5. Abstrakte Formulierung der QM

Frage: Verbirgt sich hinter den in Kapitel 4 behandelten äquivalenten Beschreibungen des Zustandes eines quantenmechanischen Teilchens mit Hilfe der Wahrscheinlichkeits-amplituden $\psi(\underline{r},t)$ und $\phi(\underline{p},t)$ eine tiefere mathematische Struktur? Existieren weitere "Darstellungen der QM"?

5.1 Linearer Vektorraum (VR) $\mathcal{F}$

Folgende Axiome definieren den linearen Vektorraum (vgl. Vorlesung lineare Algebra):

• **Abgeschlossenheit**

Für zwei Vektoren $\underline{x}$, $\underline{y}$ sind Addition und Multiplikation mit reellen Zahlen α und β definiert:

Sind $\underline{x}, \underline{y} \in \mathcal{F}$, so ist auch $\underline{z} = \alpha\ \underline{x} + \beta\ \underline{y} \in \mathcal{F}$. (5.1)

• **Skalarprodukt**

Definiert als Vorschrift, die zwei Vektoren eine reelle Zahl zuordnet. Notation: $\underline{x} \cdot \underline{y}$ (5.2)

Eigenschaften: $\underline{x} \cdot \underline{y} = \underline{y} \cdot \underline{x}$, $\underline{x} \cdot \underline{x} \geq 0$, $\underline{z} \cdot (\alpha \underline{x} + \beta \underline{y}) = \alpha\, \underline{z} \cdot \underline{x} + \beta\, \underline{z} \cdot \underline{y}$, α, β - reell. (5.3)

Der reelle Skalar $(\underline{x} \cdot \underline{x})^{1/2}$ wird Betrag oder Norm des Vektors $\underline{x}$. Zwei Vektoren $\underline{x}$ und $\underline{y}$ heißen orthogonal, wenn $\underline{x} \cdot \underline{y} = 0$ für $\underline{x} \neq 0$, $\underline{y} \neq 0$.

• **Basis und Vollständigkeit**

Es existieren Sätze von Vektoren $\{\underline{e}_i\}$, die orthonormiert sind, d.h. $\underline{e}_i \cdot \underline{e}_k = \delta_{ik}$, i = 1, …, n.
Diese bilden eine sogenannte Basis in $\mathcal{F}$.
Vollständigkeit bedeutet: Jeder Vektor $\underline{x} \in \mathcal{F}$ ist als Linearkombination der Basisvektoren darstellbar

$$\underline{x} = \sum_{i=1}^{n} c_i\, \underline{e}_i \ , \quad c_i = \underline{x} \cdot \underline{e}_i \, . \tag{5.4}$$

Die Entwicklungskoeffizienten c_i sind die Skalarprodukte der Vektoren $\underline{x}$ und $\underline{e}_i$.

Der Spaltenvektor $\underline{x} = \begin{pmatrix} c_1 \\ \therefore \\ c_n \end{pmatrix}$ aus den Entwicklungskoeffizienten wird als Darstellung des Vektors $\underline{x} \in \mathcal{F}$ zur Basis $\{\underline{e}_i\}$ bezeichnet.

Wichtig: In Abhängigkeit von der Wahl der Basis sind offensichtlich unterschiedliche, äquivalente Darstellungen von $x \in \mathcal{F}$ möglich.

Objekte, die die Axiome des linearen VR erfüllen sind (z.B.):

■ **1. Beispiel: Vektoren im dreidimensionalen Euklidischen Raum,** n = 3 (vgl. MMP)

(5.1) $\to$ Vektoraddition (Kräfteparallelogramm) und Multiplikation eines Vektors mit einer reellen Zahl sind erklärt.

(5.2) $\to$ Das Skalarprodukt (Länge eines Pfeils multipliziert mit der Länge der Projektion des anderen Pfeils) ist erklärt. Die Eigenschaften (5.3) sind erfüllt.

