hat{A}^\dagger$

$\int d^3r \psi^*(r) \hat{A} \phi(r) =: \int d^3r (\hat{A}^\dagger \psi)^* \phi(r)$ (Def von $\hat{A}^\dagger$)

$\langle \hat{A} \rangle = \int d^3r \psi^* \hat{A} \psi = \int d^3r (\hat{A}^\dagger \psi)^* \psi = \left[\int d^3r \psi^* \hat{A} \psi \right]^*$

Physikalische Meßgröße soll reellen Erwartungswert besitzen:

$\langle A \rangle = \langle A \rangle^* = \left[\int d^3r \psi^* \hat{A} \psi \right]^* = \int d^3r (\hat{A}^\dagger \psi)^* \psi$

$\leadsto \underline{\hat{A} = \hat{A}^\dagger}$ hermitescher Operator

Physikalische Observable werden durch hermitesche Operatoren dargestellt.

Impulsoperator:

$\int d^3r \psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \phi \stackrel{\text{P.T.}}{=} - \int d^3r \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \psi^* \right) \phi = \int d^3r \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \psi \right)^* \phi$

$\leadsto \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r} \right)^\dagger = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial r}$ (o.k.)

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

Bsp:

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] \psi(\vec{r}) = (x_i x_j - x_j x_i) \psi(\vec{r}) = 0 \quad \hat{x} = x$$

$$[\hat{p}_i, \hat{p}_j] \psi(\vec{r}) = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \frac{\partial}{\partial x_i}\right) \psi(\vec{r}) = 0$$

$$\begin{aligned} [\hat{x}_i, \hat{p}_j] \psi(\vec{r}) &= \frac{\hbar}{i} \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} x_i \right) \psi(\vec{r}) \\ &= \begin{cases} 0 & [i \neq j] \\ \frac{\hbar}{i} \left(x_i \frac{\partial}{\partial x_i} - x_i \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{\hbar}{i} \right) \psi(\vec{r}) & [i=j] \end{cases} \end{aligned}$$

~

$$[\hat{x}_i, \hat{x}_j] = 0; \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0; \quad [\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

Kanonische Vertauschungsrelationen (gelten für jeden Satz kanonisch konjugierter Variable)

$$[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0 \quad \curvearrowright \quad \Delta A \cdot \Delta B > 0 \quad (\text{Beweis später})$$

Gleichzeitige (scharfe) Bestimmung nicht vertauschbarer Größen (es. Ort & Impuls) ist nicht möglich.

34. Stationäre Zustände

(Eigenzustände des Hamilton-Op mit definierter Energie)

Falls Hamilton-Op zeitunabhängig ist, dann existieren Lösungen der SGL mit

$$\underline{\psi_E(\vec{r}, t) = e^{-i/\hbar E t} \phi_E(\vec{r})}$$

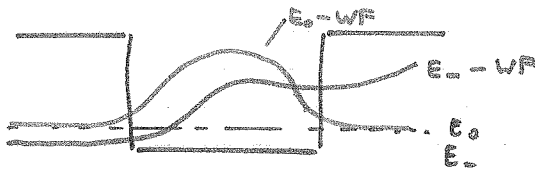
$$\underline{H \phi_E = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + U(\vec{r}) \right) \phi_E(\vec{r}) = E \phi_E}$$

Stationäre
SGL

Speziell 1d:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\frac{d^2 \phi_E(x)}{dx^2}}_{\sim \text{Krümmung von } \phi_E(x)} = (E - U(x)) \phi_E(x), \quad \int dx |\phi_E|^2 = 1$$

Potential topf:

 $E < E_0$: knotenfrei, nicht normiertes $E = E_0$: knotenfrei, normiertes
→ Grundzustand $E_0 < E < E_1$: 1 Knoten, nicht normiertes

⋮

Folgen der Normierungs- (= Quantisierungs-) Bedingung

- 1) Es existiert eine untere Grenze für E_0 oberhalb des Potentialminimums. Wichtig z.B. für Stabilität von Atomen (klassisch: beliebig große Energiegewinn bei Annäherung $e^- \rightarrow \text{Kern}$)
- 2) Nur diskrete Energieniveaus sind möglich ($E_0, E_1, \dots$).
→ Quantisierung, Spektrallinien, ...
- 3) Wellenfunktion zu E_n hat n Knoten. (Knotensatz)
- 4) Teilchen kann sich im klassisch verbotenen Gebiet aufhalten
- 5) Falls $E > U(x)$ im unendl. großen Volumen: keine stationären (normierbaren) Zustände.

Bemerkung: i.d. benutzt man dann endliches Volumen und nimmt formal $V \rightarrow \infty$ (am Ende).

3.5. Eigenwerte als Meßwerte

Energie: $\hat{H} \psi_{E_n} = E_n \psi_{E_n}$, $\int d^3r \psi_n^* \psi_n = 1$, $n=0,1,2,\dots$

$\uparrow$ $\uparrow$
 Eigenwert Eigenfunktion

Allgemein für Observable A:

$$\hat{A} \psi_{A_n} = A_n \psi_{A_n} \quad , \quad \int d^3r \psi_{A_n}^* \psi_{A_n} = 1$$

Quantenmechanischer Meßprozess (Postulat hier):

Bei einer Einzelmessung der Observablen A wird ein Eigenwert A_n des Operators $\hat{A}$ gemessen. Der Zustand des Systems geht dabei in ψ_{A_n} über.

Bei mehreren Messungen kann man unterschiedliche A_n erhalten.

Mittel: $\langle \hat{A} \rangle = \int d^3r \psi^* \hat{A} \psi$

Ben. Der q.m. Meßprozess läßt sich mikroskopisch beschreiben.

Dazu muß sowohl System als auch Meßgerät q.m. behandelt werden.

Eigenschaften:

a) Eigenwerte hermitescher Operatoren sind reell

$$\int d^3r \psi_{A_n}^* \hat{A} \psi_{A_n} = A_n \int d^3r \psi_{A_n}^* \psi_{A_n} = A_n$$

$$A_n^* = \int d^3r \psi_{A_n} (\hat{A} \psi_{A_n})^* \stackrel{\hat{A} = \hat{A}^\dagger}{=} \int d^3r \psi_{A_n} (\hat{A}^\dagger \psi_{A_n})^* = \int d^3r \psi_{A_n}^* \hat{A} \psi_{A_n} = A_n //$$

b) Eigenzustände hermitescher Operatoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal

$$\int d^3r \psi_{A_n}^* \hat{A} \psi_{A_m} = \int d^3r \psi_{A_n}^* A_m \psi_{A_m} = A_m \int d^3r \psi_{A_n}^* \psi_{A_m}$$

$$= \int d^3r (\hat{A} \psi_{A_n})^* \psi_{A_m} = A_n \int d^3r \psi_{A_n}^* \psi_{A_m}$$

$$\leadsto \int d^3r \psi_{A_n}^* \psi_{A_m} = 0 \quad \text{für } A_n \neq A_m //$$

c) Entartung: ex. mehrere ^{linear} unabh. Eigenfkt. zu einem Eigenwert

$$\hat{A} \psi_{A_n \alpha} = A_n \psi_{A_n \alpha} \quad \alpha = 1, \dots, N_n \quad (\text{Entartungsgrad})$$

Dann ist jede Linearcomb. auch Eigenfkt mit dem selben Eigenwert; die Fkt können orthogonal gewählt werden.

$$\psi_{A_n \gamma} = \sum_{\alpha=1}^{N_n} C_{A_n \alpha \gamma} \psi_{A_n \alpha}, \quad \hat{A} \psi_{A_n \gamma} = A_n \psi_{A_n \gamma}$$

d) Vertauschbare Operatoren besitzen gemeinsames Eigenfkt-System

$$[A, \hat{B}] = 0 \quad \text{EF von } \hat{B}: \psi_{B_n}$$

$$\hat{A} \hat{B} \psi_{B_n} = B_n \hat{A} \psi_{B_n} = \hat{B} \hat{A} \psi_{B_n} \quad \leadsto (\hat{A} \psi_{B_n}) \stackrel{\tilde{\psi}_{B_n}}{=} \text{ist EF von } \hat{B} \text{ mit EW } B_n!$$

$$\begin{array}{l} \backslash \\ B_n \text{ nicht entartet} \leadsto \tilde{\psi}_{B_n} = \psi_{B_n} \leadsto \hat{A} \psi_{B_n} = A_n \psi_{B_n} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \backslash \\ B_n \text{ entartet} \leadsto \hat{A} \psi_{B_n i} = \sum_j A_{ij} \psi_{B_n j} \end{array}$$

$$\text{Matrix } A_{ij} \text{ kann diagonalisiert werden} \leadsto \hat{A} \tilde{\psi}_{B_n i} = A_{n,i} \tilde{\psi}_{B_n i}$$

In beiden Fällen gilt: Zu vertauschbaren Operatoren, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$,

kann immer ein gemeinsames Eigenfunktionsystem gewählt werden:

$$\hat{A} \psi_{A_m B_n} = A_m \psi_{A_m B_n}$$

$$\hat{B} \psi_{A_m B_n} = B_n \psi_{A_m B_n}$$

$\psi_{A_m B_n}$ ist ein gm. Zustand, in den die ^(gleichzeitige) Messung

von A, B die Werte A_m, B_n liefert, mit $\Delta A = \Delta B = 0$.

(I.e. ist $\Delta A = 0$, wenn Erwartungswert mit Eigenfkt von $\hat{A}$ gebildet wird.)

3.6. Superpositionsprinzip

Sind ψ_1 und ψ_2 zwei normierte Zustände, so ist $a_1 \psi_1 + a_2 \psi_2$ mit beliebigen $a_{1,2} \in \mathbb{C}$ ebenfalls ein normierter Zustand.

Entwicklung nach Eigenfunktionen:

Sei $\{\psi_{A_n}\}$ die Menge aller orthonormierten Eigenfunktionen eines Operators $\hat{A}$:

$$\int d^3r \psi_{A_n}^* \psi_{A_m} = \delta_{n,m}$$

Bilde: $\psi(\vec{r}) = \sum_n c_{A_n} \psi_{A_n}(\vec{r})$

$$\rightarrow \int d^3r \psi_{A_m}^* \psi(\vec{r}) = \sum_n \int d^3r \psi_{A_m}^* \psi_{A_n} c_{A_n} = c_{A_m}$$

$$\leadsto \boxed{\psi(\vec{r}) = \sum_n \psi_{A_n}(\vec{r}) \int d^3r \psi_{A_n}^* \psi}$$

Entwicklung von ψ nach Eigenfkt von $\hat{A}$.

Nun:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \int d^3r \psi^* \hat{A} \psi = \int d^3r \psi^* \hat{A} \sum_n c_{A_n} \psi_{A_n} \\ &= \sum_n A_n \underbrace{\int d^3r \psi^* \psi_{A_n}}_{c_{A_n}^*} c_{A_n} \end{aligned}$$

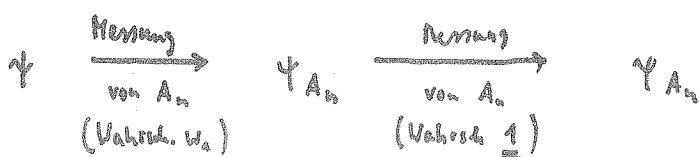
$$\leadsto \boxed{\langle \hat{A} \rangle = \sum_n A_n |c_{A_n}|^2 = \sum_n A_n v_n}$$

Wahrscheinlichkeiten, $\sum v_n = 1$

$$|c_{A_n}|^2 = \left| \int d^3r \psi_{A_n}^* \psi \right|^2$$

Falls ^{sich} System in einem Eigenzustand von $\hat{A}$ befindet $\leadsto$ alle v_n Null außer einem,
 $\leadsto$ Schwankung der Messwerte ist 0.

$|c_{A_n}|^2$ ist Wahrscheinlichkeit, im Zustand ψ den Messwert A_n zu messen, und damit „Übergangswahrscheinlichkeit“ von ψ in Zustand ψ_{A_n} bei einer Messung.



3.7. Energieunschärfe und Meßzeit

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim \frac{h}{2} \quad \text{für Wellenpaket}$$

Simple Argument: Auf Strecke Δx N Schwingungen
 $\leadsto k \propto N/\Delta x \leadsto \Delta k \propto 1/\Delta x$; $p = \hbar k //$

Analog auf Zeitachse: Zeitintervall Δt
 $\leadsto \omega \propto N/\Delta t \leadsto \Delta \omega \propto 1/\Delta t$; $E = \hbar \omega$

$\leadsto$

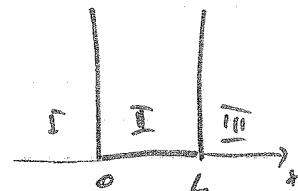
$$\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim \frac{h}{2}$$

4. Eindimensionale Probleme

4.1. Sehr tiefer Potentialtopf

Stationäre SGL $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right) \psi_E(x) = E \psi_E(x)$

Pot. topf: $U(x) = \begin{cases} 0 & 0 < x < L \\ V & x < 0, x > L, V \rightarrow -\infty \end{cases}$



Stückweise konstantes $U(x)$:

$$\begin{aligned} \psi_E'' &= -w \psi_E, \quad w = \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \\ \leadsto \psi_E &= A e^{i\sqrt{w}x} + B e^{-i\sqrt{w}x} \quad (w > 0) \\ &= A e^{\sqrt{-w}x} + B e^{-\sqrt{-w}x} \quad (w < 0) \end{aligned}$$

Region I: Normierbarkeit erfordert $B = 0$. (exp. Anwachs für $x \rightarrow -\infty$)

$V \rightarrow \infty$ gilt nun $w \rightarrow -\infty$ und damit

$$\underline{\psi_I = 0}, \quad \text{analog} \quad \underline{\psi_{III} = 0}$$

Region II:

$$\begin{aligned} \psi_{II} &= A e^{ikx} + B e^{-ikx}, \quad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2} E \right)^{1/2} \\ &= a \sin kx + b \cos kx \end{aligned}$$

WF muß stetig sein bei $x=0, x=L$ (2x Integrieren der SGL)

$$\leadsto b = 0, \quad \sin kL = 0 \quad \leadsto \quad kL \stackrel{!}{=} n \cdot \pi$$

$n=0$ entfällt (sonst $\psi_{II} = 0$ $\nmid$ Normierung)

$$\text{Normierung:} \quad \int_0^L dx \sin^2 \frac{n\pi x}{L} = \frac{L}{2}$$

$\leadsto$

$$\begin{aligned} \psi_n(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin k_n x, \quad k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, \dots \\ E_n &= \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 \end{aligned}$$

Wir haben hier gebundene Zustände mit $\psi(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$.

In solchen Fällen ist die Energie quantisiert!

(folgt aus Normierbarkeitforderung für die WF)

Die niedrigste mögliche Energie ist nicht Null,

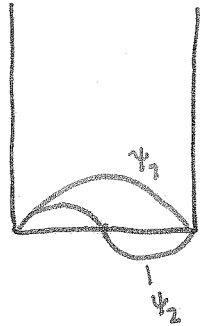
sondern $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$. Folgt auch aus

Unschärfrelation: Wir haben zwar $\langle \hat{x} \rangle = \langle \hat{p} \rangle = 0$,

aber $\Delta x \sim L \leadsto \Delta p \sim \hbar/L$ und

$$\langle H \rangle = E = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{\Delta p^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2mL^2}.$$

$\uparrow$
 $\langle p \rangle = 0$



Zustandsdichten:

Quantisierung der Zustände $\leadsto$ Quantisierung der Impulse

Impulszustandsdichte $D(k)$: $D(k) \Delta k \equiv$ Zahl der Quantenzustände im Intervall Δk ($\Delta k \gg \pi/L$)

$\rightarrow$ Potentialtopf: $D(k) = \frac{L}{\pi} \times \frac{1}{2}$

$\int_{k > 0 \text{ \& } k < 0} \sin kx = \frac{1}{2} (e^{ikx} - e^{-ikx})$

oder $\underline{D(|k|) = L/\pi}$ "halbes k-Zustand"

Energiezustandsdichte $D(E)$: $D(E) \Delta E \equiv$ Zahl der Zustände im Intervall ΔE

$$D(E) \Delta E = D(|k|) \Delta k$$

$$\left(E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2\right) \quad D(E) = D(|k|) \left(\frac{\partial E}{\partial k}\right)^{-1} = \frac{L}{\pi} \left(\frac{\hbar^2 k}{m}\right)^{-1}$$

$$\underline{D(E) = \frac{L}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2}} E^{-1/2}} \quad (\text{charakteristisch für 1d})$$

(Kontinuumszugang
gültig für $E \gg E_1$)

4.2. Potential step: Reflexion & Transmission

$$U(x) = U_0 \Theta(-x)$$



(A) $0 < E < U_0$

$$\psi(x) = \begin{cases} A_1 \sin(kx + \delta) & x > 0 \\ A_2 e^{\kappa x} & x < 0 \end{cases} \quad \begin{aligned} k &= \sqrt{2mE}/\hbar \\ \kappa &= \sqrt{2m(U-E)}/\hbar \end{aligned}$$

Anschlußbedingung:

$$\psi \text{ stetig: } A_1 \sin \delta = A_2 \quad \leadsto \sin \delta = A_2/A_1$$

$$\psi' \text{ stetig: } \hbar k A_1 \cos \delta = \hbar \kappa A_2 \quad \leadsto \cos^2 \delta = 1 - \sin^2 \delta = \left(\frac{\kappa A_2}{k A_1} \right)^2$$

$$\leadsto 1 - \frac{A_2^2}{A_1^2} = \frac{\kappa^2 A_2^2}{k^2 A_1^2} \quad \leadsto 1 = \frac{k^2 + \kappa^2}{\kappa^2} \frac{A_2^2}{A_1^2}$$

$$\leadsto \sin \delta = \frac{A_2}{A_1} = \frac{k}{\sqrt{k^2 + \kappa^2}} = \sqrt{\frac{E}{U}} \quad (U \rightarrow \infty: \delta \rightarrow 0)$$

δ = Streuphase

Bem.: $\exists$ keine normierbare Lsg.; Normierung nur mit Wellenpaket möglich

Wellenpaket:

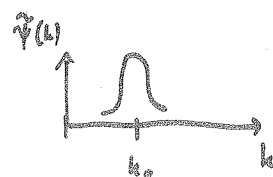
Lösung kann geschrieben werden als

$$\psi_k(x) = \frac{iA}{2} e^{-i\delta} \begin{cases} e^{-ikx} - e^{i(kx + 2\delta)} & x > 0 \\ -2i \sin \delta e^{i\delta} e^{\kappa x} & x < 0 \end{cases}$$

d.h. für $x > 0$ einlaufende Welle e^{-ikx} und auslaufende Welle $e^{i(kx + 2\delta)}$. Nun überlagern.

$t \rightarrow -\infty$

$$\psi_i(x, t) = \int \frac{dk}{2\pi} \tilde{\varphi}(k) e^{-ikx} e^{-iEt/\hbar}$$



$$= e^{-ik_0(x + v_{gr}t)} \int \frac{dk'}{2\pi} \tilde{\varphi}(k_0 + k') e^{-ik'(x + v_{gr}t)} e^{-i\hbar k'^2 t / 2m}$$

$$E = E(k_0) + \hbar \frac{\partial E}{\partial \hbar} + \frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \hbar^2}$$

$$v_{gr} = E/\hbar$$

$$v_{gr} = \partial E / \partial \hbar$$

(B) $E > U_0$

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-ikx} + R e^{ikx} & x > 0 \\ S e^{-ix} & x < 0 \end{cases}$$

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar$$

$$\kappa = \sqrt{2m(E-U)}/\hbar$$

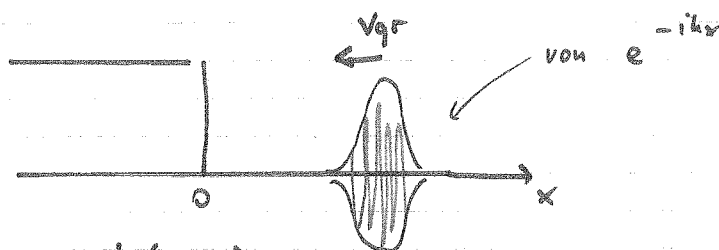
Anschluss bed:

$$\left. \begin{array}{l} \psi: S = 1 + R \\ \psi': -i\kappa S = -i\kappa(1 - R) \end{array} \right\} \begin{array}{l} S = 1 + R = \frac{k}{\kappa}(1 - R) \\ R = \frac{k - \kappa}{k + \kappa}; S = \frac{2k}{k + \kappa} \end{array}$$

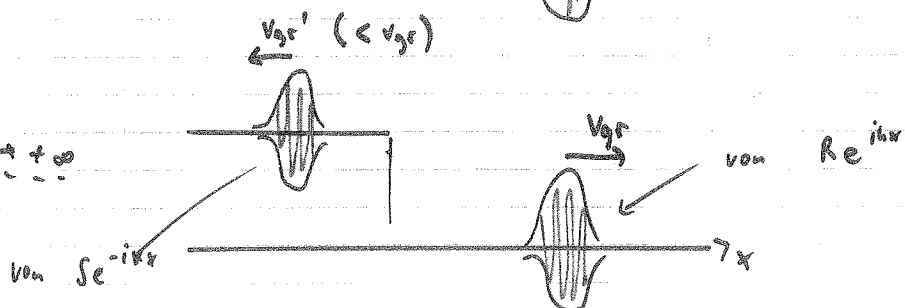
Neben ψ ist auch ψ^* Lsg (Welle $\leftarrow$ und $\rightarrow$)
 $\hat{=}$ 2fache Entartung (2 Lsg zu einem Energieeigenwert)

Wellenpaket:

$t \rightarrow -\infty$



$t \rightarrow +\infty$



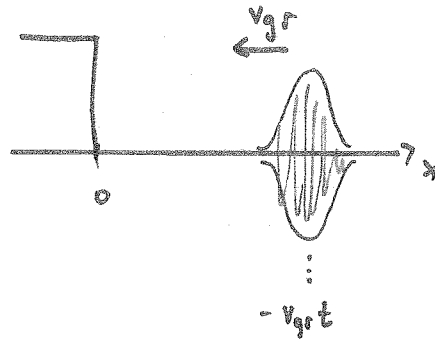
Reflexionswahrscheinlichkeit: $|R|^2$

$$|R|^2 + \frac{\kappa}{k} |S|^2 = 1$$

Transmissionswahrscheinlichkeit: $\frac{\kappa}{k} |S|^2$ (∇)

↗
 Verschiedene Geschwindigkeiten !!

Einkaufendes Wellenpaket.



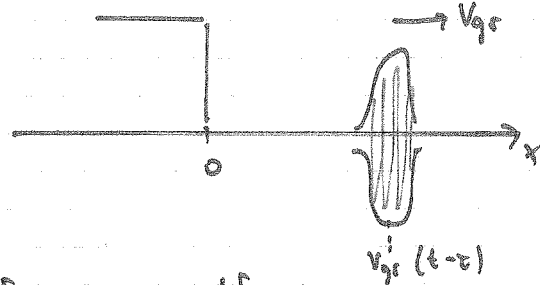
$t \rightarrow +\infty$

$$\begin{aligned}\psi_r(x,t) &= \int \frac{dk}{2\pi} \tilde{\psi}(k) e^{i(kx + \delta)} e^{-iEt/\hbar} \\ &= e^{ik_0(x - v_{gr}t)} \int \frac{dk'}{2\pi} \tilde{\psi}(k_0 + k') e^{ik'(x - v_{gr}(t-\tau))} e^{-ik'k_0^2 t / 2m} e^{i2\delta}\end{aligned}$$

Auslaufendes Wellenpaket

ist verzögert um τ !

Phasenverschiebung $\delta(k) = \delta(k_0) + k' \frac{d\delta}{dk}$



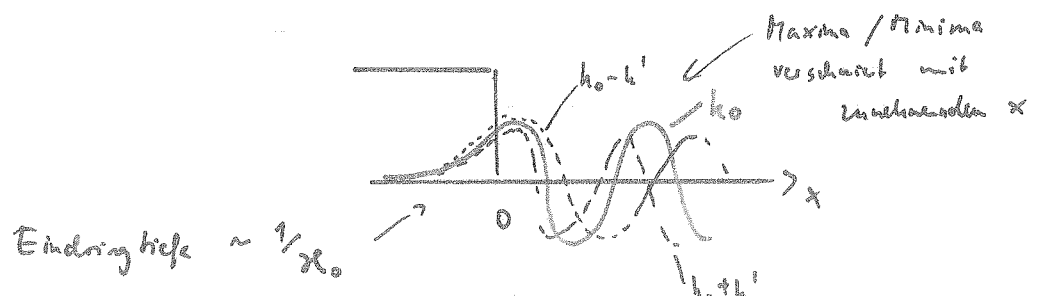
$$\tau = \frac{2}{v_{gr}} \left. \frac{d\delta}{dk} \right|_{k_0} = 2 \frac{dp_0}{dE} \frac{d\delta}{dk} = 2\hbar \frac{d\delta}{dE}$$

Wellenpaket wird bei Reflexion verzögert!

Es wird außerdem auch deformiert, genaue Rechnung schwierig.

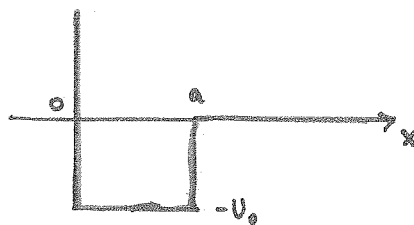
$t \approx 0, \quad x \ll \lambda_0^{-1}$

$$\psi(x,t) \approx e^{-iEt/\hbar} \left\{ \begin{array}{l} \sin(k_0 x + \delta) \\ \sin \delta_0 e^{x \cdot x} \end{array} \right\} \underbrace{\int \frac{dk'}{2\pi} \tilde{\psi}(k_0 + k')}_{\text{const}} \times \underbrace{\text{Rest}}_{\approx 1 \text{ wg } k \ll k_0}$$



4.3. Endlich tiefer Potentialtopf: Resonanzen

$$U(x) = \begin{cases} \infty & x < 0 \\ -U_0 & 0 < x < a \\ 0 & x > a \end{cases}$$



Ⓐ $-U_0 < E < 0$

In diesem Bereich können gebundene Zustände existieren (toller Topf kann nicht tief).

