II Mathematische Grundlagen der Quantentheorie eines Teilchens

1. Operatoren und Kommutatoren

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

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

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

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

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

$$\underline{A}\,\psi_1 = \varphi_1 \,,\; \underline{A}\,\psi_2 = \varphi_2 \implies \underline{A}\,(\underbrace{c_1\psi_1 + c_2\psi_2}_{\text{lineare Superposition}}) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

, c_1, c_2 sind komplexe Zahlen

lineare Operatoren erhalten Eigenschaft der herkömmlichen Welleninterferenz

Beispiel: Impuls $\vec{p}$ ist linearer Operator:

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

Exponentialfunktion ist nicht linearer Operator:

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

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

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

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

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

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

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

e) Kommutatordefinition:

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

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

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

Beispiele:

$$[x, \tfrac{\hbar}{i}\partial_x] = [x, p_x] = i\hbar$$

$$[y, \tfrac{\hbar}{i}\partial_x] = [y, p_x] = 0$$

allgemeine Kommutatorregel für kartesische Koordinaten:

$$\Big[x_i, \tfrac{\hbar}{i}\underset{=\partial_j}{\partial_{x_j}}\Big] = [x_i, p_j] = i\hbar\,\delta_{ij} \qquad \partial_{x_j} = \partial_j = \frac{\partial}{\partial x_j}$$

Impuls und Ort zu denselben kartesischen Richtungen vertauschen nicht.

2. Skalarprodukt und Operatoren

a) Definition Skalarprodukt zweier Funktionen φ, ψ

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

Eigenschaften:

- lineare Abbildung in ψ und φ
- $(\varphi, \psi)^* = (\psi, \varphi)$

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

b) $\underline{A}^+$ heißt zu $\underline{A}$ „adjungierter Operator", wenn

$$(\underline{A}^+\varphi, \psi) = (\varphi, \underline{A}\,\psi) \quad : \text{Konstruktionsvorschrift}$$

d.h.: $\int d^3r\, \underline{\underline{(A^+\varphi)}}^*\, \psi \overset{!}{=} \int d^3r\, \varphi^*\, (\underline{A}\,\psi)$ $\quad A^+$ ablesen

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

Beispiele

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

partielle Integration

$$\int d^3r \Big(\underbrace{\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}}_{\vec{p}^+}\, \varphi(\vec{r})\Big)^* \psi(\vec{r}) \quad \text{mit } \vec{\underline{p}}^+ = \vec{\underline{p}}$$

$\vec{r}$ ist hermitesch $\int d^3r\, \varphi^*(\vec{r})\, \vec{r}\, \psi(\vec{r}) = \int d^3r\, (\vec{r}\,\varphi(\vec{r}))^*\, \psi(\vec{r}) \Rightarrow \vec{r}^+ = \vec{r}$

d) adjungierter Operator eines Produkts von Operatoren:

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

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

$$\int d^3r\, \varphi^* \vec{\nabla} (\vec{r}\, \psi) = - \int d^3r\, \vec{\nabla} \varphi^* (\vec{r}\, \psi) = \int d^3r \Big(\underbrace{- \bar{r}\, \vec{\nabla}}_{(r\vec{\nabla})^+} \varphi\Big)^* \psi$$

3. Eigenwertgleichungen für hermitesche Operatoren

$\underline{A}\, \varphi_a = a\, \varphi_a$, $\underline{A}$ sei hermitesch , $\underline{A} = \underline{A}^+$

Welche Eigenschaften haben Eigenwerte a, welche die Eigenfunktionen φ

a) Erwartungswerte hermitescher Operatoren:

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

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

b) Eigenwerte hermitescher Operatoren:

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

Erwartungswert für stationären Zustand / Eigenfunktion φ_a

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

$\Downarrow$ $a = a^*$ Die Eigenwerte sind reell.

$\longrightarrow$ später: Messgrößen („Observable") in QM werden in der Theorie hermitesche Operatoren zugeordnet

c) Eigenfunktion hermitescher Operatoren:

$\underline{A}\, \varphi_n = a_n\, \varphi_n$, $\underline{A}\, \varphi_m = a_m\, \varphi_m$ 2 Eigenfunktion $\varphi_{n/m}$ zu Eigenwerten $a_{n/m}$

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

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

$$\underline{A}\,\varphi_m = a_m\,\varphi_m \qquad\qquad \underline{A}\,\varphi_n = a_n\,\varphi_n$$

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

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

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

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

Eigenfunktion zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal u. normierbar.

ii) falls entartet ($a_m = a_n$), so kann i.a. nicht $(\varphi_n, \varphi_m) = 0$ gefolgert, kann nach Schmidtschem Orthogonalisierungsverfahren orthogonalisiert werden.

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

d) Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators genügen der Vollständigkeitsrelation:

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

<u>Beispiele:</u>

- Sinus-Funktionen $[0, a]$ im Kastenpotential sind ein vollständiges Funktionssystem auf $[0, a]$
- ebene Wellen $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ bilden $(-\infty, +\infty)$ ein vollständiges System

Folgerung zur Darstellung beliebiger Wellenfunktionen:

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

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

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

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

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