(5.4) $\to$ Die Einheitsvektoren $\underline{e}_x$, $\underline{e}_y$ und $\underline{e}_z$ bilden eine vollständig orthonormierte Basis. Die Darstellung des Vektors $\underline{r}$ zur Basis $\underline{e}_x$, $\underline{e}_y$, $\underline{e}_z$ (Komponentendarstellung) lautet

$$\underline{r} = x\,\underline{e}_x + y\,\underline{e}_y + z\,\underline{e}_z\,, \quad \underline{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = (x,y,z)^T .$$

Wir kennen kompaktere Notationen unter Verwendung der Summenkonvention:

$$\underline{r} = \sum_{i=1}^{3} x_i\,\underline{e}_i = x_i\,\underline{e}_i\,, \quad x_i = \underline{r}\cdot\underline{e}_i\,, \quad \underline{r} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = (x_1,x_2,x_3)^T$$

oder für das Skalarprodukt: $\underline{a}\cdot\underline{b} = \sum_{i=1}^{3} a_i\,b_i = a_i b_i$

■ **2. Beispiel: Die in [0, L] stetigen reellen Funktionen f(x) mit f(0) = f(L) = 0.**

(5.1) → Mit f(x) und g(x) ist auch h(x) = α f(x) + β g(x) stetig und reell in [0, L] mit h(0) = h(L) = 0.

(5.2) → Ein entsprechend der Vorschrift $\int_0^L dx\, f(x)\, g(x) \underset{\text{Notation}}{=:} (f, g)$ definiertes Skalarprodukt erfüllt alle unter (5.3) geforderten Eigenschaften.

(5.4): <u>Mögliche</u> Basis<u>funktionen</u> sind z.B. $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$, n = 1, 2, 3, … , da

$(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}$. (Übungsblatt)

Die Vollständigkeit, d.h., die Entwickelbarkeit einer beliebigen f(x) nach $\psi_n(x)$ bedeutet

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\overset{\downarrow}{\infty}} c_n\, \psi_n(x) \ \text{ mit } \ c_n = (\psi_n, f) = \int_0^L dx\, f(x)\, \psi_n(x)$$

für beliebige f(x) aus dem Vektorraum.
Im Fall periodischer Funktionen f(x) =f(x+L) ist das Gegenstand der Theorie der Fourier-Reihen.

Beachte:

(i) Im zweiten Beispiel werden Funktionen als Vektoren in einem ∞-dimensionalen VR aufgefasst.

(ii) Wie $\underline{x} = \sum_{i=1}^{n} x_i\, \underline{e}_i$ im ersten Beispiel, ist $f(x) = (c_1, c_2, ..., c_n, ...)^T$ mit $c_n = (\psi_n, f)$ im zweiten Beispiel eine <u>von vielen möglichen</u> verschiedenen Darstellungen ein und desselben "Vektors f(x)", nämlich die zur hier gewählten Basis $\{\psi_n(x)\}$. VONS aus orthogonalen Polynomen sind andere Beispiele für Basen, nach denen f(x) in eine Reihe entwickelt werden kann.

(iii) Die Basis $\{\psi_n(x)\}$ besteht aus den orthonormierten WF für die 1d Bewegung eines qmT im unendlich tiefen Potenzialtopf. Das bringt uns auf den Gedanken, alle Wellenfunktionen könnten als Elemente eines linearen Vektorraums / Funktionenraums mit geeignet definiertem Skalarprodukt aufgefasst werden.

<u>Frage:</u> Wie gehen wir damit um, dass die WF im Gegensatz zu den $f(x) \in \mathcal{F}$ allgemeinen komplex sind und von mehreren Variablen abhängen können?

5.2 Hilbert-Raum. Dirac-Notation

Wir führen folgende modifizierte Definition des Skalarprodukts für komplexwertige Funktionen $\phi(\underline{x})$ und $\psi(\underline{x})$ mehrerer unabhängiger Variabler $\underline{x}$ ein:

$$\int d^f x\ \phi^*(\underline{x})\psi(\underline{x}) \overset{\substack{\text{Notation}\\ \downarrow}}{=:} (\phi,\psi) \quad , \quad \underline{x} = (x_1, x_2, \ldots, x_f) \tag{5.2'}$$

Eigenschaften:

(i) $(\phi,\psi) = (\phi,\psi)^*,$ (5.2")

denn $(\phi,\psi) = \int d^f x\ \phi^*(\underline{x})\psi(\underline{x}) = \left(\int d^f x\ \phi(\underline{x})\psi^*(\underline{x})\right)^* = \left(\int d^f x\ \psi^*(\underline{x})\phi(\underline{x})\right)^* = (\psi,\phi)^*.$

Also: Reihenfolge in (ϕ,ψ) beachten!

(ii) $(\psi,\psi) \geq 0,$ nach Normierung $(\psi,\psi) = 1.$

(iii) $(\phi, \alpha\psi_1 + \beta\psi_2) = \alpha(\phi,\psi_1) + \beta(\phi,\psi_2)$ $\to$ linear bzgl. des hinteren Faktors

$(\alpha\phi_1 + \beta\phi_2, \psi) = \alpha^*(\phi_1,\psi) + \beta^*(\phi_2,\psi)$ $\to$ antilinear bzgl. des vorderen Faktors

wobei nun α, β komplex.