Ⓑ $E > 0$

$$\psi(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 2A \sin kx & 0 < x < a \\ e^{-ikx} - e^{i(kx+2\delta)} & x > a \end{cases} \quad \begin{aligned} k &= \sqrt{2m(E+U_0)}/\hbar \quad (> k) \\ k &= \sqrt{2mE}/\hbar \end{aligned}$$

Analysebed. bei $x=a$:

$$\psi \text{ stetig: } 2A \sin ka = e^{-ika} - e^{i(ka+2\delta)} \quad (1)$$

$$\psi' \text{ stetig: } 2kA \cos ka = -ik(e^{-ika} + e^{i(ka+2\delta)})$$

①+② $\rightarrow \frac{2ix}{h} A \cos ka = e^{-ika} + e^{i(ka+2\delta)} \quad (2)$

$$2A \left(\sin ka + \frac{ix}{h} \cos ka \right) = 2e^{-ika}$$

$$A \left(\sin^2 ka + \frac{x^2}{h^2} \cos^2 ka \right)^{1/2} e^{i\delta} = e^{-ika} ; \quad \tan \delta = \frac{x}{h} \cot ka$$

$$A = \frac{e^{-ika - i\delta}}{\left(\sin^2 ka + \frac{x^2}{h^2} \cos^2 ka \right)^{1/2}}$$

$$|A|^2 = \left(\sin^2 ka + \frac{x^2}{h^2} \cos^2 ka \right)^{-1} = \left(1 + \left(\frac{x^2}{h^2} - 1 \right) \cos^2 ka \right)^{-1}$$

① - ② $\rightarrow$

$$\underbrace{A \left(\sin^2 ka + \frac{x^2}{h^2} \cos^2 ka \right)^{1/2} e^{-i\delta}}_{e^{-ika} e^{-i\delta}} = -e^{i(ka+2\delta)}$$

$$\int e^{ikx} (e^{x^2} (x-ik)^2 - e^{-x^2} (x+ik)^2) = -4ik$$

$$|S|^2 = \frac{(4xk)^2}{[(e^{x^2} - e^{-x^2})(x^2 + k^2)]^2 + [(e^{x^2} + e^{-x^2})2xk]^2}$$

$$= \frac{4x^2k^2}{4x^2k^2 + (x^2 + k^2)^2 \sinh^2 xa}$$

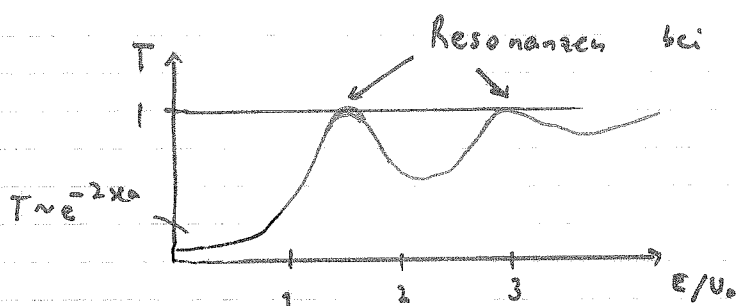
$$\cosh^2 = 1 + \sinh^2$$

Transmission:

$$T = |S|^2 = \frac{4E(U_0 - E)}{4E(U_0 - E) + U_0^2 \sinh^2 xa} \quad (E < U_0)$$

$$= \frac{4E(E - U_0)}{4E(E - U_0) + U_0^2 \sinh^2 \tilde{x}a} \quad (E > U_0)$$

$$\tilde{x} = \sqrt{2m(E - U_0)} / \hbar$$



$$\text{d.h. } \frac{E}{U_0} = 1 + \hbar^2 \frac{\pi^2}{a^2 2mU_0}$$

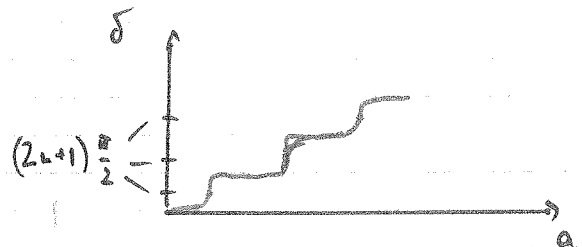
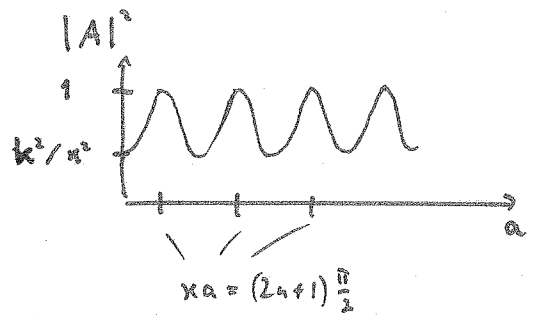
Bemerkungen:

- 1) Teilchen tunnelt für $E < U_0$ (Tunnel diode, α -Zerfall, ...)
- 2) Teilchen wird auch bei $E > U_0$ reflektiert
- 3) Rechnung geht auch für $U_0 < 0 \hat{=}$ unendlich tiefes Topf; dort treten genauso Resonanzen in Transmission auf.

$$\delta = -ka - \gamma + \frac{\pi}{2}$$

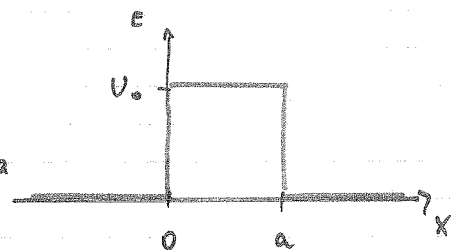
Resonanzen:

Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Topf
hat Minima & Maxima, diese liegen
"spiegelbildlich" zu gebundenen
Energien (Topf $ka = n\pi$)



4.4. Potential barrier: Tunnel effect

$$\psi(x) = \begin{cases} e^{-ikx} + R e^{ikx} & , k = \sqrt{2mE}/\hbar, x > a \\ A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x} & , \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar, 0 < x < a \\ S e^{-ikx} & , x < 0 \end{cases}$$



Anschlussbed. bei $x = 0$:

$$\left. \begin{aligned} \psi: & \quad A + B = S \\ \psi': & \quad \kappa(A - B) = -ikS \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} 2A &= S \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) \\ 2B &= S \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) \end{aligned}$$

Anschlussbed. bei $x = a$:

$$\psi: \quad A e^{\kappa a} + B e^{-\kappa a} = e^{-ika} + R e^{ika}$$

$$\psi': \quad \kappa(A e^{\kappa a} - B e^{-\kappa a}) = -ik(e^{-ika} - R e^{ika})$$

$$\leadsto \quad 2A e^{\kappa a} = e^{-ika} \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) + R e^{ika} \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right)$$

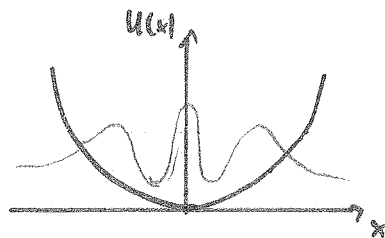
$$2B e^{-\kappa a} = e^{-ika} \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right) + R e^{ika} \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right)$$

R eliminieren!

$$\odot \quad S e^{\kappa a} \frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} = S e^{-\kappa a} \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} = e^{-ika} \left(\frac{\kappa - ik}{\kappa + ik} - \frac{\kappa + ik}{\kappa - ik} \right)$$

4.5. Harmonischer Oszillator

$$U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$



$$\text{SGL: } \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right) \psi_\varepsilon(x) = \varepsilon \psi_\varepsilon(x)$$

Definieren:

$$y := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x ; \quad \varepsilon = \frac{E}{\hbar\omega} ; \quad \psi_\varepsilon(x) = \psi_\varepsilon(y)$$

$$\leadsto \left(-\frac{d^2}{dy^2} + y^2 \right) \psi_\varepsilon(y) = 2\varepsilon \psi_\varepsilon(y)$$

Diese DGL lässt sich mit Hilfe neuer Operatoren $\hat{a}, \hat{a}^\dagger$ bequem lösen.

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y + \frac{d}{dy} \right) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{2\hbar m\omega}} p$$

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(y - \frac{d}{dy} \right) = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - \frac{i}{\sqrt{2\hbar m\omega}} p$$

$$\int dy \psi^* \hat{a} \psi = \int dy (\hat{a}^\dagger \psi)^* \psi$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{a} \hat{a}^\dagger \\ \hat{a}^\dagger \hat{a} \end{aligned} \right\} = \frac{1}{2} \left(y \pm \frac{d}{dy} \right) \left(y \mp \frac{d}{dy} \right) = \frac{1}{2} \left(y^2 \pm \frac{dy}{dy} \pm y \frac{d}{dy} \mp y \frac{d}{dy} - \frac{d^2}{dy^2} \right)$$

$$= \frac{1}{2} \left(y^2 - \frac{d^2}{dy^2} \pm 1 \right)$$

$$\leadsto \underline{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1} ; \quad \underline{[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a} \hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger \hat{a} = y^2 - \frac{d^2}{dy^2}}$$

SGL lässt sich schreiben als:

$$\underbrace{(\hat{a} \hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger \hat{a})}_{1 + \hat{a}^\dagger \hat{a}} \psi_\varepsilon = 2\varepsilon \psi_\varepsilon$$

$$\leadsto \underline{\hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_\varepsilon = \left(\varepsilon - \frac{1}{2} \right) \psi_\varepsilon}$$

Neue Energieeigenwert (von $\hat{a}^\dagger \hat{a} = (\hat{a} \hat{a}^\dagger)^\dagger$) $v = \varepsilon - \frac{1}{2}$

Rekursive Konstruktion von Eigenzuständen:

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_v = v \psi_v \quad | \hat{a}^\dagger \text{ bzw. } \hat{a}$$

$$\leadsto \underbrace{\hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger \hat{a}}_{\hat{a}^\dagger \hat{a}^\dagger - 1} \psi_v = v \hat{a}^\dagger \psi_v \quad \text{bzw.} \quad \underbrace{\hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a}}_{\hat{a}^\dagger \hat{a} + 1} \psi_v = v \hat{a} \psi_v$$

$$\leadsto \boxed{\begin{aligned} \hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a}^\dagger \psi_v) &= (v+1) (\hat{a}^\dagger \psi_v) \\ \hat{a}^\dagger \hat{a} (\hat{a} \psi_v) &= (v-1) (\hat{a} \psi_v) \end{aligned}}$$

Falls ψ_v EF zum Eigenwert v ,
dann $\begin{Bmatrix} \hat{a}^\dagger \psi_v \\ \hat{a} \psi_v \end{Bmatrix}$ EF zum EV $\begin{Bmatrix} v+1 \\ v-1 \end{Bmatrix}$.

Da Folge der EW nach unten beschränkt sein muß, existiert ein ψ_0 mit $\hat{a} \psi_0 = 0 \leadsto \hat{a}^\dagger \hat{a} \psi_0 = 0 \leadsto v=0$ ist EW.

$$\leadsto \boxed{E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega}$$

$v=0,1,2,\dots$

Energiespektrum des harm. Oszillators.

Jetzt Wellenfunktionen:

Grundzustand: $\left(\frac{d}{dy} + \gamma\right) \psi_0 = 0, \quad \frac{d\psi_0}{dy} = -\gamma \psi_0$

$$d \ln \psi_0 = d \left(-\frac{\gamma^2}{2} \right)$$

$$\leadsto \underline{\psi_0 = C_0 e^{-\gamma^2/2}}$$

WF des Grundzustandes

Angeregte Zustände:

$$\psi_v \sim \hat{a}^\dagger \psi_{v-1} \sim (\hat{a}^\dagger)^v \psi_0$$

$$\leadsto \underline{\psi_v = C_v \left(\gamma - \frac{d}{dy}\right)^v e^{-\gamma^2/2}}$$

$$\sim H_v(\gamma) e^{-\gamma^2/2}$$

Hermitesches Polynom vom Grad v

$$H_0 = 1, \quad H_2 = -2 + 4\gamma^2, \quad \dots$$

$$H_1 = 2\gamma, \quad H_3 = -12\gamma + 8\gamma^3,$$

Mit Vorfaktoren:

$$\underline{\psi_v(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/4} \frac{1}{(\sqrt{\pi} 2^v v!)^{1/2}} H_v \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right) e^{-m\omega x^2/2\hbar}}$$

Im Grundzustand gilt (explizit ausrechnen!):

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{\hbar \omega}{4}$$

$$\langle U \rangle = \frac{m \omega^2}{2} \langle x^2 \rangle = \frac{\hbar \omega}{4}$$

$$\leadsto \langle p^2 \rangle \langle x^2 \rangle = \frac{4}{\omega^2} \left(\frac{\hbar \omega}{4} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{4}$$

$$\langle p \rangle = \langle x \rangle = 0$$

$$\leadsto \Delta p^2 = \langle p^2 \rangle$$

$$\Delta x^2 = \langle x^2 \rangle$$

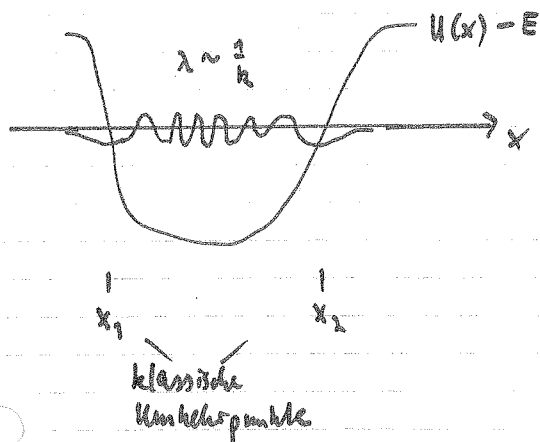
$$\underbrace{\Delta p \Delta x}_{\uparrow} = \frac{\hbar}{2}$$

$\leadsto$ Grundzustand ist Zustand maximaler Bestimmtheit!

5. Korrespondenzprinzip und quasiklassische Näherung

5.1. WKB - Methode für 1d - Bewegungen

(Wentzel, Kramers, Brillouin)



Idee:

Potential variiert langsam auf Skala der Wellenlänge.

$$\left| \frac{1}{k} \cdot \frac{dU}{dx} \right| \ll |E - U|$$

Dann ist es sinnvoll, „lokale Impuls“ zu

definieren: $p(x) = \pm \sqrt{2m(E - U(x))}$

Die WKB - Bedingung lautet dann:

$$\left| \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E - U(x))}} \frac{d}{dx} (E - U) \right| \ll |E - U|$$

$\sim \frac{E - U}{\Delta x}$

$\Delta x \sim x_2 - x_1$



$$\frac{\hbar}{|p| \Delta x} \ll 1$$

Falls Bed. erfüllt, dann SGL:

$$\left[\frac{d^2}{dx^2} + \left(\frac{p(x)}{\hbar} \right)^2 \right] \psi(x) = 0$$

Ansatz: $\psi(x) = e^{i/\hbar \sigma(x)}$

$$\leadsto \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{d}{dx} \left(\frac{i}{\hbar} \sigma' e^{i/\hbar \sigma(x)} \right) = \left(\frac{i}{\hbar} \sigma'' - \frac{\sigma'^2}{\hbar^2} \right) e^{i/\hbar \sigma(x)}$$

$$\text{SGL} \leadsto \left(\frac{i}{\hbar} \sigma'' - \frac{\sigma'^2}{\hbar^2} + \frac{p(x)^2}{\hbar^2} \right) e^{i/\hbar \sigma(x)} = 0$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)^2 = p^2 + i\hbar \frac{d^2\sigma}{dx^2}$$

Versuch: ($\hbar \rightarrow 0$) $\frac{d\sigma}{dx} = \pm p$, denn

$$\frac{\hbar \sigma''}{\sigma'^2} \approx \pm \frac{dp}{dx} \frac{1}{p^2} = \frac{\hbar m \frac{dU}{dx}}{\sqrt{2m(E-U)}} \frac{1}{2m(E-U)} \ll 1 \quad (\text{NRB})$$

Also ist Erweitern nach $\hbar$ vernünftig.

$$\frac{d\sigma}{dx} = \pm \sqrt{p^2 + i\hbar \frac{d^2\sigma}{dx^2}} \approx \pm p \pm \frac{i\hbar}{p} \frac{d^2\sigma}{dx^2} \approx \pm p + \frac{i\hbar}{2p} \frac{dp}{dx}$$

Integrieren:

$$\sigma(x) = \pm \int_{x_0}^x dx' p(x') + i\hbar \ln \sqrt{p/p_0} \quad \begin{pmatrix} p_0 = p(x_0) \\ p = p(x) \end{pmatrix}$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{p_0}{p(x)}} e^{\pm i/\hbar \int_{x_0}^x dx' p(x')}, \quad p(x) = \sqrt{2m(E-U(x))}$$

Also: ψ ist ebene Welle mit langsam veränderlichem Impuls.

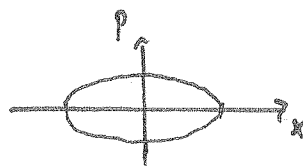
Die obige Gleichung ist auch gültig außerhalb des klassischen Umkehrpunktes x_1, x_2 ; dort ist p imaginär.

5.2. Bohr - Sommerfeld - Quantisierung

Periodische Bewegung in 1d,

WK 3 erfüllt.

Idee: Phasenänderung der WF über $[x_1, x_2]$ muß (ungefähr) Vielfaches von π sein.



$$(n+1) \pi = \frac{1}{k} \int_{x_1}^{x_2} dx' \rho(x')$$

$$= \frac{1}{2k} \oint dx \rho$$

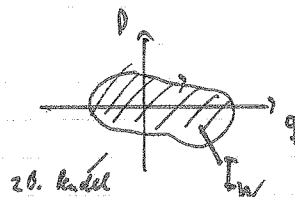
(WKB-Phas;
 $\alpha \ll 1$ Korrektur)

$$\oint p dx \approx n \underbrace{h}_{2\pi h}$$

- Wirkung quantisiert in Einheiten von h .
- Gilt für große n (WKB!)
- Gilt für alle Paare kanonisch konj. Variablen.

5.3. Bohr'sches Korrespondenzprinzip

Periodische Bewegung in begrenztem Gebiet (u.o.)



$$n_k = \int p dq = I_n(E_k)$$

$$I = p(E, q) \quad dI/dE = \oint dp/dE|_q dq = \oint \frac{dq}{dt/dp|_q} = \oint \frac{dq}{\dot{q}} = \oint dt = T$$

↑ ↑
klass. periode der
klass. bewegung

$$\lambda \quad 2\pi k \quad \frac{dn}{dE} \approx T = \frac{2\pi}{\omega_p}$$

$$\downarrow \quad \frac{1}{\tau_{\text{rel}}} \approx \frac{dE}{dh} = \frac{E_h - E_{\text{th}}}{h_{\text{th}} - a}$$

$$2 \quad (m-1) \varepsilon_{m-1} = \varepsilon_m - \varepsilon_n$$

(Spektroskopische Übergänge
 $h\nu_{qm} = E_m - E_n$)

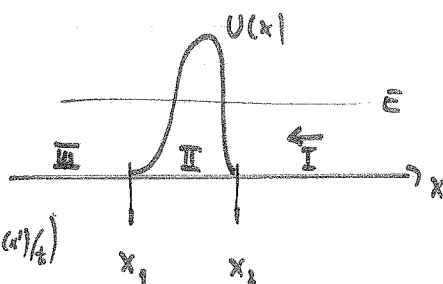
2 Abgestahlte Quanten, haben ganzzahlige Vielfache von w_{kl} (mit Überwellen)
(bei hohen m, n , da Verteilung quasiklassisch)

Bei harmonischen Ornatlasten nur benachbarte Übergänge möglich.

5.4. Gamow - Faktor der Tunnelwahrscheinlichkeit

Potential - Barriere

$$\psi_E(x) = \begin{cases} e^{-ikx} + R e^{ikx} \\ \alpha \exp\left(\int_{x_1}^x dx' p(x')/\hbar\right) + \beta \exp\left(-\int_{x_1}^x dx' p(x')/\hbar\right) \\ S e^{-ikx} \end{cases}$$



$$p = \sqrt{2m(U(x) - E)} \quad . \quad \text{WKB} \hat{=} \text{barrier breit gegenüber } \lambda = 0\text{-Wellenlänge}$$

Anschlussord x_1 : $\psi_E(x_1) = \alpha + \beta$

||- x_2 : Näherung $\exp(-\int \dots) \ll \exp(+\int \dots)$

Mit

$$G = \frac{1}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx' p(x') \gg 1$$

Gamow - Faktor

folgt Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T = |S|^2 \approx e^{-2G}$$

6. Zentralkraftproblem und Drehimpuls

Bisher: 1 Teilchen. Jetzt: 2 Teilchen.

6.1. Variablentrennung durch Separationsansatz

Allgemeiner Operator $\hat{A}(q_1, q_2)$ für 2-Teilchen-System, $\hat{A}\psi = a\psi$.

- Falls $\hat{A}$ die Form $\hat{A}(q_1, q_2) = \hat{A}_1(q_1) + \hat{A}_2(q_2)$ hat, dann lassen sich die Abhängigkeiten ψ von q_1 und q_2 leicht separieren.

Ansatz: $\psi(q_1, q_2) = u(q_1) v(q_2)$
mit $\hat{A}_1 u = a_1 u$, $\hat{A}_2 v = a_2 v$ Eigenfkt von $\hat{A}_1, \hat{A}_2$.

$$\leadsto \hat{A}\psi = (\hat{A}_1 + \hat{A}_2)uv = v\hat{A}_1 u + u\hat{A}_2 v = va_1 u + ua_2 v = a\psi$$

$$\leadsto \underline{a = a_1 + a_2} \quad (\text{Hier können die EV-Probleme von } \hat{A}_1, \hat{A}_2 \text{ separat gelöst werden.})$$

- Falls $\hat{A}$ die Form $\hat{A}(q_1, q_2) = \hat{A}_0(q_1) + \hat{A}_1(q_1)\hat{A}_2(q_2)$ hat, dann Vorgehen analog.

Ansatz: $\psi(q_1, q_2) = u(q_1) v_\alpha(q_2)$; $\hat{A}_2 v_\alpha = \alpha v_\alpha$

$$\leadsto \hat{A}\psi = (\hat{A}_0 + \hat{A}_1 \hat{A}_2)uv_\alpha = v_\alpha \hat{A}_0 u + \hat{A}_1 u \hat{A}_2 v_\alpha = v_\alpha (\hat{A}_0 + \alpha \hat{A}_1)u$$

Dies definiert ein neues, α -abhängiges Eigenwertproblem für 1 Teilchen.

$$\text{Eigenfkt} \quad (\hat{A}_0 + \alpha \hat{A}_1)u_\alpha = \underline{a_\alpha} u_\alpha \quad ; \quad \psi = u_\alpha v_\alpha$$

$$\leadsto \underline{\hat{A}\psi = v_\alpha (\hat{A}_0 + \alpha \hat{A}_1)u_\alpha = a_\alpha u_\alpha v_\alpha = a_\alpha \psi}$$

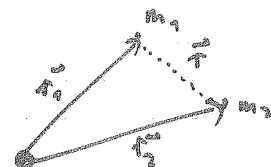
(Hier ist zunächst $\hat{A}_2$ -EV-Problem zu lösen, dann folgt ein $(\hat{A}_0 + \alpha \hat{A}_1)$ -EV-Problem.)

