III Stationäre und Eigenwertprobleme

stationäre Schrödingergleichung als Eigenwertproblem:

$$\underline{H}\,\varphi_n(\vec{r}) = E_n\,\varphi_n(\vec{r}) \quad , \quad \underline{H} = \underline{T} + \underline{V}(\vec{r}, \vec{p}, \cancel{t})$$

liefert: i) Energieeigenwerte E_n (Messwerte)

ii) vollständiges System $\{\varphi_n\}$ für Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung:

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

diskutieren:
- Eigenwertproblem f. Ort / Impuls
- Eigenwertproblem f. Hamiltonoperatoren
  - harmonischer Oszillator
  - stückweise konstante Potentiale
  - H-Atom und Periodensystem
  - Moleküle
  - Konstante externe Felder

1. Orts- und Impulsoperator

a) Ortoperator: $\vec{r}$, Eigenwert $\vec{\xi}$ (beides Zahlen)

$$\vec{r}\,\varphi_{\xi}(\vec{r}) = \vec{\xi}\,\varphi_{\xi}(\vec{r})$$

Wahl: $\varphi_{\xi}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{\xi})$ (Distribution)

ξ als kontinuierliche Variable

$\downarrow$ $\sum_n \rightarrow \int d^3\xi \quad , \quad \delta_{n_1 n_2} \rightarrow \delta(\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2)$

Vollständigkeit: $\int d^3\xi \; \varphi^*_{\vec\xi}(\vec r)\; \varphi_{\vec\xi}(\vec r\,') = \delta(\vec r - \vec r\,')$

Orthonormierbarkeit: $\int d^3 r \; \varphi^*_{\vec\xi_1}(\vec r)\; \varphi_{\vec\xi_2}(\vec r) = \delta(\vec\xi_1 - \vec\xi_2)$

Entwicklung von $\underline{\Psi(\vec r, t)} = \int d^3\xi \; C(\xi, t)\; \varphi_\xi(\vec r) = \underline{C(\vec r, t)}$

Die Wellenfunktion $\Psi(\vec r, t)$ ist der Entwicklungskoeffizient wenn nach den Eigenfunktionen von $\vec r$ entwickelt wird.

<u>b) Impulsoperator</u> $\quad \hat{\vec p} = \frac{\hbar}{i}\vec\nabla$

$$\hat{\vec p}\; \varphi_{\vec p}(\vec r) = \vec p\; \varphi_{\vec p}(\vec r)$$

$$\frac{\hbar}{i}\vec\nabla\; \varphi_{\vec p}(\vec r) = \vec p\; \varphi_p(\vec r) \quad \longrightarrow \quad \varphi_{\vec p}(\vec r) = N e^{i\frac{\vec p\cdot\vec r}{\hbar}}$$

N: Normierungsfaktor

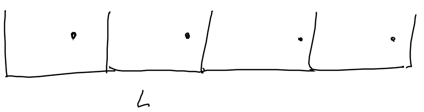
Beweis durch Einsetzen

Normierung: $\int d^3 r\; \varphi^*_{\vec p}(\vec r)\; \varphi_{\vec p}(\vec r) \overset{!}{=} 1$

(N bestimmen)

$$|N|^2 \int d^3 r\; e^{-i\frac{\vec p\cdot\vec r}{\hbar}}\, e^{+i\frac{\vec p\cdot\vec r}{\hbar}} = |N|^2 \cdot \int d^3 r$$

um Normierung zu sichern: „periodische Fortsetzung“:



L

$V = L^3$

identische Physik in jedem Kasten und periodische Fortsetzung

$\rightsquigarrow \int_V d^3r = V$ (TP IV: thermodynamischer Limes)

$N = \frac{1}{\sqrt{V}}$

Folge der Periodizität: $\vec{p}$ als reeller Vektor wird eingeschränkt

$$e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}} \stackrel{!}{=} e^{i\vec{p}\cdot(\vec{r}+nL\vec{e}_x + mL\vec{e}_y + \ell L\vec{e}_z)\frac{1}{\hbar}}$$

$i = x, y, z$

$$\rightsquigarrow e^{inL\frac{p_i}{\hbar}} \stackrel{!}{=} 1 \quad \rightsquigarrow \quad n\frac{p_i L}{\hbar} = N\,2\pi \quad \rightsquigarrow \quad \Delta p_i = \frac{2\pi}{L}\hbar$$

Die Eigenfunktionen d. Impulses $\vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$ sind $\varphi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}\, e^{i\frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$

$\vec{p} \in$ reeller Zahl mit $\Delta p_i = \frac{2\pi}{L}\hbar$, f. Rechnung $L \to \infty$ $\Delta p_i \to dp$

Vollständigkeit und Orthonormierbarkeit wie ebene Wellen gegeben.