(iv) **Basis:** Es existiert mindestens ein vollständig orthonormiertes System von Basisfunktionen $\{u_n(\underline{x})\}$ ($\to$ VONS), so dass für beliebige $\psi \in \mathcal{H}$

$$(u_n, u_m) = \delta_{nm} \text{ und } \psi(\underline{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n u_n(\underline{x}) \text{ mit } a_n = (u_n,\psi) \text{ für } \psi \in \mathcal{H}. \tag{5.4"}$$

Mit $\phi(\underline{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n u_n(\underline{x})$ folgt

$$(\psi,\phi) = \int d^f x \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* u_n^*(\underline{x}) \sum_{m=1}^{\infty} b_m u_m(\underline{x}) = \sum_{n,m=1}^{\infty} a_n^* b_m \underbrace{\int d^f x\ u_n^*(\underline{x}) u_m(\underline{x})}_{\delta_{nm} \leftrightarrow \text{VONS}} = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* b_n\ . \tag{5.5}$$

Der unendlich dimensionale lineare ($\to$ Superpositionsprinzip) Vektorraum mit dem Skalarprodukt (5.2") mit den Eigenschaften (i-iv), heißt **Hilbert-Raum $\mathcal{H}$**.

- **Dirac-Notation**

Zur Vereinfachung der Schreibweise führte Dirac folgende kompakte Notation ein:

$|\psi\rangle$ $\rightarrow$ bezeichne den Zustandsvektor (ZV) / die Wellenfunktion im $\mathcal{H}$ unabhängig von der Darstellung in einer bestimmten Basis.

Eine Darstellung von $|\psi\rangle$ und $|\phi\rangle$ zu einer speziell gewählten Basis $\{u_n(x)\}$

$$\psi = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \therefore \end{pmatrix} =: \underline{\underline{a}} \text{ gemäß } \psi(\underline{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n\, u_n(\underline{x}) \text{ und } \phi = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \therefore \end{pmatrix} =: \underline{\underline{b}} \text{ gemäß } \phi(\underline{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n\, u_n(\underline{x})$$

kann als Spaltenvektor (Matrix) mit abzählbar unendlich vielen Elementen aufgefasst werden.

Dann ist das Skalarprodukt (5.5) $(\psi,\phi) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^* b_n = \underline{\underline{a}}^{*+} \cdot \underline{\underline{b}} = \underline{\underline{a}}^{+} \cdot \underline{\underline{b}}$ als Produkt von Matrizen erklärt.

Wir definieren mit

$$\langle\psi| \equiv |\psi\rangle^{+} \tag{5.6}$$

den zu $|\psi\rangle$ adjungierten ZV. Dann können wir das Skalarprodukt in der Form

$$(\psi,\phi) = \underline{\underline{a}}^{+} \cdot \underline{\underline{b}} = \langle\psi|\cdot|\phi\rangle \underset{\text{Dirac}}{=:} \langle\psi,\phi\rangle$$

notieren. Im Sinne von $\underset{\text{bracket}}{\langle\psi,\phi\rangle} = \underset{\text{bra}}{\langle\psi|}\underset{c}{\cdot}\underset{\text{ket}}{|\phi\rangle}$ spricht Dirac von Ket-Vektor, kurz Ket $|...\rangle$, und Bra-Vektor, kurz Bra $\langle...|$.

Beachte:

(i) In der Darstellung von $|\psi\rangle$ zur Basis $\{u_n(x)\}$ ist $\langle\psi| \equiv |\psi\rangle^{+} = \underline{\underline{a}}^{+}$.

(ii) $\langle\psi|^{+} = |\psi\rangle$, denn $\langle\psi|^{+} = (\underline{\underline{a}}^{+})^{+} = \underline{\underline{a}} = |\psi\rangle$ und $\langle\alpha\,\psi| = \alpha^{*}\langle\psi|$, α komplexe Zahl.

(iii) $\langle\psi|\psi\rangle^{1/2}$ ist die Norm des Kets $|\psi\rangle$

Bra-Vektoren sind Elemente des zu $\mathcal{H}$ dualen Raums $\mathcal{H}^*$ der linearen Funktionale (z.B. des Skalarprodukts). Das Skalarprodukt $\langle\psi,\phi\rangle$ bezeichnet die komplexe Zahl, die das lineare Funktional $\langle\psi|$ einem Ket $|\phi\rangle$ zuordnet.