6.2. Zweiteilchenproblem und Zentralwechselwirkung

2 Teilchen mit Zweikörperkraft, keine äußere Kräfte

Klassisch:

$$H = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + U(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$



Schwerpunkt:

$$M = m_1 + m_2,$$

$$M \vec{R} = m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2$$

Relativ:

$$\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1,$$

$$\vec{r}_1 = \vec{R} - \frac{m_2}{M} \vec{r}$$

$$\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$$

$$\vec{r}_2 = \vec{R} + \frac{m_1}{M} \vec{r}$$

Kin. Energie:

$$\frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} = \frac{1}{2} \left[m_1 \left(\dot{\vec{R}} - \frac{m_2}{M} \dot{\vec{r}} \right)^2 + m_2 \left(\dot{\vec{R}} + \frac{m_1}{M} \dot{\vec{r}} \right)^2 \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[M \dot{\vec{R}}^2 + \frac{m_1 m_2^2 + m_2^2 m_1}{M^2} \dot{\vec{r}}^2 \right] = \frac{1}{2} \left[M \dot{\vec{R}}^2 + \frac{m_1 m_2}{M} \dot{\vec{r}}^2 \right]$$

$$= \frac{\vec{P}^2}{2M} + \frac{\vec{p}^2}{2\mu}$$

Übergang in Operatoren:

$$\hat{\vec{P}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{R}}, \quad \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{P}}^2}{2M} + \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2\mu} + U(r) = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}^2}}_{\hat{H}_1(\vec{R})} + \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + U(r)}_{\hat{H}_2(r)}$$

Ansatz:

$$\psi = v(\vec{R}) u(\vec{r})$$

$$\hat{H}_1 v = E_1 v, \quad v \sim e^{i\vec{K}\vec{R}}, \quad E_1 = \frac{\hbar^2 K^2}{2M}$$

Freie Bewegung
des Schwerpunktes

Bleibt zu betrachten:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + U(r) \right) u(\vec{r}) = E_2 u(\vec{r})$$

6.3. Separation des Zentralkraftproblems

Effektives Einleichenproblem:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + u(r) \right) \psi(r) = E \psi(r)$$

Kugelkoordinaten: $(xyz) \rightarrow (r, \theta, \varphi)$

Klassisch: $\vec{p} = \vec{e}_r (\vec{e}_r \cdot \vec{p}) - \vec{e}_r \times (\vec{e}_r \times \vec{p})$ $\vec{e}_r = \vec{r}/r$
 $= \vec{e}_r \cdot \vec{p} - \vec{e}_r \times \vec{L}/r$ $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

$$\vec{p}^2 = (\vec{p} \cdot \vec{e}_r) (\vec{e}_r \times \vec{p}) - (\vec{p} \times \vec{e}_r) (\vec{e}_r \times \vec{p})$$

$$= \vec{p}_r^2 + \vec{L}^2/r^2$$

QM: $\frac{\partial}{\partial r} = \vec{e}_r \left(\vec{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right) - \vec{e}_r \times \left(\vec{e}_r \times \frac{\partial}{\partial r} \right)$

$$\vec{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{z}{r} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial x}{\partial r} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial r} \frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r}$$

$\uparrow$
 $r(x, y, z)$

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} \right)^2 = \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial r} \cdot \vec{e}_r \right) \left(\vec{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} \right)}_A - \underbrace{\left(\frac{\partial}{\partial r} \times \vec{e}_r \right) \left(\vec{e}_r \times \frac{\partial}{\partial r} \right)}_B$$

A: $\frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \frac{1}{r} \right) \frac{\partial}{\partial r} + \vec{e}_r \cdot \frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial}{\partial r}$
 $= \frac{3}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \right)^2$

B: $\left(\frac{\partial}{\partial r} \times \vec{r} \right)_z = \frac{\partial}{\partial x} y - \frac{\partial}{\partial y} x = y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} = -(\vec{r} \times \frac{\partial}{\partial r})_z$

$$\left(\vec{r} \times \frac{\partial}{\partial r} \right)_z \frac{1}{r} = x \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{r} - y \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{r} = -\frac{xy}{r^2} + \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{yx}{r^2} - \frac{y}{r} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$= \frac{1}{r} (\vec{r} \times \frac{\partial}{\partial r})_z$$

$$-\left(\frac{\partial}{\partial r} \times \frac{1}{r}\right) \left(\frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r}\right) = \left(\frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r}\right) \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r}\right) = \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{r} \times \frac{\partial}{\partial r}\right)^2$$

Also:

$$\hat{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2} ; \quad \hat{p}_r = \frac{1}{i} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r ; \quad \hat{L} = \frac{1}{i} \left(\vec{r} \times \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right)$$

Damit ist SGL:

$$\left(\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + U(r) \right) \psi(r) = E \psi(r)$$

Jetzt Separationsansatz, da nur $\hat{L}^2$ von Winkeln abhängt.

$$\psi(\vec{r}) = R(r) Y(\theta, \varphi) ; \quad \hat{L}^2 Y_\lambda = \hbar^2 \lambda^2 Y_\lambda$$

$$\leadsto \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2mr^2} + U(r) \right) R_\lambda(r) = E_\lambda R_\lambda(r)$$

$$\text{Glückw} \quad r R_\lambda(r) \equiv u_\lambda(r)$$

$$\leadsto \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2mr^2} + U(r) \right) u_\lambda(r) = E_\lambda u_\lambda(r)$$

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_\lambda(r) Y_\lambda(\theta, \varphi) ; \quad \hat{L}^2 Y_\lambda = \hbar^2 \lambda^2 Y_\lambda$$

6.4. Der Drehimpuls und seine Eigenzustände

$$\hat{\vec{L}} = \hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}} = \begin{pmatrix} \hbar \\ \hbar \\ \hbar \end{pmatrix} \left(\vec{r} \times \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right), \quad \text{also} \quad \hat{L}_x = y \hat{p}_z - z \hat{p}_y, \dots$$

$$\sim [\hat{L}_x, \hat{x}] = 0; \quad [\hat{L}_x, \hat{p}_x] = 0; \quad [\hat{L}_y, \hat{y}] = 0; \dots$$

$$[\hat{L}_x, \hat{y}] = i\hbar \hat{z}, \quad \dots$$

$$[\hat{L}_x, \hat{p}_y] = i\hbar \hat{p}_z, \quad \dots$$

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad \dots$$

(zyklische Vertauschung der Indizes)

$$\begin{aligned} [\hat{L}_i, \hat{x}_k] &= i\hbar \varepsilon_{ikl} \hat{x}_l \\ [\hat{L}_i, \hat{p}_k] &= i\hbar \varepsilon_{ikl} \hat{p}_l \\ [\hat{L}_i, \hat{L}_k] &= i\hbar \varepsilon_{ikl} \hat{L}_l \end{aligned}$$

← Verschiedene Komponenten des Drehimpulses sind nicht vertauschbar! ($\Rightarrow$ nicht gleichzeitig messbar)

$$\begin{aligned} [\hat{L}^2, \hat{L}_z] &= [\hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2, \hat{L}_z] \\ &= \hat{L}_x^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y^2 \\ &= \hat{L}_x (\hat{L}_x \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_x) - (\hat{L}_z \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_z) \hat{L}_x + \hat{L}_y (\hat{L}_y \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}_y) \\ &\quad - (\hat{L}_z \hat{L}_y - \hat{L}_y \hat{L}_z) \hat{L}_y \\ &= \hat{L}_x (-i\hbar \hat{L}_y) - i\hbar \hat{L}_y \hat{L}_x + \hat{L}_y i\hbar \hat{L}_x + i\hbar \hat{L}_x \hat{L}_y \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] - [\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0$$

$\hat{L}^2$ und eine Drehimp.-Komponente sind gleichzeitig bestimmbar,

d.h. besitzen gemeinsames Eigenfkt.-System: $\hat{L}_z^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$
 $\hat{L}^2 Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$

Man nennt Operatoren, deren Komp. untereinander nicht vertauschen, deren Betrag jedoch mit den Komponenten vertauscht, Drehimpuls-artige Operatoren.

Kugelkoordinaten:

$$dx = \sin \Theta \cos \varphi \, dr + r \cos \Theta \cos \varphi \, d\Theta - r \sin \Theta \sin \varphi \, d\varphi$$

$$dy = \sin \Theta \sin \varphi \, dr + r \cos \Theta \sin \varphi \, d\Theta + r \sin \Theta \cos \varphi \, d\varphi$$

$$dz = \cos \Theta \, dr - r \sin \Theta \, d\Theta$$

$$dr = \sin \Theta \cos \varphi \, dx + \sin \Theta \sin \varphi \, dy + \cos \Theta \, dz$$

$$d\Theta = \frac{1}{r} (\cos \Theta \cos \varphi \, dx + \cos \Theta \sin \varphi \, dy - \sin \Theta \, dz)$$

$$d\varphi = \frac{1}{r \sin \Theta} (-\sin \varphi \, dx + \cos \varphi \, dy)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \sin \Theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \Theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \Theta} - \frac{\sin \varphi}{r \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \sin \Theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \Theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{\cos \varphi}{r \sin \Theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \Theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \Theta}{r} \frac{\partial}{\partial \Theta}$$

$$\hat{L}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(r \sin \Theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} - r \sin \Theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{\hbar}{i} (\cos \varphi + \sin \varphi) \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

EF von $\hat{L}_z$:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{\lambda m} = \hbar m Y_{\lambda m} \quad \leadsto \quad Y_{\lambda m}(\Theta, \varphi) = e^{im\varphi} P_{\lambda m}(\Theta)$$

Wegen $Y_{\lambda m}(\Theta, \varphi) \stackrel{!}{=} Y_{\lambda m}(\Theta, \varphi \pm 2\pi)$ (Eindeutigkeit) folgt

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \leadsto \quad \hat{L}_z \text{ hat Eigenwerte } (0, \pm 1, \pm 2, \dots) \cdot \hbar$$

Weiter:

$$\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 \geq 0$$

$$\leadsto \lambda^2 - m^2 \geq 0, \quad \lambda^2 \geq m^2$$

Definiere neue Operatoren:

$$\hat{L}_- := \hat{L}_x - i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_+ := \hat{L}_x + i\hat{L}_y \quad \leadsto \quad \hat{L}_+ = \hat{L}_-^\dagger$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_\pm] = i\hbar \hat{L}_y \pm \hbar \hat{L}_x = \pm \hbar \hat{L}_\pm$$

$$\hat{L}_\pm \hat{L}_\mp = \hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 \pm \hbar \hat{L}_z$$

$$\leadsto \hat{L}_z (\hat{L}_\pm Y_{\lambda m}) = \hat{L}_z (\hat{L}_z \pm \hbar) Y_{\lambda m} = \hbar (m \pm 1) (\hat{L}_\pm Y_{\lambda m})$$

$$\leadsto \underline{\hat{L}_\pm Y_{\lambda m} \propto Y_{\lambda (m \pm 1)}} \quad \hat{L}_\pm \text{ erhöht / erniedrigt } m \text{ um } 1$$

(bei Anwendung auf $Y_{\lambda m}$)

Wegen $|m| < \lambda$ folgt

$$\hat{L}_+ Y_{\lambda [\lambda]} = 0$$

$[\lambda]$ ist ganzer Teil von λ

$$\hat{L}_- Y_{\lambda (-[\lambda])} = 0$$

$$\text{Weiter: } \hat{L}_- \hat{L}_+ Y_{\lambda [\lambda]} = (\hat{L}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{L}_z) Y_{\lambda [\lambda]} = \hbar^2 (\lambda^2 - [\lambda]^2 - [\lambda]) \underbrace{Y_{\lambda [\lambda]}}_{\neq 0}$$

$$\leadsto \lambda^2 = [\lambda] ([\lambda] + 1) = l(l+1) \quad \Bigg] \stackrel{!}{=} 0$$

$$\underline{l = [\lambda] = 0, 1, 2, \dots}$$

$$\text{Also: } \boxed{\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)} \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar m Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad m = -l, \dots, +l \quad (\text{2l+1 Werte})$$

$$\boxed{Y_{lm}(\theta, \varphi) = e^{im\varphi} Y_{lm}(\theta)}$$

Ohne Rechnung:

$$\hat{L}^2 = \frac{\hbar^2}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\hbar^2}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left(\frac{\hbar^2}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\hbar^2 m^2}{\sin^2 \theta} \right) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$P_{lm}(\theta) = (-1)^m i^l \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) \quad \text{für } m \geq 0$$

$$P_{l,-l}(\theta) = (-1)^l P_{ll}(\theta) \quad \uparrow \text{Legendre-Polyn.}$$

$$\int \sin \theta d\theta d\varphi Y_{lm}^* Y_{ln}(\theta, \varphi) = \delta_{lm} \delta_{ln} \quad \text{Normierung}$$

Explicit: $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$$Y_{1,1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{-i\varphi}; \quad Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\varphi}$$

6.5. Dreidimensionaler harmonischer Oszillator

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 \vec{r}^2 \stackrel{\textcircled{A}}{=} \left(\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \right) + \left(\frac{\hat{p}_y^2}{2m} + \dots \right) + \left(\frac{\hat{p}_z^2}{2m} + \dots \right)$$

$$\stackrel{\textcircled{B}}{=} \frac{\hat{p}_r^2}{2m} + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \frac{m}{2} \omega^2 r^2$$

①. $\psi(\vec{r}) = \psi_{v_x}(x) \psi_{v_y}(y) \psi_{v_z}(z)$

$$E = E_x + E_y + E_z = \hbar\omega \left(v_x + v_y + v_z + \frac{3}{2} \right)$$

②. $\rho \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} r, \quad \varepsilon \equiv \frac{E}{\hbar\omega}; \quad \psi(\vec{r}) = \frac{1}{\rho} u(\rho) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

SGL $\left(-\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \rho^2 \right) u(\rho) = 2\varepsilon u(\rho); \quad \rho \rightarrow 0: u \sim \rho^{l+1}$

Ansatz $u(\rho) = Q(\rho) e^{-\rho^2/2}, \quad Q(\rho) = \sum_{v=0}^{\infty} c_v \rho^v$

$$u'' = (Q'' - 2\rho Q' - Q \frac{d}{d\rho} \rho) e^{-\rho^2/2}$$

$$= (Q'' - 2\rho Q' - Q(1-\rho^2)) e^{-\rho^2/2}$$

Einsetzen $-Q'' + 2\rho Q' + \left(1 - \rho^2 + \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \rho^2 - 2\varepsilon\right) Q = 0$

Koeffizienten: $\sum_{v=l+1}^{\infty} [-v(v-1) c_v \rho^{v-2} + 2v c_v \rho^v + (1-2\varepsilon) c_v \rho^v + l(l+1) c_v \rho^{v+2}] = 0$

$\leadsto [(v+2)(v+1) - l(l+1)] c_{v+2} = (2v+1 - 2\varepsilon) c_v$

Reihe muß abbrechen. $2v+1 - 2\varepsilon = 0$ für $v = \underbrace{l+1}_{\text{Start}} + 2n \quad (0 \leq n)$

Dann $c_{l+3+2n} = 0$

$\leadsto 2l+3+4n = 2\varepsilon \leadsto$

$\boxed{\varepsilon = 2n + l + \frac{3}{2}, \quad E = \hbar\omega (2n + l + \frac{3}{2})}$

$n, l = 0, 1, 2, \dots$

ε	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	
$v_x v_y v_z$	000	100 010 001	200 110 101 002	020 011 003
n, l, m	000	01-1 010	100 02-2 021	020 021

7. Wasserstoffatom

7.1. Problemstellung : natürliche Einheiten

Zentralkraftproblem wie Kap 6, mit $U(r) = -\frac{e^2}{r}$, $e^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$

Relativkoordinat $\vec{r} = (r, \theta, \varphi)$ wie oben.

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} u_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad \hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm} = \hbar m Y_{lm}$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right) u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r)$$

Atomare Einheiten: (a.u.)

$$m = 9.108 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$e = -1.519 \cdot 10^{-19} \text{ (Coulomb)}^2 \quad (= e / \sqrt{4\pi\epsilon_0})$$

$$\hbar = 1.054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$a_0 = \hbar^2 / m e^2 = 0.529 \text{ \AA} \quad (\text{Bohr-Radius})$$

$$E_0 = e^2 / a_0 = m e^4 / \hbar^2 = 27.21 \text{ eV} = 4.36 \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad (\text{Hartree})$$

$$v_0 = e^2 / \hbar = \alpha c = c / 137.04 = 2.188 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (\alpha = \text{Feinstrukturkonstante})$$

$$t_0 = a_0 / v_0 = \hbar^3 / m e^4 = 2.42 \cdot 10^{-17} \text{ s}$$

$$\mu_B = e \hbar / 2m = 0.927 \cdot 10^{-23} \text{ A m}^2 \quad (\text{Bohrsches Magneton})$$

Abkürz:

Massen	in Einheiten von m :	$\tilde{M} = M/m$
Ladungen		$\tilde{e} = Q/e$
Längen		$\tilde{r} = r/a_0$

$$\Rightarrow \tilde{m} = \tilde{e} = \tilde{\hbar} = \tilde{a}_0 = \tilde{E}_0 = \tilde{v}_0 = \tilde{t}_0 = \tilde{\mu}_B = 1$$

Wichtige Zahlen: $a_0 = 0.5 \text{ \AA}$, $E_0 = 27 \text{ eV}$, $c = 137 v_0$

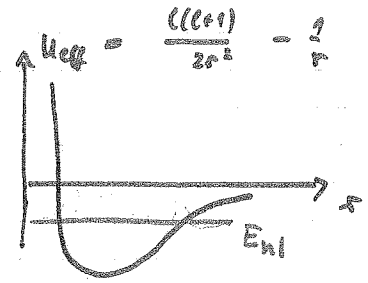
$$(a.u.) \quad \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} \right) u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r)$$

7.2. Lösung der radialen Gleichung durch Reihenansatz

Gebundene Zustände $E_{nl} < 0$

$$r \rightarrow 0: -\frac{d^2 u}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} u = 0 \quad \leadsto u \sim r^{l+1}$$

$$r \rightarrow \infty: -\frac{d^2 u}{dr^2} = 2|E_{nl}| \quad \leadsto u \sim e^{-\sqrt{2|E_{nl}|} r}$$



Ansatz:

$$u_{nl}(r) = e^{-\sqrt{2|E_{nl}|} r} r^{l+1} \sum_{v=0}^{\infty} c_v r^v$$

$$u''_{nl} = \sum_{v=0}^{\infty} \left(-2|E_{nl}| - 2(l+1+v)\sqrt{2|E_{nl}|} \frac{1}{r} + (l+1+v)(l+v) \frac{1}{r^2} \right) \times e^{-\sqrt{2|E_{nl}|} r} c_v r^{l+1+v}$$

Einsetzen:

$$\sum_{v=0}^{\infty} \left((l+1+v)\sqrt{2|E_{nl}|} \frac{1}{r} - \frac{(l+1+v)(l+v)}{2} \frac{1}{r^2} + \frac{l(l+1)}{2} \frac{1}{r^2} - \frac{1}{r} \right) c_v r^{l+1+v} = 0$$

$$\sum_{v=0}^{\infty} r^{l+v} \left(\left[(l+1+v)\sqrt{2|E_{nl}|} - 1 \right] c_v - \frac{1}{2} \left[\underbrace{(l+2+v)(l+1+v) - l(l+1)}_{(2l+2+v)(v+1)} \right] c_{v+1} \right) = 0$$

Jeder Summand muß 0 sein.

$$\leadsto c_{v+1} = c_v \cdot 2 \frac{\sqrt{2|E_{nl}|} (l+1+v) - 1}{(2l+2+v)(v+1)}$$

Für $v \rightarrow \infty$ heißt das $c_{v+1} \approx c_v \frac{2\sqrt{2|E_{nl}|}}{v}$

Normierung:

$$\sum_v \frac{(2\sqrt{2|E_{nl}|} r)^v}{v!} = e^{2\sqrt{2|E_{nl}|} r}$$

$\leadsto u_{nl} \sim e^{\sqrt{2|E_{nl}|} r}$ nicht normierbar!

$\leadsto$ Normierbarkeit erfordert Abbrechen der Potenzreihe!

... ..

Abrechnen heißt: $\sqrt{2|E_n|} (l+1+p) \stackrel{!}{=} 1$

$$\leadsto E_n = -\frac{1}{2(p+l+1)^2} = -\frac{1}{2n^2} \quad \left(\propto \frac{E^2}{a_0} \right)$$

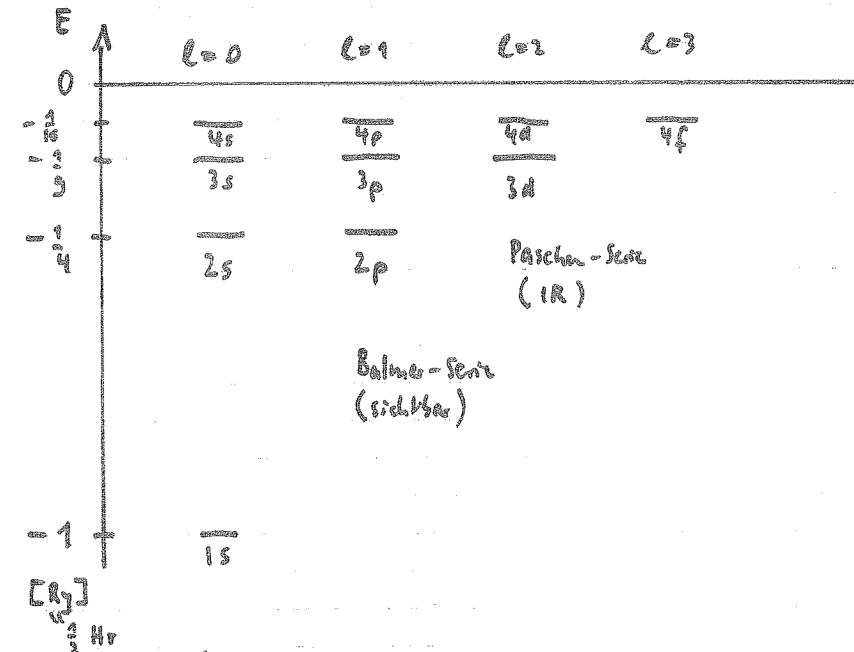
Diese Gleichung definiert die Hauptquantenzahl n .

$$\begin{aligned} &\uparrow 27.2 \text{ eV (Hartree)} \\ &= 2 \times 13.6 \text{ eV (Rydberg)} \end{aligned}$$

Die $\sum c_k r^k$ - Terme aus der radialen Gleichung ergeben die Laguerre-Polynome; radiale WF ist $R_{nl}(r) = \frac{1}{r} u_{nl}(r)$.

Energiespektrum:

$$(n = 1, 2, 3, \dots; \quad l = 0, \dots, n-1; \quad m = -l, \dots, l)$$



$$E = -\frac{Rydberg}{n^2} = -\frac{Hartree}{2n^2} = -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

Übergänge: Lyman-Serie (UV bis sichtbar)
 $\Delta E = \frac{1}{2} - \frac{1}{2n^2}$

m -Entartung: E unabh. von m $\leadsto$ $l=0$ nicht entartet
 $l=1$ dreifach entartet
 $l=2$ fünfmal entartet
 $\vdots$

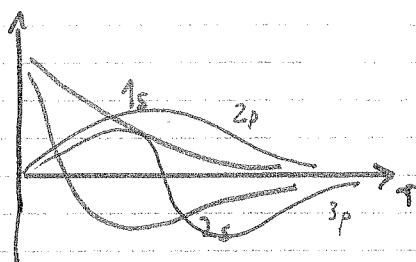
l -Entartung: E nur von $p+l+1 \equiv n$ abh. $\leadsto$ zu jedem n gehören n l -Werte
 (speziell für $1/r$ -Pot.) $\leadsto$ totale Entartung ist $\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2$

Zusätzliche Erhaltungsgröße (Runge-Lenz):

$$\hat{N} = \frac{1}{2} (\hat{r} \times \hat{L} - \hat{L} \times \hat{r}) = \frac{E^2 \vec{r}}{2} ; [\hat{N}, H] = 0$$

Wellenfkt:

$$R_{nl}(r) = \frac{u_{nl}(r)}{r}$$



1s - Wellenfkt:

$$u_{1s}(r) = e^{-r} \cdot C_0$$

Normierung: $\int d^3r \left| \frac{u_{1s}}{r} \right|^2 \stackrel{!}{=} 1 = 4\pi C_0^2 \underbrace{\int dr r^2 e^{-2r}}_{\frac{1}{4}}$

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{-r}$$

$$\langle r \rangle_{1s} = \int d^3r \psi_{1s}^* r \psi_{1s} = 4 \int dr r^3 e^{-2r} = \frac{3}{2} (a_0)$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{1s} = 1 = -\langle U \rangle_{1s}$$

$$\langle T \rangle_{1s} = E - \langle U \rangle_{1s} = \frac{1}{2} = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle_{1s}$$

$$\langle v^2 \rangle_{1s} = 1 \quad (\cdot v_0^2)$$

Kernladungszahl

Z

$$\sqrt{2|E_{n1}|} (l+1+p) = Z$$

$$E_{nc} = \frac{Z^2}{2n^2}$$

$$\langle v^2 \rangle_{1s}^{1/2} = Z \quad \text{für } Z = 137:$$

$$\langle v^2 \rangle^{1/2} = c$$

→ n. rel. RM nicht gültig für
große Z

7.3. Optische Übergänge und Auswahlregeln

Atom $\longleftrightarrow$ El. mag. Feld

Zustand $|n l m\rangle$ ^{Ket, siehe Kap 8}, z.B.

$|2 1 0\rangle \rightarrow |1 0 0\rangle$ mit Emission eines Photons

Sankt Theorie erfordert Quantisierung des el. mag. Feldes $\rightarrow$ Theo E
(nötig für spontane & induzierte Emission)

"Halb-q.m." Theorie behandelt Feld klassisch.

Speziell homogenes el. Feld (für sichtbares Licht $\lambda \approx 500 \text{ nm}$
ist $\lambda \gg a_0 \rightarrow$ "fast" homogen)

$\rightarrow$ Feldbeitrag zum Hamilkn.-Op:

$$H_1 = e \vec{E} \cdot \vec{r} \quad (\text{Dipol feld}) \quad \left(\text{and } e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx 1 + i\vec{k} \cdot \vec{r} + \dots \right)$$

$\uparrow$
 $\delta f_i \propto$

Wir werden später sehen, daß Übergangswahrsch. gegeben sind durch
Matrixelemente

$$\left| \int d^3r \psi_{\text{final}}^*(\vec{r}) H_1 \psi_{\text{initial}}(\vec{r}) \right|^2$$

Hier sind also Dipolmatrixelemente relevant:

$$\left| \int d^3r \psi_f^* \vec{r} \psi_i \right|^2$$

Aus den Eigenschaften der Kugelflächenfkt. Y_{lm} folgt, daß es
nur von Null verschiedene Beiträge gibt, wenn sich ψ_f und ψ_i
unterscheiden durch

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

Dipol-

Auswahlregeln.

8. Quantentheorie im Hilbert-Raum

8.1. Hilbert-Raum (linearer euklidischer Raum)

quantenmech. Zustand $\psi(x)$ mit $\int dx |\psi(x)|^2 < \infty$

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int dx \phi^*(x) \psi(x)$$

$\mathcal{H} \dots$ komplexer linearer Vektorraum

- $|x\rangle, |y\rangle \in \mathcal{H}, \quad \alpha|x\rangle + \beta|y\rangle \in \mathcal{H} \quad (\alpha, \beta \in \mathbb{C})$

- $\mathcal{H}$ ist Raum mit Skalarprodukt $\langle x | y \rangle$

$$\langle x | x \rangle \geq 0; \quad \langle x | x \rangle = 0 \iff |x\rangle = 0$$

$$\langle x | (|y\rangle + |z\rangle) \rangle = \langle x | y \rangle + \langle x | z \rangle$$

$$\langle x | \alpha y \rangle = \alpha \langle x | y \rangle$$

$$\langle x | y \rangle = \langle y | x \rangle^*$$

- $\mathcal{H}$ ist normierter Raum

$$\|x\| = \sqrt{\langle x | x \rangle}$$

$$|x\rangle, |y\rangle \text{ orthogonal} \iff \langle x | y \rangle = 0$$

$$\text{Orthonomalsystem } \{|x_i\rangle\} : \langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij}$$

- Pythagoreischer Theorem

$$\|x\|^2 = \sum_{i=1}^n |\langle x | x_i \rangle|^2 + \underbrace{\left\| |x\rangle - \sum_{i=1}^n |x_i\rangle \langle x_i | x \rangle \right\|^2}_{=0 \text{ falls } \{|x_i\rangle\} \text{ vollständig}}$$

Beweis:

$$|x\rangle = \underbrace{\sum_{i=1}^n |x_i\rangle \langle x_i | x \rangle}_{|y\rangle} + \underbrace{\left(|x\rangle - \sum_{i=1}^n |x_i\rangle \langle x_i | x \rangle \right)}_{|z\rangle}$$

$$\langle x | x \rangle = \langle y | y \rangle + \langle z | z \rangle \quad (\text{wobei } \langle y | z \rangle = 0)$$

$$\langle y | y \rangle = \sum_{ij} \langle x_i | x \rangle^* \underbrace{\langle x_i | x_j \rangle}_{\delta_{ij}} \langle x_j | x \rangle = \sum_i |\langle x_i | x \rangle|^2$$

- Folge 1: Besselsche Ungleichung

$$\|x\|^2 \geq \sum_i |\langle x | x_i \rangle|^2 \quad (= \text{falls } \{ |x_i\rangle \} \text{ vollständig})$$

- Folge 2: Schwarzsche Ungleichung

$$|\langle x | y \rangle| \leq \|x\| \|y\|$$

Beweis: Bemerke mit $|x_1\rangle = |y\rangle / \|y\|$

$$\Rightarrow \|x\|^2 \geq |\langle x | y \rangle / \|y\||^2 = |\langle x | y \rangle|^2 / \|y\|^2 //$$

- Folge 3: Dreiecksungleichung

$$\|x+y\|^2 \leq (\|x\| + \|y\|)^2$$

Beweis: $\|x+y\|^2 = \langle x|x \rangle + \underbrace{\langle x|y \rangle + \langle y|x \rangle}_{2 \operatorname{Re} \langle x|y \rangle} + \langle y|y \rangle$

$$\leq \langle x|x \rangle + 2 |\langle x,y \rangle| + \langle y|y \rangle$$

$$\leq \|x\|^2 + 2 \|x\| \|y\| + \|y\|^2 //$$

- $\mathcal{H}$ ist vollständiger Raum

$$\lim_{n,m \rightarrow \infty} \|x_n - x_m\| = 0$$

Cauchy-Folge

mit $\lim_{n \rightarrow \infty} |x_n\rangle \in \mathcal{H}$

- Orthonormalsystem $\{|x_i\rangle\}$ ist vollständig, wenn für jeden $|x\rangle \in \mathcal{H}$ gilt

$$|x\rangle = \sum_i |x_i\rangle \langle x_i | x \rangle \quad \text{bzw.} \quad \sum_i |x_i\rangle \langle x_i| = 1$$

- Lineare Operatoren

$$\hat{A} (\alpha |x\rangle + \beta |y\rangle) = \alpha \hat{A} |x\rangle + \beta \hat{A} |y\rangle$$

$$\langle x | \hat{A} y \rangle = \langle \hat{A}^\dagger x | y \rangle \quad \text{Hermitesche adjungierter Op.}$$

$$\hat{A} |a\rangle = |a\rangle \cdot a = a |a\rangle \quad \text{Eigenwert \& Eigenvektor}$$

$$\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = 1 \quad \text{Unitärer Operator}$$

$$\langle \hat{U} x | \hat{U} y \rangle = \langle x | \hat{U}^\dagger \hat{U} y \rangle = \langle x | y \rangle$$

• Dualer Raum

Bisher: $| \rangle$ Vektoren aus $\mathcal{H}$.