2. Harmonischer Oszillator

Quantisierung eines Teilchens im harmonischen Potential

eindimensional $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, ω: Frequenz, $\vec{p} \to p_x$
m: Masse

$$\underline{H} = \frac{\underline{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad p_x = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$$

gesucht: $\underline{H}\,u_\lambda = \lambda\, u_\lambda$ Lösung

mit $\underline{H} = -\frac{\hbar^2 d^2}{2m\,dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \longrightarrow$ Dgl. 2. Ordnung.

verschiedene Mgl. Eigenwertproblem zu lösen:

hsg. Dgl / algebraische Methoden

2.1. Algebraische Formulierung

def. 2 neue Operatoren:

$$a^{(+)} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x \overset{+}{(-)} i \left(\frac{1}{m\omega\hbar}\right)^{1/2} p \right\}$$

a, a^+ sind zueinander adjungiert! $(a^+)^+ = a$

benötige: i) Hamiltonoperator, ii) Vertauschungsrelationen

$$a a^+ = \frac{1}{2}\left(\frac{m\omega}{\hbar} x^2 - \frac{i}{\hbar}(xp - px) + \frac{1}{m\omega\hbar} p^2 \right)$$

$$a^+ a = \frac{1}{2}\left(\frac{m\omega}{\hbar} x^2 + \frac{i}{\hbar}(xp - px) + \frac{1}{m\omega\hbar} p^2 \right)$$

i) $$H = \frac{\hbar\omega}{2}(a a^+ + a^+ a) \underset{\text{Probe}}{=} \hbar\omega\left(\frac{p^2}{2m\hbar\omega} + \frac{1}{2}\frac{m}{\hbar}\omega x^2 \right)$$

$aa^+ - a^+a = 1 \longrightarrow$ siehe (ii)

$$\boxed{H = \hbar\omega\left(a^+ a + \frac{1}{2}\right)}$$

Hamiltonoperator d. harmonischen Oszillators

ii) $$[a, a^+] = a a^+ - a^+ a = -\frac{i}{\hbar}[x, p] = 1$$

$$\boxed{[a, a^+] = 1}$$

Kommutator der „Leiteroperatoren"

2.2. Lösung d. Eigenwertproblems $a^+ a\, u_\lambda = \lambda\, u_\lambda$, Schritte: a–c:

a) Eigenwerte λ sind alle positiv $\lambda \geq 0$:

aus Eigenwertproblem: $\int_{-\infty}^{+\infty} dx\; u_\lambda^*(x)\, \underbrace{a^+ a\, u_\lambda(x)}_{\lambda u_\lambda} = \lambda \int dx\, |u_\lambda(x)|^2 = \lambda \overset{!}{\geq} 0$

wenn $\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \geq 0$ ist, so $\lambda \geq 0$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \left(a\, u_\lambda(x)\right)^+ a\, u_\lambda(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \left(a\, u_\lambda(x)\right)^* a\, u_\lambda(x)$$

a: reeller Operator

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, |a u_\lambda|^2 \geq 0 \longrightarrow \lambda \geq 0$$

b) wenn eine Eigenfunktion bekannt, so Konstruktion weitere Eigenwerte möglich durch anwenden von $a^{(+)}$, $a^{(+)}a^{(+)}$, $a^{(+)}a^{(+)}a^{(+)} \dots$:

$$a^+ a\, (a^+ u_\lambda) = a^+ (1 + a^+ a)\, u_\lambda = a^+ (1+\lambda)\, u_\lambda = (\lambda + 1)(a^+ u_\lambda)$$

$$a^+ a\, (a\, u_\lambda) = (a a^+ - 1)\, a\, u_\lambda = a\, (a^+ a - 1)\, u_\lambda = (\lambda - 1)\, a\, u_\lambda$$

$$\rightarrow \quad a^+ a\, (a^{(+)} u_\lambda) = (\lambda \pm 1)(a^{(+)} u_\lambda)$$

$\hat{=}$ Eigenwertproblem zu $a^{(+)} u_\lambda$

durch anwenden von $a^{(+)}$ auf u_λ folgt:

Eigenwerte $\dots, \lambda-2, \lambda-1, \lambda, \lambda+1, \lambda+2, \dots$

Eigenfunktion $\dots, a^2 u_\lambda, a u_\lambda, u_\lambda, a^+ u_\lambda, (a^+)^2 u_\lambda, \dots$ (beide nicht normiert)

und a^+ / a „wandelt" man auf Zustände über „Leiteroperatoren"

c) Reihe der Eigenwerte bricht ab denn $\lambda \geq 0$

$\Rightarrow$ es existiert ein $u_0(x)$, so daß $a\, u_0(x) = 0$ $u_0(x)$

„Abbruchbedingung" stellt sicher, daß $\lambda \geq 0$

niedrigster Eigenwert ist 0, d.h. $\lambda_0 = 0$

$\{\lambda\} \hat{=} \{0, 1, 2, 3, 4 \dots\}$

d) Eigenfunktion sind $u_\lambda(x) = \alpha_\lambda (a^+)^\lambda u_0(x)$

α_λ als Normierungsfaktor gesucht

$$1 = |\alpha_\lambda|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(a^{+\lambda} u_0\right)^* a^{+\lambda} u_0 \qquad (a^+)^+ = a$$

$$= |\alpha_\lambda|^2 \int dx \left(a\, a^{+\lambda} u_0\right)^* a^{+\lambda-1} u_0$$

$$= |\alpha_\lambda|^2 \int dx \; a a^+ \left(a^{+\lambda-1} u_0\right)^* \left(a^{+\lambda-1} u_0\right)$$

$$= |\alpha_\lambda|^2 \int dx \left(1 + a^+ a\right) \left(a^{+\lambda-1} u_0\right)^* \left(a^{+\lambda-1} u_0\right)$$

$$1 = |\alpha_\lambda|^2 \left(\frac{1}{|\alpha_{\lambda-1}|^2} + \frac{\lambda-1}{|\alpha_{\lambda-1}|^2}\right) = \frac{\lambda\, |\alpha_\lambda|^2}{|\alpha_{\lambda-1}|^2}$$

$$|\alpha_\lambda|^2 = \frac{|\alpha_{\lambda-1}|^2}{\lambda}$$ Rekursionsformel f. α_λ

$$|\alpha_1|^2 = \frac{|\alpha_0|^2}{1}$$

$$|\alpha_2|^2 = \frac{|\alpha_1|^2}{2} = \frac{|\alpha_0|^2}{1\cdot 2}$$

$$|\alpha_3|^2 = \frac{|\alpha_2|^2}{3} = \frac{|\alpha_0|^2}{1\cdot 2\cdot 3}$$

$\rightsquigarrow$ $\alpha_\lambda = \frac{\alpha_0}{\sqrt{\lambda!}}$, $\alpha_0 = 1$ wählt, weil $u_0(x)$ normiert

$$\alpha_\lambda = \frac{1}{\sqrt{\lambda!}}$$

$\rightsquigarrow$ $u_\lambda(x) = \frac{1}{\sqrt{\lambda!}}\left(a^+\right)^\lambda u_0(x)$, $\lambda = 0, 1, 2, \dots$

e) Bestimmung von $u_0(x)$:

aus: $a\, u_0(x) = 0$ $\rightsquigarrow$ $\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/2} x + \left(\frac{\hbar}{m\omega}\right)^{1/2}\frac{d}{dx}\right)u_0(x) = 0$

Dgl. f. $u_0(x)$, Trennung d. Variablen:

$$\boxed{u_0(x) = \left(m\omega\pi\hbar\right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}}$$

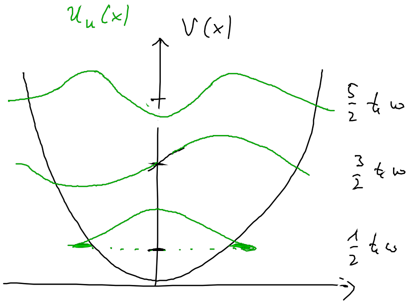
Grundzustandsfunktion d. harmonischen Oszillators

$\int dx\, |u_0(x)|^2 = 1$ ist normiert

2.3. Zusammenfassung u. Diskussion

a) Eigenfunktionen: $u_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^n \, u_0(x)$, $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$, $n = 0, 1, 2 \ldots$
Eigenwerte

b) Skizze:



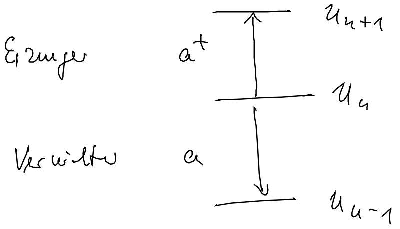
Grundzustandsenergie $\neq 0$
endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb Potential

$u_n(x)$ wird über Hermitpolynome beschrieben

c) es gilt:

$$a^+ u_n = \sqrt{n+1}\; u_{n+1}$$
$$a\, u_n = \sqrt{n}\; u_{n-1}$$

Beweis d. Übzettel



$\underline{n} = a^+ a$ ist der Anzahloperator mit $\underline{n}\, u_n = n\, u_n$

Im Zustand u_n verfügt der Oszillator über n Quanten