$\langle |$ nur über Skalarprodukt definiert: $\langle x|y \rangle$ ^{bra} ^{ket}

Man kann die $\langle |$ als Vektoren eines dualen Raums auffassen.

Jedem $|x\rangle$ ist ein $\langle x|$ zugeordnet.

[In einer Basisdarstellung können die kets als Spaltenvektoren und die bras als Zeilenvektoren aufgefasst werden, $|x\rangle = \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$, $\langle x| = (x_1^*, \dots, x_n^*)$.]

Aus den Rechenregeln für das Skalarprodukt folgt: $|ax\rangle = a|x\rangle$
 $\langle ax| = \langle x|a^*$.

• Matrixdarstellung eines ^{lin.} Operators

$\hat{A}$ ist definiert durch Wirkung auf Vektor.

Mit vollständiger Basis $\{|x_i\rangle\}$:

$$\begin{aligned} \hat{A}|x\rangle &= \sum_{ii'} |x_i\rangle \underbrace{\langle x_i|\hat{A}|x_{i'}\rangle}_{\substack{|x_i\rangle\langle x_{i'}| = P_i \text{ Projektor auf } |x_i\rangle}} \langle x_{i'}|x\rangle \\ &= \sum_{ii'} |x_i\rangle A_{ii'} \langle x_{i'}|x\rangle \end{aligned}$$

$$\leadsto \boxed{\hat{A} = \sum_{ii'} |x_i\rangle A_{ii'} \langle x_{i'}| \quad ; \quad A_{ii'} = \langle x_i|\hat{A}|x_{i'}\rangle}$$

• Spur eines Operators:

$$\text{Tr } \hat{A} = \sum_i \underbrace{\langle x_i|\hat{A}|x_i\rangle}_{\substack{\uparrow \\ \{|x_i\rangle\} \text{ vollst. Ort. normalbasis}}} = \sum_i A_{ii}$$

[Tr $\hat{A}$ ist invariant unter Basiswechsel.]

8.2. Quantenmechanischer Zustand als normierter Hilbert-Vektor

- QM Zustand $|\psi\rangle$ mit $\langle\psi|\psi\rangle = 1$
- Observable $\hat{A}$ mit $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$
- Messung von $\hat{A}$: Transformation von $|\psi\rangle$ zu $|a\rangle$ mit $\hat{A}|a\rangle = a|a\rangle$
Dabei: $p_a(\psi) = |\langle a|\psi\rangle|^2$ ist Wahrscheinlichkeit, EW a zu messen
- Aus $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$: $\langle a|a'\rangle = \delta_{aa'}$ $\sum_a |a\rangle\langle a| = 1$
- $\hat{A} = 1 \hat{A} 1 = \sum_{a,a'} |a\rangle \underbrace{\langle a| \hat{A} |a'\rangle}_{\delta_{aa'} a} \langle a'| = \sum_a |a\rangle a \langle a|$
Operator diagonalisiert
- $\langle A \rangle_\psi = \sum_a p_a(\psi) a = \sum_a |\langle a|\psi\rangle|^2 a = \sum_a \langle\psi|a\rangle a \langle a|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$

Die Darstellung des QM im Hilbert-Raum ist nicht eindeutig, sondern nur bestimmt bis auf globale (im ganzen Raum konstante) unitäre Transformationen. („Eichinvarianz“)

$$\hat{U} \text{ unitär, } \hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U} \hat{U}^\dagger = 1$$

$$\text{Trafo: } \begin{aligned} |\psi\rangle &\rightarrow \hat{U} |\psi\rangle \\ \hat{A} &\rightarrow \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger \end{aligned} \quad \forall |\psi\rangle, \hat{A}$$

$$\begin{aligned} \hookrightarrow \langle \hat{U}\psi | \hat{U}\psi \rangle &= \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle \\ \langle \hat{U}\psi | \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger | \hat{U}\psi \rangle &= \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \end{aligned}$$

8.3. Zeitablauf ; Bilder

Zustand $|\psi(t)\rangle$ mit $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1 \quad \forall t$

Zeitentwicklungsoperator $\hat{U}$:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t-t') |\psi(t')\rangle$$

Multiplikativ: $\hat{U}(t-t'') = \hat{U}(t-t') \hat{U}(t'-t'')$

$$\begin{aligned} \text{denn: } |\psi(t)\rangle &= \hat{U}(t-t') |\psi(t')\rangle = \hat{U}(t-t') \hat{U}(t'-t'') |\psi(t'')\rangle \\ &= \hat{U}(t-t'') |\psi(t'')\rangle // \end{aligned}$$

↪

$$\hat{U}(-t) = [\hat{U}(t)]^{-1}, \quad \hat{U}(t=0) = 1$$

↪ Die $\hat{U}(t)$ bilden (eiparametrische) Lie-Gruppe.

Die $\hat{U}(t)$ sind unitär.

Von früher:

$$|\psi_E(t)\rangle = e^{-iE(t-t')/\hbar} |\psi_E(t')\rangle$$

Außerdem wissen wir: $e^{i\hat{A}}$ ist unitär, wenn $\hat{A}$ hermitesch ist.

$$(e^{i\hat{A}})^\dagger = e^{-i\hat{A}^\dagger} = e^{-i\hat{A}} = (e^{i\hat{A}})^{-1}$$

Also:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t-t') &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(t-t')\hat{H}\right) \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle &= \hat{H} |\psi\rangle, \quad |\psi\rangle = |\psi(t)\rangle \end{aligned}$$

Schrödinger-

Bild

Alternativ: Trags des gesamten Raumes mit $\hat{U}(-t)$

↪ Hilbert-Vektoren zeitunabh., dafür Operatoren zeitabh.

$$\begin{aligned} \hat{A}(t) &= \hat{U}^\dagger(t-t') \hat{A}(t') \hat{U}(t-t') \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} &= [\hat{H}, \hat{A}], \quad |\psi\rangle \text{ zeitunabh.} \end{aligned}$$

Heisenberg-

Bild

Offensichtlich: $\langle A \rangle(t) = \langle\psi| \hat{U}^\dagger(t) \hat{A} \hat{U}(t) |\psi\rangle$ unabh. vom Bild

Später: Wechselwirkungsbild, siehe Störungstheorie ($H = H_0 + H_1$, Zeitabh. trennen)

8.4. Darstellungen (Koordinatenwahl)

Entwickeln von WF und Op. nach (diskreten) Eigenzuständen (von $\hat{H}$):

$$\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n |n\rangle c_n$$

Koordinaten

$$\hat{A} = \sum_{m,n} |m\rangle \langle m|\hat{A}|n\rangle \langle n| = \sum_{m,n} |m\rangle A_{m,n} \langle n|$$

Matrixel. von $\hat{A}$

„Heisenberg - Darstellung“

Entwickeln nach Ortseigenzuständen:

$$\hat{r} |\vec{r}\rangle = \vec{r} |\vec{r}\rangle, \quad \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

$$= \int d\vec{r}'' \delta(\vec{r} - \vec{r}'') \delta(\vec{r}' - \vec{r}'')$$

$$\int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| = \mathbb{I}$$

$$|\psi\rangle = \int d\vec{r} |\vec{r}\rangle \underbrace{\langle \vec{r} | \psi \rangle}_{\psi(\vec{r})}, \quad \psi(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \psi \rangle$$

$$\psi^*(\vec{r}) = \langle \psi | \vec{r} \rangle$$

$$(\hat{A}\psi)(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \hat{A}\psi \rangle = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \langle \vec{r} | \vec{r}_1 \rangle \langle \vec{r}_1 | \hat{A} | \vec{r}_2 \rangle \langle \vec{r}_2 | \psi \rangle$$

$$= \int d\vec{r}_2 \underbrace{\langle \vec{r} | \hat{A} | \vec{r}_2 \rangle}_{\text{Matrixel. von } \hat{A}} \psi(\vec{r}_2)$$

hier Kern einer Integralop.

„Schrödinger - Darstellung“

z.B. Impulsoperator $\langle \vec{r} | \hat{p} | \vec{r}_1 \rangle = \frac{\hbar}{i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_1) \frac{\partial}{\partial \vec{r}_1}$

$$\begin{aligned} \hat{p} \psi(\vec{r}) &= \int d\vec{r}_2 \langle \vec{r} | \hat{p} | \vec{r}_2 \rangle \psi(\vec{r}_2) \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

8.5. Unschärferelation

2 Observable $\hat{A}, \hat{B}$ mit $\boxed{[\hat{A}, \hat{B}] = i\hat{C}}$

km: $\hat{A}, \hat{B}$ hermitisch $\leadsto \hat{C}$ hermitisch, denn:

$$-i\hat{C}^\dagger = (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})^\dagger = \hat{B}^\dagger\hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger\hat{B}^\dagger = -[\hat{A}, \hat{B}] //$$

Quantenfluktuationen von $\hat{A}$ und $\hat{B}$ in bel. Zustand $|\psi\rangle$:

$$(\Delta A)^2 = \underbrace{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle}_{\text{hermitisch}} = \underbrace{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)_\psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)_\psi \rangle}_u = \langle u|u \rangle$$

$$\Delta B)^2 = \langle (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)^2 \rangle = \langle v|v \rangle$$

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 = \langle u|u \rangle \langle v|v \rangle \underset{\substack{? \\ \text{Schwarsche Ungl.}}}{\geq} |\langle u|v \rangle|^2 \geq \left(\int_{\mathbb{R}} \langle u|v \rangle \right)^2$$

$$= \left(\int_{\mathbb{R}} \langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)_\psi | (\hat{B} - \langle \hat{B} \rangle)_\psi \rangle \right)^2$$

$$= \left(\int_{\mathbb{R}} \left(\langle \hat{A}\hat{B} \rangle - 2 \underbrace{\langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle}_{\int_{\mathbb{R}} () = 0} + \underbrace{\langle \hat{A} \rangle \langle \hat{B} \rangle}_{\int_{\mathbb{R}} () = 0} \right) \right)^2$$

$$= \left(\int_{\mathbb{R}} \langle \hat{A}\hat{B} \rangle \right)^2$$

$$\langle \hat{A}\hat{B} \rangle = \langle \psi | \hat{A}\hat{B} | \psi \rangle = \langle \hat{B}\hat{A} \psi | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{B}\hat{A} \psi \rangle^* = \langle \hat{B}\hat{A} \rangle^*$$

$$\begin{aligned} \int_{\mathbb{R}} \langle \hat{A}\hat{B} \rangle &= \frac{1}{2i} (\langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{A}\hat{B} \rangle^*) = \frac{1}{2i} (\langle \hat{A}\hat{B} \rangle - \langle \hat{B}\hat{A} \rangle) \\ &= \frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle = \frac{1}{2} \langle \hat{C} \rangle \end{aligned}$$

Zusammen:

$$\boxed{\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle \hat{C} \rangle|}$$

8.6. Konstruktion von Eigenzuständen

Hermitescher Operator, $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, $\hat{A} |a\rangle = a |a\rangle$

Betrachte Operatoren mit

$$[\hat{A}, \hat{C}_\pm] = \pm \hat{C}_\pm, \quad \hat{C}_+ = \hat{C}_-^\dagger$$

$$\Rightarrow \hat{A} (\hat{C}_- |a\rangle) = \hat{C}_- (\hat{A} - 1) |a\rangle = (a-1) \hat{C}_- |a\rangle$$

d.h. $\hat{C}_- |a\rangle$ ist Eigenvektor mit EW $(a-1)$.

$$\hat{A} (\hat{C}_+ |a\rangle) = \hat{C}_+ (\hat{A} + 1) |a\rangle = (a+1) \hat{C}_+ |a\rangle$$

$\Rightarrow \hat{C}_+$ Erzeugungsoperator, $\hat{C}_-$ Vernichtungsoperator

Aus einem EV $|a\rangle$ können Familien von EV in EV $a \pm n$ konstruiert werden:

$$|a \pm n\rangle = \frac{\hat{C}_\pm^n |a\rangle}{\langle \hat{C}_\pm^n a | \hat{C}_\pm^n a \rangle^{1/2}} = \frac{\hat{C}_\pm^n |a\rangle}{\langle a | \hat{C}_\mp^n \hat{C}_\pm^n |a\rangle^{1/2}}$$

Wenn EW-Spektrum von $\hat{A}$ nach unten beschränkt ist, dann existiert $|0\rangle$ mit $\hat{C}_- |0\rangle = 0$. $|0\rangle$ ist dann der „Vakuum“-Zustand.

Bem: Falls $[\hat{A}, \hat{C}_\pm] = \pm \underline{c} \hat{C}_\pm$,

dann erzeugt man EV mit EW $|a \pm n \cdot \underline{c}\rangle$.

9. Symmetrien in der QM

9.1. Symmetrietransformationen

Symmetrietransformationen sind in der QM in allgemeinen durch lineare Operatoren darstellbar.

Beispiele diskreter Symmetrien

Raum inversion: $\hat{I} \psi(\vec{r}) = \psi(-\vec{r})$

$$\hat{I} (\alpha \psi_1(\vec{r}) + \beta \psi_2(\vec{r})) = \alpha \psi_1(-\vec{r}) + \beta \psi_2(-\vec{r}) = \alpha \hat{I} \psi_1(\vec{r}) + \beta \hat{I} \psi_2(\vec{r})$$

Spiegelung an der y - z -Ebene:

$$\hat{I}_x \psi(x, y, z) = \psi(-x, y, z)$$

$$\hat{I} = \hat{I}_x \hat{I}_y \hat{I}_z$$

180°-Drehung um y -Achse

$$\hat{D}_y \psi(x, y, z) = \psi(-x, y, -z)$$

Eigenschaften von $\hat{I}$:

$$\hat{I} \hat{I} = 1, \quad \hat{I} = \hat{I}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \int d^3r (\hat{I}^\dagger \phi(\vec{r}))^* \psi(\vec{r}) &= \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \hat{I} \psi(\vec{r}) = \int d^3r \phi^*(\vec{r}) \psi(-\vec{r}) \\ &= \int d^3r \phi^*(-\vec{r}) \psi(\vec{r}) = \int d^3r (\hat{I} \phi(\vec{r}))^* \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\hat{I}^\dagger = \hat{I} = \hat{I}^{-1}} \quad \hat{I} \text{ ist unitär}$$

Zeit in version:

$$\psi(t) = e^{-i/\hbar t \hat{H}} \psi(0)$$

$$\begin{aligned} \hat{T} \psi(t) &= \tilde{\psi}(t) & \text{Modifikationen: } \langle \vec{p} \rangle &\rightarrow -\langle \vec{p} \rangle \text{ etc.} \\ &= e^{i/\hbar t \hat{H}} \tilde{\psi}(0) = e^{i/\hbar t \hat{H}} \hat{T} \psi(0) \end{aligned}$$

(anschaulich: Zeitumkehrung & Aufst. umkehren!)

$$\text{Aus } \hat{T} e^{-i/\hbar t \hat{H}} = e^{i/\hbar t \hat{H}} \hat{T}$$

$$\text{folgt } \underline{-\hat{T} i \hat{H} = i \hat{H} \hat{T}}$$

$$\text{Falls } \hat{T} \text{ linear: } -\hat{T} \hat{H} \stackrel{?}{=} \hat{H} \hat{T}$$

$$\leadsto \hat{H} \hat{T} \psi_E = -\hat{T} \hat{H} \psi_E = -E \hat{T} \psi_E$$

D.h. wenn $\hat{T}$ linear wäre, dann würde bei Zeitumkehr auch

$$E \rightarrow -E \text{ folgen.}$$

Wir verstehen also Zeitumkehr als $t \rightarrow -t$, $\vec{p} \rightarrow -\vec{p}$, $E \rightarrow E$

$$\leadsto \begin{aligned} \hat{T} \hat{H} &= \hat{H} \hat{T} & \hat{T} \text{ ist antilinearer Operator} \\ -\hat{T} i &= i \hat{T} \end{aligned}$$

$$\leadsto \boxed{\hat{T}(\alpha \psi_1 + \beta \psi_2) = \alpha^* \hat{T} \psi_1 + \beta^* \hat{T} \psi_2} \quad \text{antilinear}$$

Weiter: $\hat{T}$ kann geschrieben werden als

$$\boxed{\hat{T} = \hat{U} \hat{K}, \quad \hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}} \quad \text{antilinear}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \hat{K}: \quad \hat{K} \psi(\vec{r}) &= \psi^*(\vec{r}), \quad \hat{K} |\psi\rangle = \langle \psi| \\ \hat{K} \hat{A} \hat{K} &= \hat{A}^\dagger & \hat{K}: \text{Kramers-Operator} \end{aligned}$$

Beispiele kontinuierlicher Symmetrien:

$$\begin{aligned} \text{Translation um } \vec{a}: \quad \hat{V}_{\vec{a}} \psi(\vec{r}) &= \psi(\vec{r} + \vec{a}) = \sum_{\vec{n}} \frac{1}{n!} \left(\vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right)^n \psi(\vec{r}) \\ &= e^{\vec{a} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}}} \psi(\vec{r}) = e^{i/\hbar \vec{a} \cdot \vec{p}} \psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

$$\underline{\hat{V}_{\vec{a}} = e^{i/\hbar \vec{a} \cdot \vec{p}}}$$

$$\hat{V}_{\vec{a}}^\dagger = \hat{V}_{\vec{a}}^{-1} = \hat{V}_{-\vec{a}} \text{ unitär}$$

9.2. Symmetriegruppe eines Quantensystems

Symmetrieoperator $\hat{S}$

Hamilton-Op invariant unter $\hat{S}$: $\hat{S}\hat{H}\psi = \hat{H}\hat{S}\psi$, $[\hat{H}, \hat{S}] = 0$

Eigenschaften: $[\hat{H}, \mathbb{1}] = 0$

$$\hat{H}\hat{S} = \hat{S}\hat{H} \iff [\hat{H}, \hat{S}^{-1}] = 0$$

$$[\hat{H}, \hat{S}_1] = 0, [\hat{H}, \hat{S}_2] = 0 \rightarrow \hat{H}\hat{S}_1\hat{S}_2 = \hat{S}_1\hat{H}\hat{S}_2 = \hat{S}_1\hat{S}_2\hat{H} \\ \iff [\hat{H}, \hat{S}_1\hat{S}_2] = 0$$

$\leadsto$ Menge $\{\hat{S}_i\}$ der Symmetrietransf. bilden eine Gruppe.

WIGNER - Theorem:

Symmetrien müssen in der QM durch unitäre oder antiunitäre Operatoren beschrieben werden.

$$\hat{U} = e^{i\hat{A}}, \quad \hat{U}\hat{K}$$

9.3. Irreduzible Darstellungen und Entartungsgrad

Sei $\hat{H} |n, i\rangle = E_n |n, i\rangle$.

i numeriert lin. unabh. Zustände zur Energie E_n ; $i = 1, \dots, M$ (M -fache Entartung)

Sei $\{\hat{S}_p\}$ die Symmetriegruppe von $\hat{H}$,

$$[\hat{H}, \hat{S}_p] = 0 \quad \forall p$$

$$\leadsto \hat{H} \hat{S}_p |n, i\rangle = \hat{S}_p \hat{H} |n, i\rangle = E_n \hat{S}_p |n, i\rangle$$

$$\leadsto \hat{S}_p |n, i\rangle = E_n \sum_{j=1}^M |n, j\rangle s_{ji}^{(p)} \quad \text{zu jedem } \hat{S}_p \text{ gehört } M \times M\text{-Matrix } s_{ji}^{(p)}$$

$$s_{ji}^{(p)} = \langle n, j | \hat{S}_p | n, i \rangle$$

$$\hat{S}_p \hat{S}_q = \hat{S}_r$$

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^M |n, j\rangle s_{ji}^{(p)} &= \hat{S}_r |n, i\rangle = \hat{S}_p \hat{S}_q |n, i\rangle = \hat{S}_p \sum_{k=1}^M |n, k\rangle s_{ki}^{(q)} \\ &= \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^M |n, j\rangle s_{jk}^{(p)} s_{ki}^{(q)} \end{aligned}$$

$$\leadsto s_{ji}^{(p)} = \sum_{k=1}^M s_{jk}^{(p)} s_{ki}^{(q)} \quad \text{für } \hat{S}_r = \hat{S}_p \hat{S}_q$$

Matrizen $\{s_{ji}^{(p)}\}$ bilden M -dimensionale Darstellung der Gruppe $\{\hat{S}_p\}$ im von den $|n, i\rangle$ aufgespannten Darstellungsraum. ↓ 26.

Sei eine M -dimensionale Darstellung der Gruppe $\{\hat{S}_p\}$ durch komplexe Matrizen

$\{\underline{S}^{(p)}\}$ gegeben, und sei $\underline{U}$ eine unitäre Matrix ($\underline{U}^{-1} = \underline{U}^\dagger$)

Betrachte Transformation: $\tilde{|n, i\rangle} = \sum_{k=1}^M |n, k\rangle U_{ki}$, $\tilde{\underline{S}}^{(p)} = \underline{U}^\dagger \underline{S}^{(p)} \underline{U}$

Offensichtlich bilden die $\{\tilde{\underline{S}}^{(p)}\}$ wieder eine M -dimensionale Darstellung von $\{\hat{S}_p\}$, die unitär äquivalent ist zu $\{\underline{S}^{(p)}\}$.

Spuren der Darstellungsmatrix heißen Charakter der Darstellung, sie sind invariant unter unitärer Trafo.

$$\sum_{i=1}^M \tilde{s}_{ii} = \sum_{ijk} U_{ij}^\dagger s_{jk} U_{ki} = \sum_{jk} s_{jk} \underbrace{\sum_i U_{ij}^\dagger U_{ki}}_{\delta_{jk}} = \sum_j s_{jj}$$

Die Symmetriegruppe unterteilt Raum in invariante Unterräume z.B.:
Eigenvektoren zu einem EW spannen Γ ^{unter $\hat{S}_p$} invariante Unterräume auf.
Diese Unterräume müssen nicht notwendig die kleinstmöglichen (vgl. Dimension) sein.

Minimale invariante Unterräume definieren irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe.

Ein Eigenzustand, der zu einer M -dimensionalen irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe von $\hat{H}$ gehört, gehört auch zu einem m -fach entarteten Energieeigenwert.

Symmetriegruppe bestimmt Energieentartung!

9.4. Diskrete Translationsymmetrie und Bloch-Theorem

Bewegung eines Teilchen im periodischen Potential (e^- im Kristall):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + U(\vec{r}) \quad ; \quad U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{R})$$

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 n_i \vec{a}_i \quad n_i \in \mathbb{Z}$$



Translationsoperator

$$\hat{V}_{\vec{R}} = e^{i/\hbar \vec{R} \cdot \hat{\vec{p}}} \quad \text{für jeden Gittervektor } \vec{R}$$

$$\hat{V}_{\vec{R}_1} \hat{V}_{\vec{R}_2} = e^{i/\hbar (\vec{R}_1 + \vec{R}_2) \cdot \hat{\vec{p}}} \quad , \quad [\hat{V}_{\vec{R}_1}, \hat{V}_{\vec{R}_2}] = 0$$

$\Rightarrow \{\hat{V}_{\vec{R}}\}$ bilden Abelsche (kommutative) Gruppe.

Solche Gruppen besitzen 1d-Darstellungen, d.h. jedem $\hat{V}_{\vec{R}}$ wird 1×1 -Matrix $\equiv \text{Zahl} \in \mathbb{C}$ zugeordnet.

$$\hat{V}_{\vec{R}} |\vec{k}\rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} |\vec{k}\rangle \quad \left(\text{EW von } \hat{\vec{p}} \text{ ist } \hbar \vec{k} ; |\vec{k}\rangle \text{ ist } |\text{mpf}\rangle \text{ von oben} \right)$$

$$\langle \vec{k} | \hat{V}_{\vec{R}} | \vec{k} \rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

$$\boxed{\psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}} \quad \left(\text{wegen } \psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \langle \vec{r} | \hat{V}_{\vec{R}} | \vec{k} \rangle \right)$$

Bloch-Theorem

Seien $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ zwei Darstellungen.

Wann gilt $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} \quad \forall \text{ Gittervektoren } \vec{R}$? (Dann wären Darstellungen äquivalent.)

$$\Rightarrow \vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n, \quad n \in \mathbb{Z}$$

Alle Lösungen $\vec{G}$ der Gleichung $\vec{R} \cdot \vec{G} = 2\pi n$ bilden wieder ein Gitter!

$$\Rightarrow \vec{G} = \sum_{i=1}^3 m_i \vec{b}_i, \quad m_i \in \mathbb{Z}, \quad \vec{b}_i \cdot \vec{a}_k = \delta_{ik} \cdot 2\pi$$

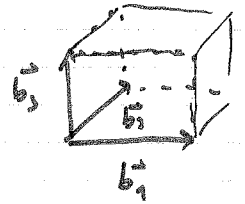
Die Vektoren $\vec{b}_i$ stehen jeweils senkrecht auf den $\vec{a}_k$ und bilden reziprokes Gitter.

Damit lautet Äquivalenzbedingung für $\vec{k}$ und $\vec{k}'$:

$$\underline{\vec{k} - \vec{k}' = \vec{G}} \quad (\text{Bragg-Bedingung})$$

Also sind $\vec{k}$ und $\vec{k}'$, die sich nur um $\vec{G} = \sum_i m_i \vec{b}_i$ unterscheiden, physikalisch äquivalent.

→ $\vec{k}$ ist Quasimpuls (kein Impuls)



(1. Brillouin-Zone)

Stationäre Elektronenzustände in einem Festkörper sind Überlagerungen von $\vec{k}$ -Vektoren, die sich um Bragg-Vektoren unterscheiden.

(Anmerkung: Für ein $\vec{k}$ können verschiedene Energien existieren → Energiebänder)

9.5. Kugelsymmetrie und Drehimpulszustände

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + U(\vec{r})$$

• Drehung um Winkel $\vec{\varphi}$ ($\vec{\varphi}$ -Richtung ist Achse):

$$\psi(\vec{D}_{\vec{\varphi}} \vec{r}) = \hat{D}_{\vec{\varphi}} \psi(\vec{r}) = e^{i/\hbar \vec{\varphi} \cdot \hat{\vec{L}}} \psi(\vec{r})$$

$\uparrow$ Drehmatrix $\uparrow$ Drehoperator $\uparrow$ Entwickeln

Kugelsymmetrie: $\underline{[\hat{H}, \hat{D}_{\vec{\varphi}}] = 0} \quad \forall \vec{\varphi}$

Gruppe $\{\hat{D}_{\vec{\varphi}}\}$ ist 3parametrische Lie-Gruppe (stetig nach Param. diff.bar), nämlich die Gruppe der orthogonalen Trafo mit

$\det || = +1$. Dies sind die speziellen orthogonalen Trafo;

Gruppe ist $SO(3)$.

Multiplikationseigenschaften:

$$\hat{D}_{\vec{\varphi}_1} \hat{D}_{\vec{\varphi}_2} = \hat{D}_{\vec{\varphi}_3} \quad (\text{z.B. ausdrückbar durch Eulersche Winkel})$$

Infinitesimale Drehungen:

$$\hat{D}_{d\vec{\varphi}} = e^{i/2 d\vec{\varphi} \cdot \vec{e}} = 1 + i/2 d\vec{\varphi} \cdot \vec{e}$$

↑ Infinitesimaler Erzeuger der Drehgruppe

$SO(3)$ hat drei (infinitesimale) Erzeuger $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$.

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \text{ eine } \hat{L}_k$$

Wir wissen:

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle$$

$$\hat{L}_y |l, m\rangle = \frac{1}{2i} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-) |l, m\rangle = \frac{1}{2i} (|l, m+1\rangle c_{lm}^{(+)} - |l, m-1\rangle c_{lm}^{(-)})$$

$$\hat{L}_x |l, m\rangle = \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) |l, m\rangle = \frac{1}{2} (|l, m+1\rangle c_{lm}^{(+)} + |l, m-1\rangle c_{lm}^{(-)})$$

Alle Drehungen, d.h. Überlagerungen von $\hat{L}_i$, erzeugen Überlagerungen von $|l, -l\rangle, \dots, |l, +l\rangle$.

$$\hat{D}_{\vec{\varphi}} |l, m\rangle = \sum_{m'=-l}^l |l, m'\rangle d_{m'm}^{(l)}(\varphi)$$

↑ $(2l+1)$ -dimensionale irreduzible Darstellung der $SO(3)$

→ Alle Zustände besitzen $(2l+1)$ -fache Energieentartung.

10. Spin und Addition von Drehimpulsen

10.1. SU(2)

Spin $\equiv$ innerer Drehimpuls, kein klassisches Analogon

Drehimpuls algebra

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_k] = i \hbar \epsilon_{ikl} \hat{S}_l$$

ist auch mit halbzahligen m realisierbar.

(EW-Spektrum von $\hat{S}_z$ beschränkt auf $\pm S$, Differenz $2S$ muß ganzzahlig sein $\leadsto S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. $S^2 = S(S+1)$)

Im folgenden Spin $\frac{1}{2}$:

$$m = \pm \frac{1}{2} \leadsto | \uparrow \rangle, | \downarrow \rangle, \quad \langle \uparrow | \uparrow \rangle = \langle \downarrow | \downarrow \rangle = 1, \quad \langle \uparrow | \downarrow \rangle = 0$$

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} (| \downarrow \rangle \langle \uparrow | + | \uparrow \rangle \langle \downarrow |)$$

$$\hat{S}_y = i \frac{\hbar}{2} (| \downarrow \rangle \langle \uparrow | - | \uparrow \rangle \langle \downarrow |)$$

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} (| \uparrow \rangle \langle \uparrow | - | \downarrow \rangle \langle \downarrow |)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}^2 &= \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{4} \cdot 1 \cdot 3 = \frac{3}{4} \hbar^2 \end{aligned}$$

$$\hat{S}_z | \uparrow \rangle = \pm \frac{\hbar}{2} | \uparrow \rangle$$

$$\langle \uparrow | \hat{S}_x | \uparrow \rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x$$

$$\langle \uparrow | \hat{S}_y | \uparrow \rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y$$

$$\langle \uparrow | \hat{S}_z | \uparrow \rangle = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

σ_i — Pauli —
Spinmatrizen

$$\sigma_i \sigma_j = i \epsilon_{ijk} \sigma_k$$

Drehoperator im Spinraum: (analog zu $\hat{D}_\varphi = e^{i/\hbar \varphi \cdot \hat{L}}$)

$$\hat{D}_\varphi = e^{i/\hbar \varphi \cdot \hat{S}}$$

$$\hat{D}_{2\pi, \hat{e}_z} = e^{i/\hbar 2\pi \hat{S}_z}, \quad \hat{D}_{2\pi, \hat{e}_z} | \uparrow \rangle = | \uparrow \rangle e^{i/\hbar 2\pi (\pm \frac{\hbar}{2})} = \ominus | \uparrow \rangle$$

↑
Drehung um 2π gibt (-1)

Die $\hat{S}_i$ können folglich nicht die Erzeugenden von $SO(3)$ sein!

Untersuchen des Drehoperators $\hat{D}_\varphi = e^{i/\varphi \vec{\varphi} \cdot \vec{S}}$:

$$\left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \left| \vec{\varphi} \cdot \vec{S} \right| \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\rangle = \vec{\varphi} \cdot \vec{\sigma} \frac{\hbar}{2} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \varphi_x & \varphi_x - i\varphi_y \\ \varphi_x + i\varphi_y & -\varphi_x \end{pmatrix}$$

$$(\vec{\varphi} \cdot \vec{\sigma})^2 = \begin{pmatrix} \varphi_x & \varphi_x - i\varphi_y \\ \varphi_x + i\varphi_y & -\varphi_x \end{pmatrix}^2 = \varphi^2 \quad (\text{hermitisch})$$

$$\frac{\hbar}{2} e^{i/\varphi \vec{\varphi} \cdot \vec{S}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = 1 + \frac{i}{2} \vec{\varphi} \cdot \vec{\sigma} - \frac{1}{2!} \frac{1}{2^2} \varphi^2 - \frac{1}{3!} \frac{1}{2^3} \varphi^2 \vec{\varphi} \cdot \vec{\sigma} + \dots$$

$$= \left(1 - \frac{1}{2!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^2 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^4 - + \dots \right)$$

$$+ \frac{i \vec{\varphi} \cdot \vec{\sigma}}{\varphi} \left(\frac{\varphi}{2} - \frac{1}{3!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^3 + \frac{1}{5!} \left(\frac{\varphi}{2} \right)^5 - + \dots \right)$$

$$= \cos \frac{\varphi}{2} \cdot \mathbb{1} + \frac{i \vec{\varphi} \cdot \vec{\sigma}}{\varphi} \sin \frac{\varphi}{2}$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \varphi/2 + i \frac{\varphi_z}{\varphi} \sin \varphi/2 & \frac{i\varphi_x + \varphi_y}{\varphi} \sin \varphi/2 \\ \frac{i\varphi_x - \varphi_y}{\varphi} \sin \varphi/2 & \cos \varphi/2 - i \frac{\varphi_z}{\varphi} \sin \varphi/2 \end{pmatrix}$$

$$\det | e^{i/2 \vec{\varphi} \cdot \vec{\sigma}} | = +1$$

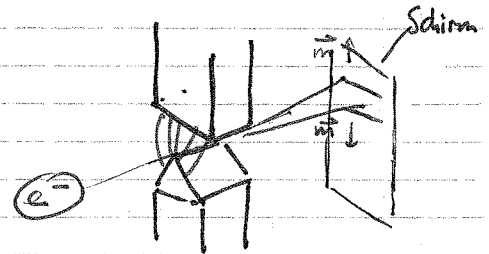
Gruppe $SU(2)$

10.2 Stern-Gerlach-Experiment

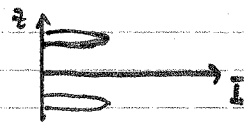
Spin im Magnetfeld: $\Delta E = -\vec{m} \cdot \vec{B} \quad (\vec{m} \sim \vec{L})$

$$\vec{F} = -\text{grad } \Delta E = \text{grad } \vec{m} \cdot \vec{B}(\vec{r})$$

Klassische Erwartung:



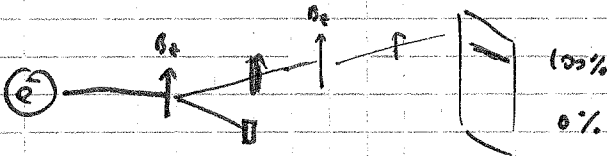
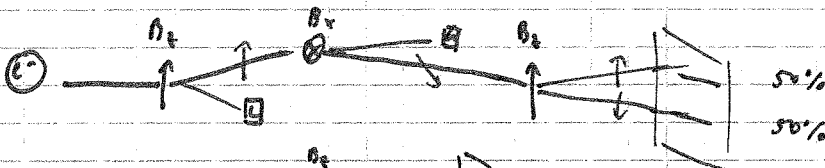
Q.M. Ergebnis:



Falls gm. Drehimpuls Ursache der Aufspaltung wäre $\rightarrow$ ungerade Anzahl von Zuständen $-1, \dots, 1$

Resultat: 2 Zustände $\rightarrow S = \frac{1}{2}$

Folge von Stern-Gerlach-Versuchen



10.3. Kramers - Theorem

Teilchen mit Spin haben WF $\psi(\vec{r}, s) = \begin{pmatrix} \psi_+(\vec{r}) \\ \psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \equiv \text{Spinor}$

da $\psi_+^*(\vec{r}) \psi_-(\vec{r})$ ist Wahrsch. dichte für Teilchen mit z-Spinprojektion 0.

Bei Zeit umkehr sollte sich Spin umkehren.

Vorwissen: $\hat{D}_{\pi e_z} |e, m\rangle \propto |e, -m\rangle$

$$(\hat{D}_{\pi e_z})^2 = (-1)^{2e}$$

$\uparrow$ e in Einheiten von $\hbar$, $\hat{D}_\varphi = e^{i\varphi \hat{L}_z}$

$$\leadsto \underline{\hat{T}^2 = (-1)^{2e}} \quad \hat{T} \equiv \text{Op. des Zeit umkehr}$$

Kramers - Theorem:

$$\text{Sei } \langle \hat{T}\phi | \hat{T}\psi \rangle \stackrel{\text{T adjunktiert}}{=} \langle \phi | \psi \rangle^*,$$

$$\hat{T}^2 = -1, \quad [\hat{H}, \hat{T}] = 0.$$

Dann sind alle EF von $\hat{H}$ 2fach entartet.

Beweis:

Falls $|\phi\rangle$ EF von $\hat{H}$, dann auch $\hat{T}|\phi\rangle$ EF von $\hat{H}$,

da $[\hat{H}, \hat{T}] = 0$.

$$\begin{aligned} \text{Nun } \langle \phi | \hat{T} | \phi \rangle &= \langle \hat{T}\phi | \hat{T}^2 | \phi \rangle^* \stackrel{\hat{T}^2 = -1}{=} - \langle \hat{T}\phi | \phi \rangle^* \\ &= - \langle \phi | \hat{T} | \phi \rangle \end{aligned}$$

$$\leadsto \langle \phi | \hat{T} | \phi \rangle = 0, \quad |\phi\rangle \perp \hat{T}|\phi\rangle$$

$\leadsto$ 2 orthogonale ^{Eigen-} ^{von $\hat{H}$} Zustände mit gleicher Energie. //

Bei $[\hat{H}, \hat{T}] = 0$ heißt kein äußeres Magnetfeld.

Schwache WW verletzt T.P.

C.P.T (hier) invariant überall.

10.4. Addition von Drehimpulsen

Zwei Drehimpulse $\hat{L}_1, \hat{L}_2$ (für $\hat{L}_1, \hat{S}$ analog)

$$\hat{L}_1 = \frac{\hbar}{i} (\mathbf{r}_1 \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1})$$

$$\hat{L}_2 = \frac{\hbar}{i} (\mathbf{r}_2 \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_2})$$

$$[\hat{L}_1, \hat{L}_1] = 0, [\hat{L}_1^2, \hat{L}_{1x}] = [\hat{L}_1^2, \hat{L}_{1y}] = [\hat{L}_1^2, \hat{L}_{1z}] = 0$$

$$\hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2, [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z \leadsto [\hat{L}_x, \hat{L}] = i\hbar \hat{L}_z$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + \hat{L}_1 \hat{L}_2 + \hat{L}_2 \hat{L}_1 \leadsto [\hat{L}^2, \hat{L}] = 0$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_1] = [\hat{L}^2, \hat{L}_2] = 0$$

2 Sätze von 4 untereinander vertauschbaren Operatoren:

① $\hat{L}_1^2, \hat{L}_{1z}, \hat{L}_2^2, \hat{L}_{2z}$

② $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{L}_1^2, \hat{L}_2^2$

(dagegen nicht: $\hat{L}_1^2, \hat{L}_{1z}, \hat{L}_{2z}, \dots$)

Eigenzustände:

① $|l_1 m_1, l_2 m_2\rangle$ mit $\langle \hat{L}_1^2 \rangle = \hbar^2 l_1(l_1+1), \langle \hat{L}_{1z} \rangle = \hbar m_1$

② $|l m, l_1 l_2\rangle$ $\langle \hat{L}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1), \langle \hat{L}_z \rangle = \hbar m$

Zustände zählen:

① $-l_1 \leq m_1 \leq l_1, -l_2 \leq m_2 \leq l_2$: $(2l_1+1)(2l_2+1)$ Zustände $|l_1 m_1, l_2 m_2\rangle$

② Für $l_1 > l_2$ ist $\underbrace{l_1 - l_2}_{\text{antiparallel}} \leq l \leq \underbrace{l_1 + l_2}_{\text{parallel } (l_1, l_2)}, \quad \underline{-l \leq m \leq l}$

$$\leadsto 2(l_1 - l_2) + 1 + 2(l_1 - l_2) + 3 + \dots + 2(l_1 + l_2) + 1$$

$$= \left\{ \frac{[2(l_1 + l_2) + 1] - [2(l_1 - l_2) + 1]}{2} + 1 \right\} \times \frac{[2(l_1 + l_2) + 1] + [2(l_1 - l_2) + 1]}{2}$$

Zahl der Summanden

mittlere Wert.

$$= (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \text{ Zustände}$$

Entwicklung ④ $\leftrightarrow$ ③:

$$\begin{aligned}
 |l m l_1 l_2\rangle &= \sum_{m_1 m_2} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle \langle l_1 m_1 l_2 m_2 | l m l_1 l_2\rangle \\
 &= \sum_{m_1 m_2} |l_1 m_1 l_2 m_2\rangle C_{l_1 m_1 l_2 m_2}^{l m}
 \end{aligned}$$

$\uparrow$ Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Konkret: $l_1 = l_2 = \frac{1}{2}$

$$|m_1 m_2\rangle: |\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$$

$$|l m\rangle: |00\rangle, |1,-1\rangle, |10\rangle, |11\rangle$$

$$\text{Wegen } m = m_1 + m_2 \quad (\text{aus } \hat{L}^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2) \quad \text{ist} \quad |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

$$|1,1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle$$

$$\text{Mit } \hat{L}_+ = \hat{L}_{1+} + \hat{L}_{2+} \text{ folgt } |10\rangle \sim \hat{L}_+ |\downarrow\downarrow\rangle \quad \leadsto \quad |10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$$

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Dann:

$$\begin{aligned}
 \hat{L}^2 &= (\hat{L}_1 + \hat{L}_2)^2 = \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + 2\hat{L}_{1x}\hat{L}_{2x} + 2(\hat{L}_{1y}\hat{L}_{2y} + \hat{L}_{1z}\hat{L}_{2z}) \\
 &= \hat{L}_1^2 + \hat{L}_2^2 + 2\hat{L}_{1x}\hat{L}_{2x} + \hat{L}_{1+}\hat{L}_{2-} + \hat{L}_{1-}\hat{L}_{2+}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{L}_{\pm} &= \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y, \quad \hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-) \\
 \hat{L}_y &= \frac{1}{2i}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-)
 \end{aligned}$$

$$\hat{L}^2 |\uparrow\uparrow\rangle = \hbar^2 \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} + 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) |\uparrow\uparrow\rangle + 0 + 0 = 2\hbar^2 |\uparrow\uparrow\rangle \quad (|\downarrow\downarrow\rangle \text{ analog})$$

$$\hat{L}^2 |\uparrow\downarrow\rangle = \hbar^2 \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) |\uparrow\downarrow\rangle + \hbar^2 |\downarrow\uparrow\rangle$$

$$\hat{L}^2 |\downarrow\uparrow\rangle = \hbar^2 \left(\frac{3}{4} + \frac{3}{4} - 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \right) |\downarrow\uparrow\rangle + \hbar^2 |\uparrow\downarrow\rangle$$

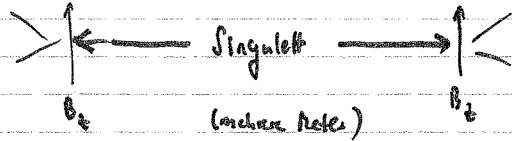
$$\leadsto \hat{L}^2 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) = 2\hbar^2 (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \leadsto |10\rangle$$

$$\hat{L}^2 (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) = 0 \quad \leadsto |00\rangle$$

$$\begin{aligned}
 l_{\pm} Y_{lm} &= Y_{l,m\pm 1} \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} \\
 l_{\pm} l_{\mp} &= l^2 - l_{\mp}^2 \pm \hbar l_{\mp}
 \end{aligned}$$

10.5. Spinkorrelationen von Singulettzuständen

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$



Exp: zerfallendes Positronium

Ergebnis: 50% $|\uparrow\uparrow\rangle_A$ 50% $|\uparrow\uparrow\rangle_B$
 50% $|\downarrow\downarrow\rangle_A$ 50% $|\downarrow\downarrow\rangle_B$

Vergleich einzelner Ereignisse:

$|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ 50%

$|\uparrow\downarrow\rangle$ 50%

$|\downarrow\uparrow\rangle$ 50%

1. Interpretation: (Kopenhagen)

Messung bei A erzeugt aus $\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$ einen der beiden Zustände.

(Vor Messung ist der Zustand ein Singulett).

D.h. $|00\rangle \xrightarrow{\text{Messung}} \begin{cases} |\uparrow\downarrow\rangle \\ |\downarrow\uparrow\rangle \end{cases}$

„QM ist nicht lokal“

Diese Auswirkung der Messung A auf Teilchen B ist keine

Informationsübertragung mit $v > c$, da erst der Austausch der Messergebnisse Klarheit bringt.

2. Interpretation (EPR)

Lokalitätsprinzip. Können 2 Singulettzustände $|00\rangle, |00\rangle$ existieren, die in $|\uparrow\downarrow\rangle$ und $|\downarrow\uparrow\rangle$ zerfallen. Im „gebundenen“ Zustand sind beide Zustände nicht zu unterscheiden $\rightarrow$ „Verborgener Parameter“.

Alle Experimente ($\rightarrow$ Bell'sche Ungl.) deuten darauf hin, dass Kopenhagener

11. Zeitunabhängige Störungstheorie

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$$

λ : formaler Entwicklungsparameter

Eigenwertproblem von $\hat{H}_0$ exakt lösbar:

$$\hat{H}_0 |n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |n\rangle^{(0)}$$

$$\langle n|n\rangle^{(0)} = 1, \quad \sum_n |n\rangle^{(0)} \langle n| = 1$$

11.1. Störung nicht entarteter Energieniveaus ($E_n^{(0)}$ nicht entartet)

Gesucht $\hat{H} |n\rangle = E_n |n\rangle$

Störungsreihe (Ansatz!)

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$|n\rangle = |n\rangle^{(0)} + \lambda |n\rangle^{(1)} + \lambda^2 |n\rangle^{(2)} + \dots$$

Rayleigh-Schrödinger'sche Störungsreihe

($\lambda \rightarrow 0$: $E_n \rightarrow E_n^{(0)}$, $|n\rangle \rightarrow |n\rangle^{(0)}$ stetig)

Einsetzen in SGL:

$$(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1) (|n\rangle^{(0)} + \lambda |n\rangle^{(1)} + \lambda^2 |n\rangle^{(2)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots) (|n\rangle^{(0)} + \lambda |n\rangle^{(1)} + \lambda^2 |n\rangle^{(2)} + \dots)$$

Vergleich beider Seiten Ordnung für Ordnung in λ :

λ^0 : $\hat{H}_0 |n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |n\rangle^{(0)}$

λ^1 : $\hat{H}_0 |n\rangle^{(1)} + \hat{H}_1 |n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)} |n\rangle^{(0)}$ (* / $\langle n|$)

$$\leadsto \langle n| \hat{H}_0 |n\rangle^{(1)} + \langle n| \hat{H}_1 |n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} \langle n|n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)} \langle n|n\rangle^{(0)}$$

$$E_n^{(1)} = \frac{\langle n| \hat{H}_1 |n\rangle^{(0)}}{\langle n|n\rangle^{(0)}}$$

fehlt (*) mit $\langle m|$, $m \neq n$:

$$\langle m| \hat{H}_0 |n\rangle^{(1)} + \langle m| \hat{H}_1 |n\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} \langle m|n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)} \langle m|n\rangle^{(0)}$$

$$\langle m|n\rangle^{(1)} = \frac{\langle m| \hat{H}_1 |n\rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$$

$\langle n|n\rangle^{(1)} = 0$ in Ordn.

$$\lambda^2: \hat{H}_0 |n\rangle^{(1)} + \hat{H}_1 |n\rangle^{(1)} = E_n^{(0)} |n\rangle^{(2)} + E_n^{(1)} |n\rangle^{(1)} + E_n^{(1)} |n\rangle^{(0)}$$

$$\begin{aligned} \leadsto E_n^{(1)} &= \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle^{(1)} \\ &= \sum_{m \neq n}^{(0)} \frac{\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle^{(0)} \langle m | \hat{H}_1 | n \rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

Höhere Ordnungen analog.

Also:

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \langle n | \hat{H}_1 | n \rangle^{(0)} \\ |n\rangle^{(1)} &= \sum_{m \neq n}^{(0)} |m\rangle^{(0)} \frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \\ E_n^{(2)} &= \sum_{m \neq n}^{(0)} \frac{|\langle n | \hat{H}_1 | m \rangle^{(0)}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \end{aligned}$$

[Korrektur zur Normierung von $|n\rangle$ erst ab λ^2]

Bem:

Für Anwendbarkeit der Störungstheorie (d.h. Entwicklung in λ) muß $E_n^{(2)} \ll E_n^{(1)} \ll E_n^{(0)}$, $|n\rangle^{(1)} \ll |n\rangle^{(0)}$ gelten.

Notwendig ist $\left| \frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \right| \ll 1$

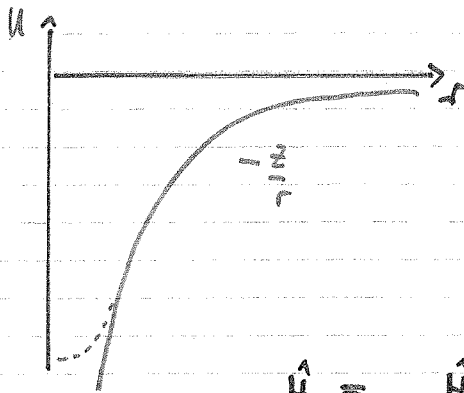
Also: $\hat{H}_1$ „klein“,
Matrixel. „klein“,
Energiediff. $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$ groß

Die letzte Bedingung ist bei Entartung ($E_n^{(0)} = E_m^{(0)}$) offensichtlich verletzt!! (siehe gleich)

Wenn Bed. erfüllt, dann ist Konvergenz der Potenzreihe nicht gesichert. (Viele Fälle: divergent. Aber: niedrige Ordng. ok.)

11.2. Bsp.: Abhängigkeit der Atomniveaus vom Kernradius

(Isotopverschiebung)



$$\Delta U(\vec{r}) = 4\pi \rho(\vec{r})$$

Kernladungsdichte

$$U_0(\vec{r}) = -\frac{z}{r}$$

$$(\Delta U_0(\vec{r}) = 4\pi \delta(\vec{r}) \frac{z}{2})$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \underbrace{\left(U(\vec{r}) + \frac{z}{r} \right)}_{\hat{H}_1}$$

$$\hat{H}_0: E_{nl}^{(0)}$$

$$\psi_{nlm}^{(0)} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \alpha_{nl} r^l$$

Störungskorrektur in $\hat{H}_1$:

$$E_{nl}^{(1)} = \langle nlm | U(r) + \frac{z}{r} | nlm \rangle = \int r^2 dr R_{nl}^2(r) \left(U(r) + \frac{z}{r} \right)$$

keine Winkelabh. in $\hat{H}_1$

$$\approx \alpha_{nl}^2 \int_0^\infty dr r^{2l+2} \left(U(r) + \frac{z}{r} \right)$$

kleine r
dominierenWesentlichste Korrekturen nur für $l=0$.

$$\Delta r^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 = 6$$

$$E_{n0}^{(1)} = \alpha_{n0}^2 \int dr r^2 \left(U(r) + \frac{z}{r} \right) \frac{\Delta r^2}{6}$$

$$\stackrel{2. \text{ p. I.}}{\approx} \frac{\alpha_{n0}^2}{6} \int dr r^4 \Delta \left(U(r) + \frac{z}{r} \right)$$

$$4\pi \rho(\vec{r}) - 4\pi \frac{z}{2} \delta(\vec{r})$$

$$\overline{r^2} \approx \int dr r^4 \frac{\rho(r)}{z} \approx (3 \cdot 10^{-5} \text{ a.u.})^2 \quad \left[\sqrt{\overline{r^2}} \sim \text{Kernradius} \right]$$

$$\wedge \quad \underline{E_{n0}^{(1)} = \frac{2\pi}{3} \alpha_{n0}^2 z \overline{r^2}} \approx 2 \cdot 10^{-9} \quad (\text{H})$$

$$\vdots$$

$$10^{-5} \quad (\text{U, ...})$$

11.3. Störung entarteter Energieniveaus

$$\hat{H}_0 |n, i\rangle^{(0)} = E_n^{(0)} |n, i\rangle^{(0)} \quad i = 1, \dots, M, \quad M = \text{Entartungsgrad}$$

I. a. sind $\frac{\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle^{(0)}}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}$ divergent.

Diese Divergenz kann durch geeignete Basiswahl umgangen werden.

Falls nämlich $\hat{H}_1$ diagonal im Raum der entarteten Zustände ist, dann sind die $\langle m | \hat{H}_1 | n \rangle^{(0)}$ mit $E_n^{(0)} = E_m^{(0)}, m \neq n$ gleich Null.

Vorgehen also: $\hat{H}_1$ im entarteten Unterraum diagonalisieren

$$|\overline{n}, i\rangle^{(0)} = \sum_m |n, m\rangle^{(0)} u_{mi} \quad \left(\underline{u}^\dagger \underline{u} = \underline{1} \right)$$

Störungsansatz:

$$|\overline{n}, i\rangle = |\overline{n}, i\rangle^{(0)} + \lambda |\overline{n}, i\rangle^{(1)} + \lambda^2 |\overline{n}, i\rangle^{(2)} + \dots$$

Wenn $\langle \overline{n}, i | \hat{H}_1 | \overline{n}, i \rangle = E_{ni}^{(1)} \delta_{ii}$ ($\hat{H}_1$ diagonal), dann enthält $|\overline{n}, i\rangle^{(1)}$ keine Divergenzen, und $|\overline{n}, i\rangle \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} |\overline{n}, i\rangle^{(0)}$.

Physikalisches Grund für Divergenz in „falscher“ Basis:

Störung wird eine L.h.-h.o.G. der für $\lambda \rightarrow 0$ entarteten Zustände auswählen. Wenn wir für $\lambda \rightarrow 0$ mit einer anderen L.h.-h.o.G. starten, dann ist das Limit $\lambda \rightarrow 0$ singular.

Bsp siehe Stark-Effekt.

11.4. Stark - Effekt

Atom (z.B. Wasserstoff) mit $1e^-$ im homogenen elektrischen Feld

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r}, \quad \hat{H}_1 = e \vec{E} \cdot \vec{r} = -\vec{E} \cdot \vec{d} \quad \begin{matrix} \vec{E} \parallel \hat{z} \\ \vec{d} \sim \text{Dipolmoment} \end{matrix}$$

$$\hat{H}_0: |nlm\rangle, \quad E_{nl}^{(0)} = -\frac{1}{2n^2} \text{ (a.u.)}$$

Ⓐ Störungsrechnung für Grundzustand (1s)

$$\langle \vec{r} | 100 \rangle^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

$$E_{10}^{(1)} = eE \langle 100 | z | 100 \rangle^{(0)} = 0$$

$$|100\rangle^{(2)} = eE \sum_{klm \neq 100} |klm\rangle^{(0)} \frac{\langle klm | z | 100 \rangle^{(0)}}{E_{10}^{(0)} - E_{kl}^{(0)}}$$

(Deformation
des WF
durch Feld)

$$\leadsto E_{10}^{(2)} = (eE)^2 \sum_{klm \neq 100} \frac{|\langle klm | z | 100 \rangle^{(0)}|^2}{E_{10}^{(0)} - E_{kl}^{(0)}} < 0$$

Elektrisches Feld induziert Dipolmoment:

$$\langle \vec{d} \rangle = \langle -e\vec{r} \rangle$$

$$\langle z \rangle = \langle 100 | z | 100 \rangle^{\text{gestört}}$$

$$= \underbrace{\langle 100 | z | 100 \rangle^{(0)}}_0 + \langle 100 | z | 100 \rangle^{(1)} + \underbrace{\langle 100 | z | 100 \rangle^{(2)}}_{E_{10}^{(2)}/eE} + \dots$$

$$|\langle \vec{d} \rangle| = -2 E_{10}^{(2)} / E$$

$$\underline{E_{10}^{(2)} = -\frac{1}{2} \langle \vec{d} \rangle_0 \cdot \vec{E} = -\frac{1}{2} \alpha E^2}, \quad \langle d \rangle = \alpha E$$

(klass. Elektrostatik) ↑
elektr. Polarisierbarkeit

Bem Kugelsym. WF ohne Störung $\hat{=}$ keine Lichtausbreitung

$$\leadsto \Delta E \sim \langle \vec{E} \rangle^2 \text{ folgt aus Symmetrie!}$$

③ Störungsrechnung für 1. angeregten Zustand $(2s, 2p)$

$$E_{21} = -\frac{1}{8}, \quad |2lm\rangle = |200\rangle^{(0)}, |210\rangle^{(0)}, |21-1\rangle^{(0)}, |211\rangle^{(0)}$$

$$\langle \vec{r} | 2lm \rangle \sim e^{im\varphi}, \quad z \text{ unabh. von } \varphi$$

$$\langle nlm | z | n'l'm' \rangle \sim \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$$\langle -\vec{r} | nlm \rangle^{(0)} = (-1)^l \langle \vec{r} | nlm \rangle^{(0)}$$

$$\langle nlm | z | nlm \rangle^{(0)} = 0 \quad \text{für } (l+l') \text{ gerade}$$

aus Symmetrie
der Y_{lm}

Achtung:

$|\vec{r}\rangle$ ist
Orts-EF.

"z" kann nicht

ausgespart
werden!!!

Jetzt etablierte Störungstheorie wie oben:

$$\langle 2lm | \hat{H}_1 | 2l'm' \rangle^{(0)} = eE \begin{pmatrix} 0 & \langle 200 | z | 210 \rangle^{(0)} & 0 & 0 \\ \langle 210 | z | 200 \rangle^{(0)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} 00 \\ 10 \\ 1-1 \\ 11 \end{matrix}$$

$$= i 3eE \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

(Konkrete Rechnung
z.B. siehe LL)

Diagonalisieren:

$$\hat{H}_2 = 3eE \begin{pmatrix} 1 & -i & 0 \\ -i & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$|\tilde{2}1\rangle^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle^{(0)} + i |210\rangle^{(0)})$$

$$|\tilde{2}2\rangle^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|200\rangle^{(0)} - i |210\rangle^{(0)})$$

$$|\tilde{2}3\rangle^{(0)} = |21-1\rangle^{(0)}$$

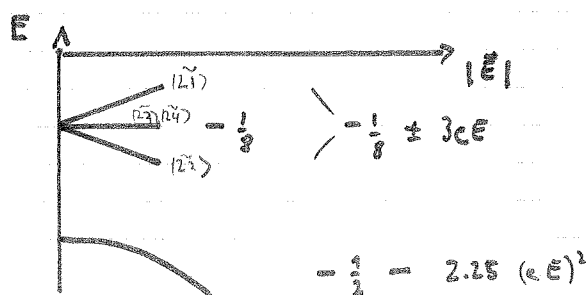
$$|\tilde{2}4\rangle^{(0)} = |211\rangle^{(0)}$$

Von 4 Zuständen

geht ein $\nearrow$, ein $\searrow$,
zwei bleiben.

$$|\tilde{2}1\rangle, |\tilde{2}2\rangle: \quad 0 \pm 8 = \begin{matrix} \circ \\ \Delta \end{matrix}, \begin{matrix} \Delta \\ \circ \end{matrix}$$

(Dipolmoment ohne Feld wg. Entartung)
 $\hat{=}$ Paraelektrisches Verhalten



11.5. Spin - Bahn - Wechselwirkung und Feinstruktur

Idee: Spin (mag. Moment) der Elektronen wechselwirkt mit effektivem Magnetfeld, was durch Bewegung des Elektr. im el. Feld des Kerns entsteht

Erhält man aus voll relativistischer Rechnung + Entwickeln in $1/c$.

Hier: Nur Motivation der Struktur, Vorgehensweise ohne Beweis (LL oder Grimes)

Bewegte Ladung im MF: $\vec{F} = q/c \vec{v} \times \vec{B} \equiv q \vec{E}_{\text{eff}}, \quad \vec{E}_{\text{eff}} = \frac{\vec{v}}{c} \times \vec{B}$

Mag. Moment im MF: $\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$

-- el. Feld: $\Delta E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{\text{eff}}, \quad \vec{B}_{\text{eff}} = -\frac{\vec{v}}{c} \times \vec{E}$ (Lorentzkr. d. Maxwell-Gl.)

Nun: Mag. Moment der e^- : $\vec{\mu} \sim \vec{S}$ (spin)

Elektr. Feld im Atom: $\vec{E} = -\text{grad } U = -\frac{1}{r} \frac{dU}{dr}$

$\hat{H}_{\text{se}} \sim \vec{\mu} \cdot \vec{B}_{\text{eff}} \sim \vec{S} \cdot \left(\frac{\vec{v} \times \vec{r}}{c} \right) \frac{1}{r} \frac{dU}{dr}$

$$\hat{H}_{\text{se}} = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} = \frac{\alpha^2}{2r} \frac{dU}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L}$$

H-Atom

Gesamt Drehimpuls

$$(\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{se}})$$

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}, \quad \hat{S} \cdot \hat{L} = \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2)$$

$$[\hat{S} \cdot \hat{L}, \hat{L}_x] = i\hbar (-s_x l_y + s_y l_x)$$

$$[\hat{S} \cdot \hat{L}, s_z] = i\hbar (-s_y l_x + s_x l_y)$$

Quantenzahlen

Ⓐ $|l m_l s m_s\rangle$

Ⓑ $|j m_l s\rangle$

Hier wird $\hat{H}_{\text{se}}$ nicht diagonal. (kein gen. EF-System)

$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{se}}$ vertauscht mit allen Op

$$\langle j m_l s | \hat{H}_{\text{se}} | j' m_l' s' \rangle = \delta_{j'j} \delta_{m_l m_l'} \delta_{s s'} \delta_{s' s'} \left\langle \frac{\alpha^2}{4r} \frac{dU}{dr} \right\rangle_e \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right]$$

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad (j = \frac{1}{2} \text{ für } l=0) \quad \leadsto \quad j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} = \begin{cases} l \\ -l-1 \end{cases} \quad s \leq \frac{1}{2}$$

$$E_{nl \pm \frac{1}{2}} = -\frac{1}{2n^2} + \left\langle \frac{\alpha^2}{4r} \frac{dU}{dr} \right\rangle_{nl} \times \begin{cases} l \\ -l-1 \end{cases}$$

Spin-Bahn-Aufspaltung (no. oben):

$$E_{n, l \pm \frac{1}{2}} = -\frac{1}{2n^2} + \frac{\hbar^2}{4m^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \right\rangle_{n, l} \times \begin{cases} 1 \\ -1 \end{cases}$$

Für H-Atom kann der EW explizit berechnet werden.

Das Resultat ist $\propto \underline{\alpha^4}$.

Für das relativistische H-Atom tritt noch eine weitere Korrektur des Ord. α^4 auf, nämlich die Korrektur zu kinetischen

Energie: $E_{kin} = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots$

Korrekte q.m. Behandlung (Dirac-Gl!) heißt als Summe dieser beiden Terme die Finestruktur - Verschiebung:

$$\Delta E_{fs} = -\frac{mc^2}{2n^4} \alpha^4 \left(\frac{n}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4} \right) \quad j = l \pm \frac{1}{2}$$

11.6. Hyperfeinstruktur (VV El. spin - Kern spin)

$$|\mu_B| = \frac{e}{m_e} \quad , \quad |\mu_N| = \frac{e}{m_p}$$

$$\hat{H}_{hf} = \frac{16\pi}{3I} \mu_B \mu_N |\psi_{el}(0)|^2 \hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

Drehp. d. Kerns

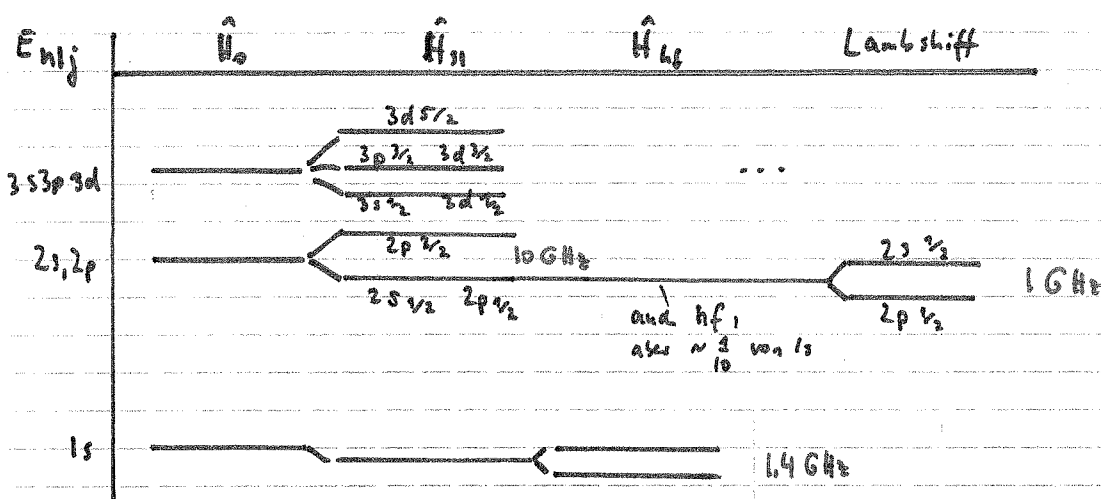
(ohne Beweis)

Fermische Kontakt-
VV,
nur $\neq 0$ für
s-Niveau wegen
 $|\psi(0)|^2$.

$$\hat{\mathbf{I}} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{I}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2)$$

$$\Delta E_{hf \pm} = \frac{8\pi}{3I} \mu_B \mu_N |\psi_{el}(0)|^2 \left\{ \begin{array}{l} \hat{\mathbf{I}} \\ -\hat{\mathbf{I}} \end{array} \right.$$

$$\frac{1}{h} (\bar{E}_{1s+} - \bar{E}_{1s-}) = 1420\,405\,751,8 \text{ Hz} \approx 21 \text{ cm}^{-1}$$



Bem Für lineare Stark-Effekt muß Feld $\gg$ Lambshift sein. (2s2p)
(... $E \gg 10^4 \text{ V/m}$)

11.7. Elektron im Magnetfeld

Klassische Hamiltonfkt $H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right)^2 + U(\vec{r})$, $\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$

Q.M., mit Spin und Spin-Bahn-WV:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{ie\hbar}{2mc} \left(\frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \right) + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2mc^2} + U(\vec{r}) + \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \vec{\ell} \cdot \vec{s} + \mu_B \vec{B} \cdot \vec{s}$$

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$

Homogenes MF: $\vec{B} = B \hat{e}_z$, $\vec{A} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) = \frac{1}{2} (\hat{e}_y Bx - \hat{e}_x By)$, $\text{div } \vec{A} = 0$

$$\leadsto \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = 0$$

$$\leadsto \frac{\partial}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} = B \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = B \frac{i}{\hbar} \hat{L}_z$$

$$\leadsto \hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$$

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})$$

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dU}{dr} \vec{\ell} \cdot \vec{s}$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{eB}{2mc} (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) = -\frac{eB}{2mc} (\hat{J}_z + \hat{S}_z)$$

$$\hat{H}_3 = \frac{e^2 B^2}{8mc^2} (x^2 + y^2)$$

Im folgenden betrachten wir schwache Felder $\langle \hat{H}_2 \rangle, \langle \hat{H}_3 \rangle \ll \langle \hat{H}_0 \rangle$.

Die Physik in starken MF ist wesentlich komplizierter und extrem interessant $\rightarrow$ Quanten-Hall-Effekt. (Quantisierte Kreisbahnen der Elektronen $\perp$ Feld etc.)

11.8. Zeeman-Effekt

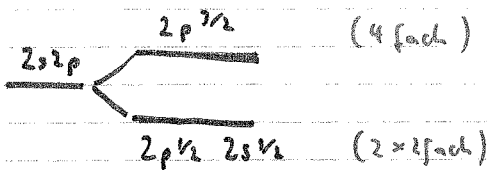
Verbreitung der (Atom) Niveaus im homogenen B-Feld

(A) Schwaches Magnetfeld

$$\langle \hat{H}_2 \rangle \ll \langle \hat{H}_1 \rangle$$

$$(MF \ll \text{Spin-Bahn})$$

Ungestörte Niveaus sind die Feinstruktur-aufgespaltenen $|j m l s\rangle$



$$j = l \pm \frac{1}{2}, -j \leq m \leq j$$

$$\langle j m l s | j_z + s_z | j' m' l' s' \rangle = \delta_{mm'} \delta_{ll'} \delta_{ss'} (\pm m + \frac{1}{2}) \langle j m l s | s_z | j' m' l' s' \rangle$$

Clebsch-Gordan: $|j m l s\rangle = \sum_{m_l m_s} |l m_l s m_s\rangle C_{l m_l s m_s}^{j m}$

Konkret: $|l \pm \frac{1}{2} m l s\rangle = \pm |l, m - \frac{1}{2}, s, \frac{1}{2}\rangle \sqrt{\frac{l \pm m + \frac{1}{2}}{2l+1}}$

$$+ |l, m + \frac{1}{2}, s, -\frac{1}{2}\rangle \sqrt{\frac{l \mp m + \frac{1}{2}}{2l+1}}$$

Damit $\langle j m l s | s_z | j' m' l' s' \rangle \sim \delta_{mm'} \text{ und}$

$$\langle j m l s | j_z + s_z | j' m' l' s' \rangle = \delta_{mm'} \delta_{ll'} (\pm m \pm \frac{1}{2l+1}) \text{ für } j = l \pm \frac{1}{2}$$

↑
G-G einsehen

$$E_{n l j m}^{(1)} = -m g \mu_B B, \quad g = 1 \pm \frac{1}{2l+1} \quad \text{für } j = l \pm \frac{1}{2}$$

$g \in \text{Landé-Faktor}$

Anomaler Zeeman-Effekt

③ Starkes Magnetfeld $\langle \hat{H}_2 \rangle \gg \langle \hat{H}_1 \rangle$
 (HF $\gg$ Spin-Bahn)

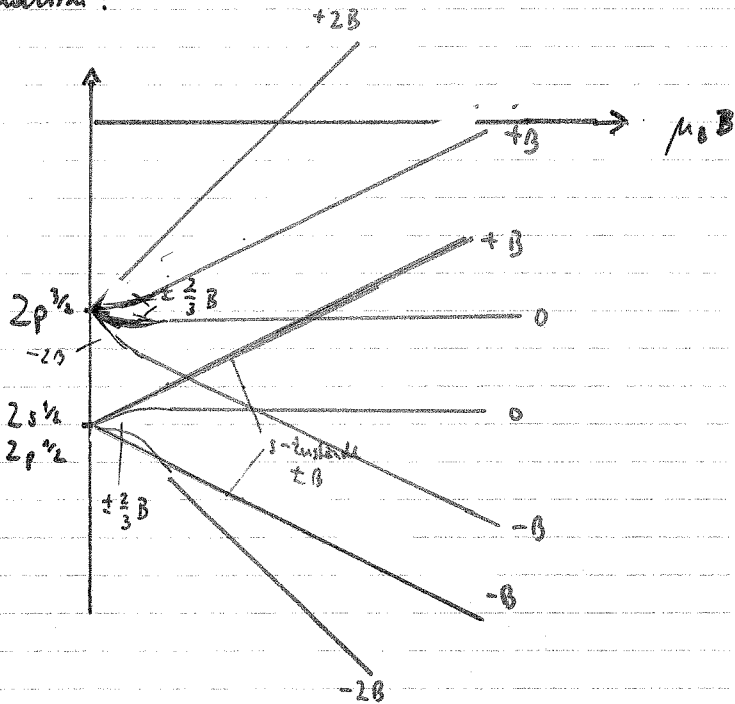
Ungestörte Niveaus sind $|l m_l s m_s\rangle$ (Spin-Bahn vernachlässigbar)

$$\langle l m_l s m_s | \hat{L}_z + 2\hat{S}_z | l m_l' s m_s' \rangle = \delta_{m_l m_l'} \delta_{m_s m_s'} \hbar (m_l + 2m_s)$$

$$\underline{E_{n m_l m_s}^{(1)} = - \frac{(m_l + 2m_s) \mu_B B}{-l, \dots, l \quad \pm \frac{1}{2}}}$$

Normaler Zeeman-Effekt (Paschen-Back-Effekt)

Schematische:



12. Ritzsches Variationsverfahren

12.1. Extremalprinzip und Variation

Für jeden Hamiltonop $\hat{H}$ mit Grundzustatsenergie $E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle / \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle$

gilt:

$$E_0 = \min_{|\psi\rangle} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Beweis: (A) $|\psi\rangle = |\psi_0\rangle \leadsto \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = E_0 \quad \checkmark$

$$\begin{aligned} \text{(B)} \quad \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} &= \frac{\sum_{\psi_0} \langle \psi | \hat{H} | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_{\psi_0} E_{\psi_0} \frac{|\langle \psi | \psi_0 \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &\quad \uparrow \\ &\quad \hat{H} | \psi_0 \rangle = E_{\psi_0} | \psi_0 \rangle \\ &= E_0 \underbrace{\sum_{\psi_0} \frac{|\langle \psi | \psi_0 \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}}_1 + \underbrace{\sum_{\psi_0} (E_{\psi_0} - E_0)}_{\geq 0} \underbrace{\frac{|\langle \psi | \psi_0 \rangle|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}}_{\geq 0} \\ &\geq E_0 \quad // \end{aligned}$$

Also: Extremalprinzip statt Schrödingergleichung

$\leadsto$ Parametrisierung ψ der WF und Variation möglich

Ausatz mit Parametern: $|\psi(\lambda_1, \dots, \lambda_N)\rangle$

$$\langle H \rangle(\lambda_1, \dots, \lambda_N) = \frac{\langle \psi(\lambda_1, \dots, \lambda_N) | \hat{H} | \psi(\lambda_1, \dots, \lambda_N) \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}$$

Variation für Minimumsuche: $\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \lambda_i} = 0$

Vgl. zu Störungsrechnung:

- Nicht notwendig in der Nähe eines exakt lösaren Problems

- $\min \langle H \rangle$ garantiert $\geq E_0 \leadsto$ Schranke

12.2. Beispiele

(A) x^4 - Potential

$$V(x) = \lambda x^4, \quad \hat{H} = \frac{p^2}{2m} + \lambda x^4$$

Ansatz $\psi(x, a) = e^{-ax^2/2}$ a : Variationsparameter

$$E(a) = \frac{\int dx e^{-ax^2/2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \lambda x^4 \right) e^{-ax^2/2}}{\int dx e^{-ax^2/2}} = \frac{\hbar^2 a}{4m} + \frac{3\lambda}{4a^2}$$

Minimieren: $a_0 = \left(\frac{6m\lambda}{\hbar^2} \right)^{1/3}$

$$\leadsto E(a_0) = \frac{3}{8} \left(\frac{6\hbar^4 \lambda}{m^2} \right)^{1/3} > E_0$$

↑
kinetisch,
will kleiner a
(breiter Gaußhügel)

↑
potentiell,
will größer a
(schmalere Gaußhügel)

$e^{-a_0 x^2/2}$ ist "beste" Gaußsche WF für dieses Problem.

(B) H - Atom

$$V(x) = -\frac{e^2}{r}$$

Falscher (!) Ansatz: $\psi(r, \theta, \varphi; a) = e^{-ar^2}$

$$E(a) = \frac{\int dr r^2 e^{-ar^2} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{e^2}{r} \right) e^{-ar^2}}{\int dr r^2 e^{-2ar^2}} = \frac{3\hbar^2 a}{2m} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} 2e^2 \sqrt{a}$$

Minimieren: $a_0 = \left(\frac{m e^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{8}{9\pi}$

$$E(a_0) = -\frac{m e^4}{2\hbar^2} \frac{8}{9\pi} = -0.85 \frac{1}{2} \text{ [a.u.]} = -0.85 \text{ Ryd}$$

$$> E_0 = -1 \text{ Ryd}$$

12.3. He- Atom (in a.u.)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{d^2}{dr_1^2} + \frac{d^2}{dr_2^2} \right) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

2 Elektron mit Coulomb-WV und Abstand r_{12}
im Feld eines Kern mit Ladung $z=2$.

Ohne WV wäre die Wellenfkt (der Elektronen; Kern wird festgehalten):

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1) \psi_{100}(\vec{r}_2)$$

$$\text{mit } \psi_{100}(\vec{r}) = \frac{z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-zr}$$

Die Energie der VF $\psi = \frac{z^3}{\pi} e^{-z(r_1+r_2)}$ mit $z=2$
liefert bei Ignorieren des WV (!):

$$E = 2 \cdot \left(-\frac{z^2}{2} \right) = -8 \text{ Ryd} = -108.8 \text{ eV}$$

Exp: $E_0 = -78.6 \text{ eV}$ $\rightarrow$ WV wichtig!

(Achtung: Das war keine Variation, da $\hat{H}$ nicht vollständig!)

Variationsversuch:

$$\psi(r_1, r_2; z) = \frac{z^3}{\pi} e^{-z(r_1+r_2)}$$

mit z als freiem Parameter (Achtung!).

Rechnung ergibt: $E(z) = -(4z - z^2 - \frac{5}{8}z)$ [a.u.]

$$\text{Min: } \underline{z_0 = 2 - \frac{5}{16}}$$

$$E(z_0) = -\left(2 - \frac{5}{16}\right)^2 \text{ [a.u.]} \approx -77.5 \text{ eV} \quad (!)$$

$> E_0$

Achtung: Dies nicht Min. für E (besser mit Variation von ψ)

12. Topologie und Berry-Phasen

12.1. Aharonov - Bohm - Effekt

Geladenes Teilchen auf Ring,

Magnetfeld durch Ringmitte $\rightarrow$ Fluß $\Phi = \oint \vec{A} \cdot d\vec{s}$

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}, \quad \vec{A} = \frac{\Phi}{2\pi R} \hat{e}_\varphi + \frac{1}{R} \frac{\partial \chi(\varphi)}{\partial \varphi} \hat{e}_r$$

Bewegung effektiv ein dimensional.

Ohne Feld:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2mR^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

$$\hat{p} = \frac{\hbar}{R} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

Mit Feld:

$$(\vec{p} \rightarrow \vec{p} - e\vec{A})$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2mR^2} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} - eR A_\varphi \right)^2$$

Lösung:

$$\psi_n = C e^{in\varphi} \cdot e^{iR\chi(\varphi)/\hbar} \quad n = 0, \pm 1, \dots$$

$$E_n = \frac{1}{2mR^2} \left(\hbar n - \frac{e\Phi}{2\pi} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \left(n + \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2$$

$$\Phi_0 = \frac{h}{|e|} \quad \text{Flußquant}$$

Energien eichinvariant; hängen nur von Fluß Φ ab.

Energien hängen von $\Phi(B)$ ab, obwohl Teilchen nicht im Magnetfeld ist.

Energiespektrum ist periodisch in Φ/Φ_0 .

Eichfreiheit:

Lokal kann $\vec{A}$ wegztransformiert werden

$$\frac{\partial \chi(\varphi)}{\partial \varphi} = -\frac{\Phi}{2\pi}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} - e\vec{A} \right)^2 \rightarrow H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Dabei Phase an WF:

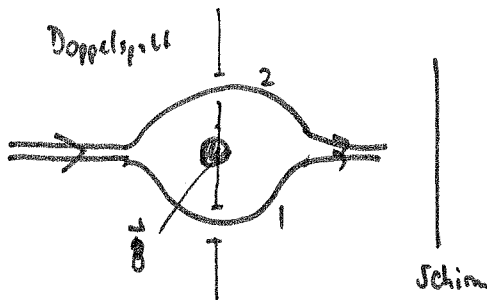
$$\psi(r) = \exp \left(-\frac{ie}{\hbar} \int_{r_0}^r dr' \vec{A}(r') \right) \psi_0(r) \quad \leftarrow \text{Matrikel}$$

25.6.

Achtung: $\oint d\vec{r} \cdot \vec{A} = \Phi$ ist eichinvariant $\rightarrow \vec{A}$ läßt sich nur lokal wegztransformieren!

Bisher : Eigenzustände in Aharonov-Bohm-Geometrie

Jetzt : Interferenzexperiment



$$\Phi = 0: \quad \psi_{10} = |\psi| e^{i d_{10}(\vec{r})}$$

$$\psi_{20} = |\psi| e^{i d_{20}(\vec{r})}$$

$$|\psi_1 + \psi_2|^2 = 2|\psi|^2 (1 + \cos \Delta\alpha)$$

$$\Phi \neq 0: \quad \psi_1 = e^{-\frac{ie}{\hbar} \int_1 d\vec{r}' \cdot \vec{A}(\vec{r}')} \cdot \psi_{10}, \quad \Phi = \int_1 d\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r})$$

$$\psi_2 = e^{-\frac{ie}{\hbar} \int_2 d\vec{r}' \cdot \vec{A}(\vec{r}')} \cdot \psi_{20}, \quad - \int_2 d\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r})$$

$$\leadsto \underline{|\psi_1 + \psi_2|^2 = 2|\psi|^2 \left[1 + \cos \left(\Delta\alpha - 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right]}$$

Interferenzbild verschiebt sich mit Φ !

QM-Bewegung wird nicht allein durch lokale Felder $\vec{B}, \vec{E}$ festgelegt!

Man kann auch mehrfachen Umlauf um Fluss schlauch betrachten.



Phase hängt nur von der Anzahl der Umläufe ab, nicht vom konkreten Weg!

(Topologie des Weges = Umlaufzahl ist relevant)

13.2. Adiabatischer Transport und Berry - Phase

Betrachte Hamilton-Op mit Parameter $\vec{R}$.

Eigenfkt: $\hat{H}(\vec{R}) |\phi(\vec{R})\rangle = E(\vec{R}) |\phi(\vec{R})\rangle$

(Wie bekannt ist $e^{i\alpha(\vec{R})} |\phi(\vec{R})\rangle$ auch EF zum gleichen EW.)

Jetzt Transport im Parameterraum $\vec{R}(t)$.

z.B. 1d Potential topf der Länge L . Jetzt $L(t)$, d.h.

Topf expandiert mit Zeit.

Im folgenden speziell: Adiabatischer Transport, d.h. $\vec{R}(t)$

ändert sich langsam, so daß im Grundzustand befindliches System im Grundzustand $|\phi_0(\vec{R})\rangle$ bleibt. (Die WF folgt adiabatisch dem Grundzustand von $\hat{H}(\vec{R})$.)

Dann:

$$|\psi(t=0)\rangle = |\phi(\vec{R}(t=0))\rangle$$

$$\underline{|\psi(t)\rangle = e^{i\alpha(t)} |\phi(\vec{R}(t))\rangle}$$

Im folgenden: Phase $\alpha(t)$ bestimmen.

Versuch: $|\psi(t)\rangle \stackrel{?}{=} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E(t')\right) |\phi(\vec{R}(t))\rangle$ dynamische Phase

Falls $\hat{H}$ zeitunabh., dann ist das sicher korrekt. Sonst nicht!!!

Ansatz: $\underline{|\psi(t)\rangle = e^{i\gamma(t)} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E(t')\right) |\phi(\vec{R}(t))\rangle}$

Einsetzen in SGL: $(i\hbar \partial_t - H(t)) |\psi(t)\rangle = 0$; und $\langle \phi(\vec{R}(t)) |$

$$\dot{\gamma}(t) = i \langle \phi(\vec{R}(t)) | \frac{d}{dt} | \phi(\vec{R}(t)) \rangle$$

OK — ist diese Phase $\gamma(t)$ physikalisch (beobachtbar)?

WF $|\phi\rangle$ nur bis auf Phase definiert. z.B. (Eid) trafo:

$$|\phi'(t)\rangle = e^{i\chi(t)} |\phi(t)\rangle$$

$$\leadsto i \langle \phi'(t) | \frac{d}{dt} | \phi(t) \rangle = i \langle \phi(t) | \frac{d}{dt} | \phi(t) \rangle - \frac{d\chi(t)}{dt}$$

Kann man also $\gamma(t)$ komplett wegtransformieren?

Betrachten geschlossenen Weg im Parameterraum $\vec{R}(T) = \vec{R}(0)$. $\bigcirc_C \vec{R}(t)$

$$\leadsto i \oint_C \langle \phi'(t) | \frac{d}{dt} | \phi'(t) \rangle dt = i \oint_C \langle \phi(t) | \frac{d}{dt} | \phi(t) \rangle dt - (\chi(T) - \chi(0))$$

Da WF bei $R(t=0) = R(t=T)$ eindeutig sein muß, muß

$\chi(T) - \chi(0) = 2\pi n$ gelten. $\leadsto$ Phase γ , die bei einem

geschlossenen Umlauf im Parameterraum entsteht, ist unabhängig von χ (Basiswahl) und kann nicht wegtransformiert werden.

$$\begin{aligned} \underline{\gamma(C)} &= \int d\gamma = \int_0^T dt \dot{\gamma}(t) \\ &= i \oint_0^T dt \langle \phi(t) | \frac{d}{dt} | \phi(t) \rangle = \underbrace{i \oint_C d\vec{R} \langle \phi(R) | \frac{d}{d\vec{R}} | \phi(R) \rangle}_{|\phi(R(t))\rangle} \end{aligned}$$

Die Berry-Phase $\gamma(C)$ hängt nur vom Weg C im Parameterraum, nicht vom konkreten Zeitablauf (t ist weggelassen).

$\rightarrow$ Geometrische Phase (M.V. Berry, 1984)

umschreiben $\gamma(C) = \oint_C d\vec{R} \vec{A}(\vec{R})$, $\vec{A} := i \langle \phi(\vec{R}) | \frac{d}{d\vec{R}} | \phi(\vec{R}) \rangle$

$\vec{A} \equiv$ geometrisches „Vektorspotential“

$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}$ zugehöriges geometrisches „Magnetfeld“, $\gamma = \iint_{\partial C} d\vec{f} \vec{B}$

$\vec{A}$ nicht eichinvariant, $\vec{B}$ eichinvariant

Fluß $\iint d\vec{f} \vec{B} = \oint d\vec{R} \vec{A}$ eichinvariant!

Beispiel: System mit 2 Zuständen

$$\hat{H} = \vec{R} \cdot \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} z & x+iy \\ x-iy & -z \end{pmatrix}$$

$$E_{1,2} = \pm R$$

Jetzt Berry - "Magnetfeld" ausrechnen. Zunächst allgemein:

$$\begin{aligned} \vec{B}_n &= i \operatorname{rot} \langle \phi_n(\vec{r}) | \frac{d}{d\vec{r}} \phi_n(\vec{r}) \rangle = i \langle \frac{d\phi_n}{d\vec{r}} | \times \frac{d\phi_n}{d\vec{r}} \rangle \quad \downarrow \text{306,} \\ &= i \sum_m \langle \frac{d\phi_n}{d\vec{r}} | \phi_m \rangle \times \langle \phi_m | \frac{d\phi_n}{d\vec{r}} \rangle \quad \left(\begin{array}{l} \text{Beitrag } m=n \text{ ist Null,} \\ \text{da } |\phi_n\rangle \text{ normiert.} \end{array} \right) \\ \langle \phi_m | \frac{d\phi_n}{d\vec{r}} \rangle &= \frac{1}{E_n - E_m} \left[\langle \phi_m | \frac{dH}{d\vec{r}} \phi_n \rangle - \langle H \phi_m | \frac{d\phi_n}{d\vec{r}} \rangle \right] \\ &= \frac{1}{E_n - E_m} \langle \phi_m | \frac{d}{d\vec{r}} H - H \frac{d}{d\vec{r}} | \phi_n \rangle = \frac{\langle \phi_m | \frac{dH}{d\vec{r}} | \phi_n \rangle}{E_n - E_m} \end{aligned}$$

$$\vec{B}_n = i \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_n | \frac{dH}{d\vec{r}} | \phi_m \rangle \times \langle \phi_m | \frac{dH}{d\vec{r}} | \phi_n \rangle}{(E_n - E_m)^2}$$

Nun speziell für $\hat{H} = \vec{R} \cdot \vec{\sigma}$:

$$\vec{B}_{1,2} \propto \underbrace{\vec{R}}_{\text{eben liegend}} \cdot \underbrace{\frac{1}{R^2}}_{E_1 - E_2 \propto R} \quad (\text{gerade})$$

Explizit für $\vec{R} \parallel z$ (obdA): $|\phi_1\rangle = |\uparrow\rangle$

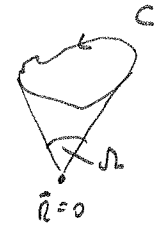
$$\begin{aligned} B_1^z &= i \frac{\langle \uparrow | \sigma_x | \downarrow \rangle \langle \downarrow | \sigma_y | \uparrow \rangle - \langle \uparrow | \sigma_y | \downarrow \rangle \langle \downarrow | \sigma_x | \uparrow \rangle}{4z^2} \\ &= i \frac{\langle \uparrow | \underbrace{\sigma_x \sigma_y - \sigma_y \sigma_x}_{2i\sigma_z} | \uparrow \rangle}{4z^2} = -\frac{1}{2z^2} \end{aligned}$$

$$\underline{B_{1,2}^z = \mp \frac{1}{2z^2}} \quad (\text{allg. } \vec{B}_{1,2} = \mp \frac{\vec{R}}{2R^3})$$

Dieses "Magnetfeld" hat Monopolform! $\operatorname{div} \vec{B} \neq 0$ am Ursprung.

Fehl Berry - Phase:

$$\gamma_{1,2}(C) = \iint_{\partial C} d\vec{r} \cdot \vec{B} = \int d\Omega \, g \quad \text{Monopolstärke} = \mp \frac{1}{2}$$

$$= \mp \frac{1}{2} \Omega(C)$$


Berry - Phase bestimmt durch Raumwinkel Ω der von Kurve C begrenzten Kugelscheibe.

Raumwinkel mod $4\pi \rightarrow$ Berry - Phase mod 2π .

Allg: Falls $\hat{H}(\vec{r})$ keine Entartungspunkte im $\vec{r}$ -Raum hat, dann $\gamma(C) = 0$.

Wie kann Berry - Phase gemessen werden?

Interferenzexperiment kann Phasendifferenzen nachweisen.

Langsame Parameteränderung nötig.

Exp. Tomita / Chiao 1986

Gekrümmtes Glasfaserkabel. Photon Spin folgt lokaler Richtung des Kabels wegen $s \parallel k$.

dünnes 1 Node

(Photon $s=1$, aber $s \perp k$ verboten wg Transversalität d. Feldes)

Parameter $\vec{R}$ ist $\vec{k}$.

Lichtleiter auf Zylinder gewickelt.

$$\gamma(C) = \pm \Omega(C) \quad (s=1)$$



Berry - Phase praktisch wichtig für

- Molekülspektren (Atom-Ort ist Parameter)
- Chem. Reaktionen

Klassischer Vektorparalleltransport:

Gekrümmtes Raum, z.B. Kugeloberfläche

Transport eines Vektors entlang Kugeloberfläche

(entlang Geodätenstücken $\hat{=}$ Großkreise, wobei Vektor Lage zur Geodäte nicht ändert)

Bei geschlossenem Weg klappt Phase ab vom Weg!



$$\Omega = \pi$$



$$\Omega = 2\pi$$

$$\text{Allg} \quad \gamma \in C \quad \Omega(C)$$

(Ω ist Raumwinkel des Weges vom Zentrum der Kugel aus gesehen.)

Vektorparalleltransport ist klassisches Analogon zur Berry-Phase!

(Berry-Phase enthält $\pm$ nicht!)

14. Identische Teilchen

14.1. Ununterscheidbarkeit in der QM

Elementare Teilchen der gleichen Sorte auch klassisch nur durch das Markieren der Bahnkurve $\vec{r}_i(t)$ unterscheidbar.

In einem q.m. Zustand ergibt das Vertauschen zweier identischer Teilchen keinen neuen Zustand.

Oder: WW- Prozeß



nach WW 1 & 2 nicht mehr zu unterscheiden

14.2. Bose - und Fermi teilchen

Vertauschung $\rightarrow$ kein neuer Zustand (gesamt N Teilchen)

$$|\phi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_l, \dots, x_N)|^2 \stackrel{!}{=} |\phi(x_1, \dots, x_l, \dots, x_k, \dots, x_N)|^2$$

$$\sim \phi(x_1, \dots, x_l, \dots, x_k, \dots, x_N) = \hat{P}_{kl} \phi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_l, \dots, x_N) = e^{i\alpha} \phi(\dots x_k x_l \dots)$$

↑
Operator, der k und l vertauscht

Zweimal vertauschen: $\hat{P}_{kl}^2 = 1 \leadsto e^{i2\alpha} = 1, e^{i\alpha} = \pm 1$

(Achtung: Dies gilt in 3d, aber nicht in 1d, 2d $\leadsto$ Anyonen)

Quantenfeldtheorie: Spin-Statistik-Theorem

$$\begin{aligned} S = n &\leadsto e^{i\alpha} = +1 \\ S = n + \frac{1}{2} &\leadsto e^{i\alpha} = -1 \end{aligned}$$

Bosonen $\phi(\dots, x_k \dots x_l \dots) = + \phi(\dots x_l \dots x_k \dots)$

Fermionen $\phi(\dots, x_k \dots x_l \dots) = - \phi(\dots x_l \dots x_k \dots)$

Dabei ist x die Zusammenfassung aller Variablen (Ort, Spin, ...)

Bosonen: Pion, Kaon ($s=0$), Photon ($s=1$), Graviton ($s=2$)

Fermionen: Neutrino ($s=1/2$), Elektron, Myon ($s=1/2$),

Quarks ($s=1/6$), Nukleonen ($s=1/2$), Λ -Hyperon ($s=1/2$)

Pauli-Prinzip für Fermionen:

$$\boxed{x_k = x_l}: \quad \phi(\dots, x \dots x \dots) = -\phi(\dots x \dots x \dots) \quad \rightarrow \quad \phi = 0$$

2.7.04
↓

14.3. Wellenfkt für wechselwirkungsfreie Teilchen

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(x_i)$$

Vollständiges System von Einteilchenzuständen $\{\psi_\alpha(x)\}$

Unterscheidbare Teilchen $\phi(x_1, x_2) = \psi_\alpha(x_1) \cdot \psi_\beta(x_2)$

$(N=2)$

Unterscheidbare Teilchen $\phi(x_1, x_2) = C (\psi_\alpha(x_1) \psi_\beta(x_2) \pm \psi_\alpha(x_2) \psi_\beta(x_1))$
Bose
Fermi

Falls $\alpha = \beta$ (zwei Teilchen im gleichen Einteilchenzustand)

$$\phi(x_1, x_2) = \begin{cases} \psi_\alpha(x_1) \psi_\alpha(x_2) & \text{Bosonen} \\ 0 & \text{Fermionen} \end{cases}$$

Pauli

Geht N Teilchen. Unterscheidbar: $\phi = \psi_{\alpha_1}(x_1) \dots \psi_{\alpha_N}(x_N)$

Bosonen:

$$\phi = C \sum_P \psi_{\alpha_1}(x_{P_1}) \dots \psi_{\alpha_N}(x_{P_N})$$

(Permutationen)

Fermionen

$$\phi = C \sum_P (-1)^P \psi_{\alpha_1}(x_{P_1}) \dots \psi_{\alpha_N}(x_{P_N})$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{N!}}$$

Antisymm. WF für Fermionen läßt sich schreiben als:

$$\phi = C \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(x_1) & \psi_{\alpha_2}(x_1) & \dots & \psi_{\alpha_N}(x_1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha_1}(x_N) & \dots & \dots & \psi_{\alpha_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad \leftarrow \begin{matrix} 1 \text{ Zeile} = \\ 1 \text{ Teilchen} \end{matrix}$$

$\uparrow$
 1 Spalte =
 1 Fkt ψ_{α}

SLATER-Determinante

Eigenschaften der Determinante garantieren Antisymmetrie bzgl. Vertauschung zweier Teilchen.

Pauli-Prinzip: $\alpha_i = \alpha_k \leadsto \phi = 0$

Kurzschreibweise $\phi = |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$ enthält schon sym. Antisym. der WF

$$|\alpha_1 \dots \alpha_k \alpha_l \dots \alpha_N\rangle = \pm |\alpha_1 \dots \alpha_l \alpha_k \dots \alpha_N\rangle$$

Die x_i enthalten Ort u Spin.

Explizit für Fermionen mit Spin $\frac{1}{2}$, mit $\hat{H} = \hat{h}_r(\vec{r}) + \hat{h}_s(s)$

1 Teilchen $\psi(x) = \psi(\vec{r}, s) = \varphi(\vec{r}) \chi(s)$

Spin-Eigenzustände in S_z -Basis: $\chi(s) = \uparrow, \downarrow$.

2 Teilchen $\psi(x_1, x_2) = \varphi(r_1, r_2) \chi(s_1, s_2)$

Spin-Eigenzustände: Singulett $\chi = (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)/\sqrt{2}$

Triplet $\chi = \begin{cases} \uparrow\uparrow \\ \downarrow\downarrow \\ (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2} \end{cases}$

Für ununterscheidbare Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchen fordern Antisymmetrie der Gesamt-WF.

$\leadsto$ Singulett: $\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2} (\varphi_{\alpha}(r_1) \varphi_{\beta}(r_2) + \varphi_{\beta}(r_2) \varphi_{\alpha}(r_1)) (\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$

Triplet: $\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_{\alpha}(r_1) \varphi_{\beta}(r_2) - \varphi_{\beta}(r_1) \varphi_{\alpha}(r_2)) \begin{cases} \uparrow\uparrow \\ \downarrow\downarrow \\ (\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow)/\sqrt{2} \end{cases}$

$\leadsto$ Singulett hat symmetrischen Ortsanteil der WF!

14.4. Besetzungszahlen und Fock-Raum

Einteilchenzustände $\{\varphi_\alpha\}$ können n_α -fach besetzt werden:

Besetzungszahlen $n_\alpha = 0, 1$ Fermionen

$n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$ Bosonen

Gesamt-WF $\phi = |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle \longrightarrow |n_1 n_2 \dots\rangle = |n_\alpha\rangle$

Angabe der Besetzungszahlen (für feste φ_α)

charakterisiert Zustand vollständig!

Teilchenzahl $N = \sum_\alpha n_\alpha$

Vorsidenkonvention für Fermionen:

$$|\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = |n_\alpha\rangle \quad \text{für } \alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_N,$$

d.h. Zustände nach steigender Quantenzahl sortiert

Allgemeiner Zustand des Gesamtsystems:

$$\phi = \sum_{\{n_\alpha\}} \phi_{\{n_\alpha\}} |n_\alpha\rangle$$

$$\{n_\alpha\} = \{n_{\alpha_1}, \dots\} \quad \text{mit} \quad \sum_\alpha n_\alpha = N$$

Fock-Raum: Raum der WF $|n_\alpha\rangle$,

Teilchenzahl nicht fixiert, d.h. Überlagerung von Zust. mit versch. N

Übergang eines Ein-Teilchen-Systems $\varphi_\alpha \longrightarrow \varphi_\beta$ heißt also:

Vernichte ein Teilchen in α ($n_\alpha: 1 \rightarrow 0$), erzeuge ein Teilchen in β ($n_\beta: 0 \rightarrow 1$).

14.5. Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Fermionen

Zustand $|\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$

Hinzufügen eines Teilchens im Zustand $\alpha \rightarrow$ Erzeugungsoperator $a_\alpha^\dagger$

$$a_\alpha^\dagger |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle =: \begin{cases} |\alpha \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle & \alpha \neq \alpha_i \forall i \\ 0 & \exists i: \alpha = \alpha_i \end{cases}$$

$$\begin{aligned} a_\beta^\dagger a_\alpha^\dagger |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle &= |\beta \alpha \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = -|\alpha \beta \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle \\ &= -a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{[a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger]_+ = 0} \quad \text{Antikommutator} \quad (a_\alpha^{\dagger 2} = 0)$$

$$|\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = a_{\alpha_1}^\dagger \dots a_{\alpha_N}^\dagger |0\rangle, \quad |0\rangle \text{ Vakuum mit } N=0 \text{ Teilchen}$$

Matrixelemente:

$$\langle \alpha_N \dots \alpha_1 \alpha | a_\alpha^\dagger | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle = 1, \quad \text{alle anderen Matel. mit } a_\alpha^\dagger | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle \text{ sind Null,}$$

Adjungierter Operator:

$$\langle \alpha_N \dots \alpha_1 | a_\alpha | \alpha \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle = 1, \quad \text{alle anderen Null}$$

$$\Rightarrow a_\alpha |\alpha \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle \quad a_\alpha \text{ Vernichtungsoperator}$$

$$\text{allg.} \quad a_\alpha |\alpha_1 \dots \alpha_k \alpha \alpha_{k+1} \dots \alpha_N\rangle = (-1)^k |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$$

$$a_x |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = 0, \quad \text{da } x \text{ nicht vorhanden in } |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$$

$$\boxed{[a_\alpha, a_\beta]_+ = 0}$$

Teilchen kann nicht zweimal vernichtet werden: $a_\alpha^2 = 0$.

Beschreibungsformalismus:

$$|\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = |n_1 \dots\rangle \quad \alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_N$$

$$a_\alpha^\dagger |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = |\alpha \alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = (-1)^k |\alpha_1 \dots \alpha_k \alpha \alpha_{k+1} \dots \alpha_N\rangle$$

↑
"richtige Stelle"

$$a_\alpha^\dagger |n_1 \dots n_\alpha=0 \dots\rangle = |n_1 \dots n_\alpha=1 \dots\rangle (-1)^k \quad \left(k = \sum_{i < \alpha} n_i\right)$$

$$a_\alpha^\dagger |\dots n_\alpha=1 \dots\rangle = 0$$

$$a_\alpha |\dots n_\alpha=0 \dots\rangle = 0$$

$$a_\alpha |\dots n_\alpha=1 \dots\rangle = (-1)^k |\dots n_\alpha=0 \dots\rangle$$

$$a_\alpha^\dagger a_\alpha |\dots n_\alpha=0 \dots\rangle = 0$$

$$a_\alpha^\dagger a_\alpha |\dots n_\alpha=1 \dots\rangle = |\dots n_\alpha=1 \dots\rangle$$

$$a^\dagger a \equiv \text{Besetzungsoperator}$$

$$a_\alpha^\dagger a_\alpha |\dots n_\alpha \dots\rangle = n_\alpha |\dots n_\alpha \dots\rangle$$

(Ermitteln: 0, 1)

$$(a_\alpha^\dagger a_\alpha + a_\alpha a_\alpha^\dagger) |\dots n_\alpha=1 \dots\rangle = |\dots n_\alpha=1 \dots\rangle$$

$$(a_\alpha a_\alpha^\dagger + a_\alpha^\dagger a_\alpha) |\dots n_\alpha=0 \dots\rangle = |\dots n_\alpha=0 \dots\rangle$$

↪

$$[a_\alpha, a_\alpha^\dagger]_+ = 1$$

anpassen

(durchkreuzen)

$$[a_\alpha, a_\beta^\dagger]_+ = 0 \quad \alpha \neq \beta$$

Insgesamt

$$\begin{aligned} [a_\alpha, a_\beta^\dagger]_+ &= \delta_{\alpha\beta} \\ [a_\alpha, a_\beta]_+ &= [a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger]_+ = 0 \end{aligned}$$

(definiert alle Eigenschaften
des Erzeugers & Vernichters)

14.7. Darstellung von Operatoren

Ein-Teilchenoperator

$$\hat{A} \psi_\alpha = \sum_\beta A_{\beta\alpha} \psi_\beta$$

$$\langle \psi_\gamma | \hat{A} | \psi_\alpha \rangle = \sum_\beta A_{\beta\alpha} \underbrace{\langle \psi_\gamma | \psi_\beta \rangle}_{\delta_{\gamma\beta}} = A_{\gamma\alpha} \quad \left(\text{Matrixelemente von } \hat{A} \right)$$

In Fock-Raum - Notation:

$$\hat{A} |\alpha\rangle = \sum_\beta A_{\beta\alpha} |\beta\rangle = \sum_\beta A_{\beta\alpha} a_\beta^\dagger a_\alpha |\alpha\rangle$$

$\hat{A}$ wirkt auf Vielteilchenzustand:

$$\sum_{i=1}^N \hat{A}(i) |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle = \sum_i \sum_\beta A_{\beta\alpha_i} |\alpha_1 \dots \cancel{\alpha_i}^\beta \dots \alpha_N\rangle$$

$\nwarrow \nearrow$
 $\hat{A}$ auf jedes Teilchen

$$= \sum_i \sum_\beta A_{\beta\alpha_i} a_\beta^\dagger a_{\alpha_i} |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$$

$\nwarrow \nearrow$
evtl. Vertauschung kann kompensieren
sich

$$= \sum_{\alpha\beta} A_{\beta\alpha} a_\beta^\dagger a_\alpha |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$$

$\sim$

$$\boxed{\sum_i \hat{A}(i) = \sum_{\alpha\beta} A_{\beta\alpha} a_\beta^\dagger a_\alpha}$$

14.6. Transformation von Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

Bisher: Basiszustände ψ_α beliebig

Trasfo $\psi_\alpha \rightarrow \varphi_\beta$:

$$|\varphi_\beta\rangle = \sum_\alpha a_{\beta\alpha} |\psi_\alpha\rangle = \sum_\alpha |\psi_\alpha\rangle \langle\psi_\alpha|\varphi_\beta\rangle$$

$$\langle\varphi_\beta|\varphi_\gamma\rangle = \sum_\alpha \langle\varphi_\beta|\psi_\alpha\rangle a_{\gamma\alpha} = a_{\beta\gamma}$$

Trasfo der Op:

$$b_\beta^+ = \sum_\alpha a_{\beta\alpha} a_\alpha^+$$

$$b_\beta = \sum_\alpha a_{\beta\alpha}^* a_\alpha \quad a_{\beta\alpha}^* = \langle\varphi_\beta|\psi_\alpha\rangle$$

Kommutatoren:

$$[b_\gamma^+, b_\delta^+]_+ = \sum_{\alpha\beta} a_{\gamma\alpha} a_{\delta\beta} [a_\alpha^+, a_\beta^+]_+ = 0$$

$$[b_\gamma, b_\delta]_- = \dots = 0$$

$$[b_\gamma, b_\delta^+]_+ = \sum_{\alpha\beta} a_{\gamma\alpha}^* a_{\delta\beta} [a_\alpha, a_\beta^+]_+ = \sum_\alpha a_{\gamma\alpha}^* a_{\delta\alpha}$$

$$= \sum_\alpha \langle\varphi_\gamma|\psi_\alpha\rangle \underbrace{\langle\psi_\alpha|\varphi_\delta\rangle}_{\delta_{\alpha\delta}} = \delta_{\gamma\delta} //$$

Speziell Ortsdarstellung: $\beta \rightarrow \vec{R}, \quad b_\beta^+ \rightarrow \hat{\psi}^+(\vec{R})$

Eigenfunktion $\varphi_\beta \rightarrow \delta(\vec{r} - \vec{R})$

$$a_{\beta\alpha} \rightarrow \int d^3r \psi_\alpha^*(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{R}) = \psi_\alpha^*(\vec{R})$$

Trasfo:

$$\hat{\psi}^+(\vec{r}) = \sum_\alpha \psi_\alpha^*(\vec{r}) a_\alpha^+ \quad ; \quad a_\alpha^+ = \int d^3R \hat{\psi}^+(\vec{R}) \psi_\alpha(\vec{R})$$

$$\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_\alpha \psi_\alpha(\vec{r}) a_\alpha \quad ; \quad a_\alpha = \int d^3R \hat{\psi}(\vec{R}) \psi_\alpha^*(\vec{R})$$

$$[\hat{\psi}^+, \hat{\psi}^+]_+ = [\hat{\psi}, \hat{\psi}]_- = 0 \quad ; \quad [\hat{\psi}(\vec{R}), \hat{\psi}^+(\vec{R}')] = \delta(\vec{R} - \vec{R}')$$

Nämlid:

$$[\hat{\psi}(\vec{R}), \hat{\psi}^+(\vec{R}')]_+ = \sum_{\alpha\beta} \psi_\alpha(\vec{R}) \psi_\beta^*(\vec{R}') [a_\alpha, a_\beta^+] = \sum_\alpha \psi_\alpha(\vec{R}) \psi_\alpha^*(\vec{R}')$$

$$= \sum_\alpha \langle\vec{R}'|\psi_\alpha\rangle \langle\psi_\alpha|\vec{R}\rangle = \delta(\vec{R} - \vec{R}')$$

vollst. orth. norm. System

Dichte:

$$\hat{n}_\alpha = a_\alpha^+ a_\alpha \rightarrow \hat{n}(\vec{R}) = \hat{\psi}^+(\vec{R}) \hat{\psi}(\vec{R})$$

$$\hat{N} = \int d^3R \hat{\psi}^+(\vec{R}) \hat{\psi}(\vec{R})$$

Zweiteilchenoperator

$$\hat{V}(1,2) \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) = \sum_{\gamma\delta} V_{\gamma\delta, \alpha\beta} \psi_\gamma(1) \psi_\delta(2)$$

$$\hat{V}_{\gamma\delta, \alpha\beta} = \langle \gamma\delta | \hat{V} | \alpha\beta \rangle \equiv \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_\gamma^*(1) \psi_\delta^*(2) V(1,2) \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2)$$

$\begin{matrix} \uparrow\uparrow & \uparrow\uparrow \\ 11 & 12 \end{matrix}$

↑ symmetrisch nicht? Nein!

(Matrixelemente von $\hat{V}$)

$\hat{V}$ wirkt auf Vielteilchenzustand:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \hat{V}(i,k) |a_1 \dots a_N\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \sum_{\gamma\delta} V_{\gamma\delta, a_i a_k} |a_1 \dots \overset{\delta}{\cancel{a_i}} \dots \overset{\gamma}{\cancel{a_k}} \dots a_N\rangle$$

↑ Doppelzählung von Paaren verhindern

$$= \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \sum_{\gamma\delta} V_{\gamma\delta, a_i a_k} a_\gamma^\dagger a_\delta^\dagger a_{a_k} a_{a_i} |a_1 \dots a_N\rangle$$

Reihenfolge wichtig: erst vernichten, dann erzeugen! (umgekehrte Reihenfolge erzeugen!)

Reihenfolge! Falsch wäre

$$a_\gamma^\dagger a_{a_k} a_\delta^\dagger a_{a_i} = -a_\gamma^\dagger a_\delta^\dagger a_{a_k} a_{a_i} + a_\delta^\dagger a_{a_i} \delta_{a_k \gamma}$$

$$= \underset{\uparrow \text{richtig}}{a_\gamma^\dagger a_\delta^\dagger a_{a_k} a_{a_i}} + \underset{\uparrow \text{Zusatzterm}}{-1}$$

z.B. $a_1^\dagger a_{a_2} a_2^\dagger a_{a_1} |a_1, a_2\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger a_{a_2} a_{a_1} |a_1, a_2\rangle + \delta_{a_2 1} a_2^\dagger a_{a_1} |a_1, a_2\rangle$

$$= (1 - \delta_{a_2 1}) |a_1, a_2\rangle \quad (a_2 \text{ kann nicht zweimal erzeugt werden})$$

Damit:

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \hat{V}(i,k) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} V_{\gamma\delta, \alpha\beta} a_\gamma^\dagger a_\delta^\dagger a_\alpha a_\beta$$

$$V_{\gamma\delta, \alpha\beta} = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_\gamma^*(1) \psi_\delta^*(2) V(1,2) \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2)$$

Hamilton-Op:

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_0(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \hat{V}(i, k)$$

$$= \sum_{\alpha \beta} H_{\alpha \beta}^0 a_{\beta}^{\dagger} a_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta \gamma \delta} V_{\gamma \delta, \alpha \beta} a_{\gamma}^{\dagger} a_{\delta}^{\dagger} a_{\beta} a_{\alpha} \quad (*)$$

Spezial: Sei $\{\psi_{\alpha}\}$ orthon. Basis aus EF von $\hat{H}_0$.

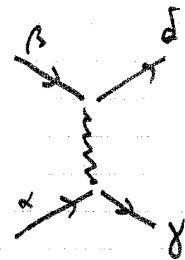
$$\hat{H}_0 \psi_{\alpha} = \epsilon_{\alpha} \psi_{\alpha}, \quad H_{\alpha \beta}^0 = \delta_{\alpha \beta} \epsilon_{\alpha}$$

$$\Rightarrow \hat{H} = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \underbrace{a_{\alpha}^{\dagger} a_{\alpha}}_{\hat{n}_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta \gamma \delta} V_{\gamma \delta, \alpha \beta} a_{\gamma}^{\dagger} a_{\delta}^{\dagger} a_{\beta} a_{\alpha}$$

$$\text{SGL: } -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \hat{H} \phi$$

Einkildeterm: nur Phasendrehung

Zweikildeterm



Obige Notwend. ausschreiben:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha \beta} a_{\beta}^{\dagger} \int d^3r \psi_{\beta}^*(r) \hat{H}_0 \psi_{\alpha}(r) a_{\alpha}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta \gamma \delta} a_{\gamma}^{\dagger} a_{\delta}^{\dagger} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{\gamma}^*(1) \psi_{\delta}^*(2) V(1,2) \psi_{\beta}(2) \psi_{\alpha}(1) a_{\beta} a_{\alpha}$$

Mit $\hat{\psi}^{\dagger}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) a_{\alpha}^{\dagger}$ etc. ist Übergang zur Operatorstellung möglich:

$$\hat{H} = \int d^3r \hat{\psi}^{\dagger}(\vec{r}) \hat{H}_0 \hat{\psi}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \hat{\psi}^{\dagger}(1) \hat{\psi}^{\dagger}(2) V(1,2) \hat{\psi}(2) \hat{\psi}(1)$$

↑ Worauf wirkt $\hat{H}_0$? auf $\vec{r}$!

(**)

(*) und (**) werden üblicherweise als 2. Quantisierung bezeichnet.

(H sieht aus wie Erwartungswert.)

Diese Berechnung ist aber irreführend — entscheidend ist nur Basiswahl.

14.8. Austauschenergie und Hartree-Fock-Näherung (Fermionen)

Vielteilchensystem ohne WW : $|\phi\rangle = |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$ (Exakter Grundzustand hat diese Form!)

-11-

mit WW:

$|\phi\rangle =$ -11- kann nur Näherung sein!

(In einem Wechselwirkenden System ist Vielteilchenzustand i.e. nicht ein Produkt von Einteilchenzuständen!)

Wenn man $|\phi\rangle = |\alpha_1 \dots \alpha_N\rangle$ als Slater-Det. als Näherung-Ansatz für die Vielteilchen-WF benutzt, dann $\rightarrow$ Hartree-Fock-Näherung.

Vorher: $\hat{n}(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r})$ (Entfernen-) Dichte

$\hat{n}_2(\vec{r}, \vec{r}') = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r})$ Zweiteildendichte

(Erinnerung: $\hat{H}_{\text{WW-Potential}} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{n}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$)

Achtung: $\langle \hat{n}_2(\vec{r}, \vec{r}') \rangle \neq \langle \hat{n}(\vec{r}) \rangle \langle \hat{n}(\vec{r}') \rangle = \langle \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \rangle \langle \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \rangle$

Auch ohne Wechselwirkung (nur aus Pauli-Prinzip, bzw.

Antisymmetrie der WF, siehe gleich)

Ziel: Berechnen von $\langle \hat{H} \rangle$ mit Produkt-WF-Ansatz

$\langle \hat{H} \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ (Hartree-Fock)

$\langle \hat{H}_0 \rangle = \sum_{\alpha\beta} \hat{H}_{\beta\alpha}^0 \langle \alpha_N \dots \alpha_1 | a_\beta^\dagger a_\alpha | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle$

$\stackrel{\text{diagonal}}{=} \sum_{\alpha} H_{\alpha\alpha}^0 \langle \alpha_N \dots \alpha_1 | \hat{n}_{\alpha} | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle = \sum_{\alpha} H_{\alpha\alpha}^0$

$\uparrow$
besetzte Zustände

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta \gamma \delta} V_{\gamma \delta, \alpha \beta} \langle \alpha_1 \dots \alpha_n | a_\gamma^\dagger a_\delta^\dagger a_\beta a_\alpha | \alpha_1 \dots \alpha_n \rangle$$

2 Typen von Beiträgen: $\alpha = \gamma = \alpha_i, \beta = \delta = \alpha_k$
 $(i \neq k)$ $\alpha = \delta = \alpha_i, \beta = \gamma = \alpha_k$

Die zweite Variante liefert "-" wegen $a_\gamma^\dagger a_\delta^\dagger a_\beta a_\alpha = -a_\gamma^\dagger a_\delta^\dagger a_\alpha a_\beta$
für $\alpha \neq \beta$.

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq k \\ (i \neq k \text{ gibt } 0)}} (V_{\alpha_i \alpha_k, \alpha_i \alpha_k} - V_{\alpha_k \alpha_i, \alpha_i \alpha_k})$$

V-Matrixelemente einsetzen:

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' V(\vec{r}, \vec{r}') \sum_{i,k} \left(|\psi_{\alpha_i}(\vec{r})|^2 |\psi_{\alpha_k}(\vec{r}')|^2 - \psi_{\alpha_i}(\vec{r}) \psi_{\alpha_k}(\vec{r}') \psi_{\alpha_k}^*(\vec{r}) \psi_{\alpha_i}^*(\vec{r}') \right)$$

Interpretation:

$$\sum_i |\psi_{\alpha_i}(\vec{r})|^2 = n(\vec{r}) \quad \text{Eichteildichte}$$

$$\sum_i \psi_{\alpha_i}(\vec{r}) \psi_{\alpha_i}^*(\vec{r}') = n_x(\vec{r}, \vec{r}') \quad \text{Austauschdichte}$$

$$\langle V \rangle = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' V(\vec{r}, \vec{r}') n_2(\vec{r}, \vec{r}') \quad \text{Zweiteilchendichte } n_2 = \langle n_2 \rangle$$

$$n_2(\vec{r}, \vec{r}') = n(\vec{r}) n(\vec{r}') - |n_x(\vec{r}, \vec{r}')|^2$$

keine Korrelationen Austauschkorrelation

$$\langle V \rangle = V_H + V_X$$

Hartree

Fock

→ Austauschenergie

Diskussion:

- $\psi_{\alpha_i}(\vec{r}) \psi_{\alpha_k}^*(\vec{r})$ liefert nur Beitrag, wenn die $\psi_{\alpha_i}, \psi_{\alpha_k}$ überlappen!
- Austauschterm gewährleistet Ausweichen der Teilchen infolge des Pauli-Prinzips, denn

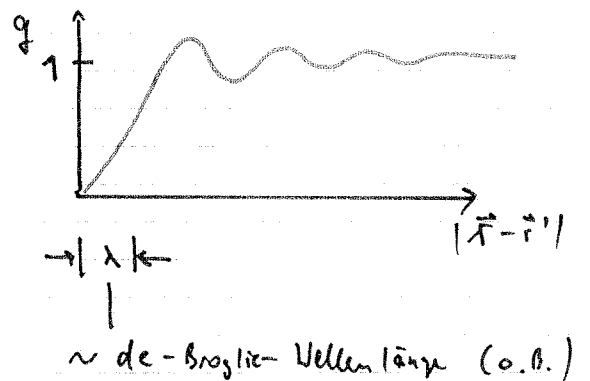
$$n_2(\vec{r}, \vec{r}') \xrightarrow{\vec{r}' \rightarrow \vec{r}} 0, \quad \text{"Austauschloch" um jedes Teilchen}$$

Speziell: homogenes Gas.

$$n(\vec{r}) = n = \text{const}$$

$$n_x(\vec{r}, \vec{r}') = n_x(\vec{r} - \vec{r}')$$

$$n_2(\vec{r}, \vec{r}') = n^2 g(\vec{r} - \vec{r}')$$

! Austauschloch ohne WW, nur Pauli-Prinzip!

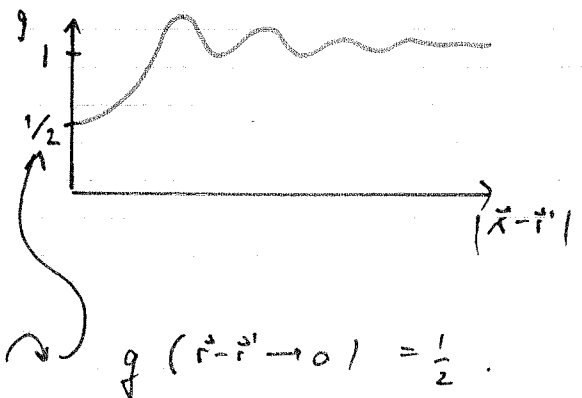
Wenn noch (abstoßende) WW dazu: zusätzliches Ausweichen!

→ „Korrelationen“ (Coulomb-Korrelationen)

$$V_x \rightarrow V_{xc} \quad (\text{exchange Correlation})$$

Mit Spin: $\psi_x \rightarrow \chi(\sigma) \psi(\vec{r})$

Austausch wirkt nur für gleiche Spins

(klar: $\alpha=\uparrow, \beta=\downarrow$ setzt gleiche Orte & gleiche Spins voraus)In n_2 summieren (mitteln) über alle spins → $g(\vec{r} - \vec{r}' \rightarrow 0) = \frac{1}{2}$.

Hartree - Fock - Näherung praktisch:

Bisher: Einteilchen-Fkt ψ_{α} in $|\phi\rangle$ beliebig

Jetzt: Wähle das ψ_{α} so, daß $\langle H \rangle \rightarrow \min$ (Ritz)

damit $\psi_{\alpha} \rightarrow \psi_i$ spezielle Einteilchen-Fkt

$$\langle H \rangle = \sum_i H_{ii}^0 + \frac{1}{2} \sum_{ik} (V_{ik,ik} - V_{ki,ik}) \longrightarrow \min$$

mit Nebenbed $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1 \quad \leadsto \text{Lagrange-Parameter:}$

$$\delta \left(\langle H \rangle - \sum_i \varepsilon_i \int d^3r |\psi_i|^2 \right) = 0$$

Resultat der Variation:

$$H^0 \psi_i(\vec{r}) + \int d^3r' V(\vec{r}, \vec{r}') \left(\sum_k |\psi_k(\vec{r}')|^2 \psi_i(\vec{r}') - \sum_k \psi_k^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_k(\vec{r}') \right) = \varepsilon_i \psi_i$$

$$H^0 \psi_i(\vec{r}) + V_H^{(\vec{r})} \psi_i(\vec{r}) + \underbrace{\int d^3r' V_X(\vec{r}, \vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}_{\text{Austausch-Integraloperator (nichtlokal!)}} = \varepsilon_i \psi_i \quad *$$

Da V_H & V_X alle Zustände ψ_k enthalten, muß Problem durch Iteration gelöst werden:



(*)

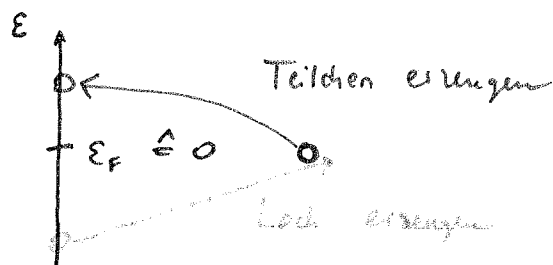
Sieht so aus, als ob $\vec{r}$ -Teilchen in

effektivem Feld (Potential) befindet, was von allen Teilchen selbst hervorgerufen wird

"Molekularfeldnäherung" ($\hat{=}$ Hartree - Fock)

"Methode des selbstkonsistenten Feldes"

Wenn man Energien relativ zu ϵ_F misst, dann ist Lochenergie ($-\epsilon_x$) positiv. $\rightarrow$ Sowohl das Erzeugen von Teilchen als auch von Löchern kostet Energie!



Operatoren:

$$\hat{A} \rightarrow a_p^\dagger A_{\beta\alpha} a_\alpha \rightarrow \begin{cases} a_p^\dagger b_\alpha^\dagger & \text{falls } \epsilon_p > \epsilon_F \\ & \epsilon_\alpha < \epsilon_F \\ b_p a_\alpha & \text{falls } \epsilon_\alpha > \epsilon_F \\ & \epsilon_p < \epsilon_F \end{cases}$$

- Paarerzeugung bzw. Paarvernichtung in Dirac-Theorie
- Erzeugung/Vernichtung eines Teilchen-Loch-Paares in FK-Theorie; tatsächlich ist das Sprung eines Teilchens über Fermi-Energie!

14.9. Teilchen und Löcher

Löcherbild $\leftarrow$ Dirac-81
Festkörperphysik

Bisher: Vakuum $|0\rangle \equiv$ keine Teilchen

Jetzt: Neuer Referenzzustand („Vakuum“) $|0\rangle$, wo

Zustände α mit $\epsilon_\alpha < \epsilon_F$ besetzt,

— — — — — $\epsilon_\alpha > \epsilon_F$ unbesetzt (ϵ_F : Fermi-Energie)

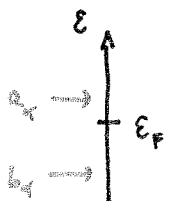
Ⓐ $\epsilon_\alpha > \epsilon_F$: $a_\alpha^\dagger |0\rangle \neq 0$; $a_\alpha |0\rangle = 0$

Ⓑ $\epsilon_\alpha < \epsilon_F$: $a_\alpha^\dagger |0\rangle = 0$; $a_\alpha |0\rangle \neq 0$

Umkehrspektrum: $a_\alpha = b_\alpha^\dagger$ Erzeuger eines Loches

$a_\alpha^\dagger = b_\alpha$ Vernichter eines Loches

$b_\alpha^\dagger |0\rangle \neq 0$, $b_\alpha |0\rangle = 0$



$[a_\alpha, a_\beta^\dagger]_+ = \delta_{\alpha\beta} \longrightarrow [b_\alpha^\dagger, b_\beta]_+ = [b_\beta, b_\alpha^\dagger]_+ = \delta_{\alpha\beta}$

$[a_\alpha, a_\alpha^\dagger]_+ = 0 \longrightarrow [b_\alpha, b_\alpha] = 0$, $[b_\alpha^\dagger, b_\alpha^\dagger] = 0$ analog

Löcheroperatoren vertauschen wie Teilchenop.!

Ansprachen $[a, b]_+ = [a, b^\dagger] = 0 = \dots$ (verschiedene Zustände!)

Hamilton-Op.:

$\hat{H}_0 = \sum \epsilon_\alpha \hat{n}_\alpha = \sum_{\epsilon_\alpha > \epsilon_F} \epsilon_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha + \sum_{\epsilon_\alpha < \epsilon_F} \epsilon_\alpha \underbrace{b_\alpha b_\alpha^\dagger}_{1 - b_\alpha^\dagger b_\alpha}$

$\hat{H}_0 = \underbrace{\sum_{\epsilon_\alpha < \epsilon_F} \epsilon_\alpha}_{\text{Vakuum-Energie}} + \underbrace{\sum_{\epsilon_\alpha > \epsilon_F} \epsilon_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha}_{\text{Teilchen-Energie}} + \sum_{\epsilon_\alpha < \epsilon_F} (-\epsilon_\alpha) \underbrace{b_\alpha^\dagger b_\alpha}_{\substack{\text{Loch-} \\ \text{Energie}}}$

14.10. Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für Bosonen

Im wesentlichen analog zu Fermionen, aber

- Symmetrie statt Antisymmetrie der Gesamt-WF $\rightarrow$ keine V_2 -Wechsel
- Besetzungszahlen $n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$ (statt nur $n_\alpha = 0, 1$)

Zunächst:

$$\begin{aligned} a_\alpha^\dagger | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle &\propto | \alpha \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle \\ a_\beta^\dagger a_\alpha^\dagger | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle &\propto | \beta \alpha \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle \\ a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger | \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle &\propto | \alpha \beta \alpha_1 \dots \alpha_N \rangle \end{aligned} \quad \rangle =$$

$$a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger = a_\beta^\dagger a_\alpha^\dagger$$

analog

Kommen zeigen wir

$$\begin{aligned} [a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger] &= 0 \\ [a_\alpha, a_\beta] &= 0 \\ [a_\alpha, a_\beta^\dagger] &= \delta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

Vertauschungsrel.
für Bosonen

Beschreibungszahl Formalismus:

$$a_\alpha^\dagger | n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \dots n_\alpha \dots \rangle \propto | n_{\alpha_1} n_{\alpha_2} \dots n_\alpha + 1 \dots \rangle$$

$$n_\alpha = 0, 1, 2, \dots$$

Die Proportionalitätsfaktoren sollen so gewählt sein, daß Formalismus dem der Fermionen möglichst ähnlich wird.

$$a^\dagger | n \rangle = c_{n+1} | n+1 \rangle$$

$$a^\dagger | n-1 \rangle = c_n | n \rangle$$

$$\rightarrow \langle n | a^\dagger | n-1 \rangle = c_n \langle n | n \rangle = c_n$$

$$\langle n-1 | a | n \rangle = c_n^*$$

$$a | n \rangle = c_n^* | n-1 \rangle \quad \rightarrow a^\dagger a | n \rangle = a^\dagger c_n^* | n-1 \rangle = |c_n|^2 | n \rangle$$

Forderung: $a^\dagger a$ soll Teilchenzahl-Operator sein. $\rightarrow c_n = \sqrt{n}$ reell

Damit:

$$\begin{aligned}
 a^\dagger |n-1\rangle &= \sqrt{n} |n\rangle & \leadsto (a a^\dagger - a^\dagger a) |n\rangle &= |n\rangle \\
 a |n\rangle &= \sqrt{n} |n-1\rangle & \leadsto [a_\alpha, a_\beta^\dagger] &= \delta_{\alpha\beta} \\
 a^\dagger a |n\rangle &= \hat{n} |n\rangle = n |n\rangle & & \\
 a a^\dagger |n\rangle &= (n+1) |n\rangle & n_\alpha &= a_\alpha^\dagger a_\alpha
 \end{aligned}$$

Ortsdarstellung:

$$\begin{aligned}
 \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) &= \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(\vec{r}) a_{\alpha}^\dagger & [\hat{\psi}, \hat{\psi}] &= [\hat{\psi}^\dagger, \hat{\psi}^\dagger] = 0 \\
 \hat{\psi}(\vec{r}) &= \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(\vec{r}) a_{\alpha} & [\hat{\psi}(\vec{r}), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}')] &= \delta(\vec{r} - \vec{r}')
 \end{aligned}$$

Systemzustand:

$$\begin{aligned}
 (a^\dagger)^n |0\rangle &= \sqrt{n!} |n\rangle & \leadsto |n\rangle &= \frac{(a^\dagger)^n}{\sqrt{n!}} |0\rangle \\
 |n_1 n_2 n_3 \dots\rangle &= \prod_{\alpha} \frac{(a_{\alpha}^\dagger)^{n_{\alpha}}}{\sqrt{n_{\alpha}!}} |0\rangle
 \end{aligned}$$

Darstellung von Operatoren: analog zu Teilchen (siehe Beweis)

$$\text{Erk\u00f6rchen-Op} \quad \sum_i \hat{A}(i) \rightarrow \sum_{\alpha\beta} a_{\beta}^\dagger A_{\beta\alpha} a_{\alpha}$$

$$\text{Zweik\u00f6rper-Op} \quad \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(ij) \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} a_{\gamma}^\dagger a_{\delta}^\dagger V_{\alpha\beta, \gamma\delta} a_{\beta} a_{\alpha}$$

\u00dcbergangsamplitude:

$$\langle \dots n_{\beta+1} \dots n_{\alpha}-1 \dots | a_{\beta}^\dagger A_{\beta\alpha} a_{\alpha} | \dots n_{\alpha} \dots n_{\beta} \dots \rangle = A_{\beta\alpha} \sqrt{n_{\beta+1}} \sqrt{n_{\alpha}}$$

\u2192 \u00dcb-Wahrscheinlichkeit durch Quadrieren

$$P_{\alpha \rightarrow \beta} = |A_{\beta\alpha}|^2 (n_{\beta}+1) n_{\alpha}$$

Bes. zahl des
Endzustandes (!)\u2190 Bes. zahl des Ausgangszustandes
(plausibel)

$n_{\beta} = 0$ positiver \u00dcs
n\u2082 = 0 nicht m\u00f6glich