Die Dirac-Notation

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n |n\rangle\,,\;\; a_n = \langle n|\psi\rangle \quad \text{mit dem VONS } \{|n\rangle\}\text{, d.h. } \langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}$$

ist äquivalent zur Schreibweise

$$\psi(\underline{x}) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n u_n(\underline{x})\,,\;\; a_n = (u_n,\psi) = \int d^f x\; u_n^*(\underline{x})\,\psi(\underline{x}) \;\text{ mit dem VONS } \{u_n(x)\}\,,\;\; (u_n,u_m) = \delta_{nm}$$

für beliebige $\psi \in \mathcal{H}$.

5.3 Operatoren im Hilbert-Raum

Ein Operator $\hat{Q}$ ist eine Vorschrift, die jedem Ket $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ einen neuen Ket $|\psi'\rangle \in \mathcal{H}$

$$|\psi'\rangle = \hat{Q}\,|\psi\rangle := \left|\hat{Q}\psi\right\rangle \in \mathcal{H} \tag{5.7}$$

zuordnet. Die in der QM betrachteten Operatoren sind linear, deshalb gilt

$$|\psi'\rangle = \hat{Q}\big(\alpha|\phi\rangle + \beta\,|\psi\rangle\big) := \alpha\,\hat{Q}|\phi\rangle + \beta\hat{Q}|\psi\rangle \quad |\phi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H}\text{, } \alpha\text{, } \beta \text{ - komplexe Zahlen.} \tag{5.8}$$

Einheits- und Nulloperator sind über $\hat{1}\,|\psi\rangle = |\psi\rangle$ bzw. $\hat{0}\,|\psi\rangle = |\psi\rangle$ für alle $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ definiert.

■ Beispiele

x_i , und $F(\underline{r},t)$ als Multiplikatoren, $\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial t}, \underline{\nabla}, \Delta$;

$\underline{Q}(\underline{p},\underline{r}) \to \underline{\hat{Q}} = \underline{Q}(-i\hbar\underline{\nabla},\underline{r}) \leftrightarrow \psi(\underline{r},t)$ oder $\underline{Q}(\underline{p},\underline{r}) \to \underline{\hat{Q}} = \underline{Q}(\underline{p},i\hbar\underline{\nabla}_p) \leftrightarrow \phi(\underline{p},t)$;

$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\underline{\nabla}^2 + U(\underline{r},t)$, $\underline{\hat{p}} = -i\hbar\underline{\nabla}$, usw. usf.

Aus der Vollständigkeitsrelation (in Dirac-Notation) folgt mit $a_n = \langle n|\psi\rangle$

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} a_n|n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}|n\rangle\,\langle n|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}|n\rangle\langle n|\,|\psi\rangle \text{ für } \underline{\text{alle}}\ |\psi\rangle \in \mathcal{H}.$$

Also ist $\underline{|n\rangle\langle n|}$ ein Operator mit $\underline{\hat{1} = \sum_{n=1}^{\infty}|n\rangle\langle n|}$ → "nahrhafte 1" (5.9)

$\langle\hat{Q}\psi|$ ist der zum Ket $|\hat{Q}\psi\rangle$ gehörende Bra. Deshalb gilt

$\langle\hat{Q}\psi| = |\hat{Q}\psi\rangle^{+} = \left(\hat{Q}\,|\,\psi\rangle\right)^{+} = \langle\,\psi|\,\hat{Q}^{+}$. Beweis: Multiplikation von Matrizen, s.u.

Merke: Will man den linearen Operator $\hat{Q}$ aus dem Bra $\langle\hat{Q}\psi|$ herausziehen, muss man ihn durch $\hat{Q}^{+}$ ersetzen und rechts vom Bra anfügen.

Dagegen ist der der Ausdruck $\hat{Q}\,\langle\psi|$ nicht definiert, denn der Bra $\langle\psi| \notin \mathcal{H}$!

- **Matrizendarstellung von Operatoren** (vgl. Vorlesung lineare Algebra)

Das Skalarprodukt $\langle\phi|\psi'\rangle = \langle\phi|\hat{Q}\psi\rangle = \langle\phi|\hat{Q}|\psi\rangle$ ist i.a. eine komplexe Zahl. Bei Verwendung von Elementen eines VONS $\{|n\rangle\}$ in Bra und Ket werden die komplexen Zahlen

$\langle n|\hat{Q}|n'\rangle$ → Matrixelemente des Operators $\hat{Q}$ zur Basis $\{|n\rangle\}$ (5.10)

Matrixelemente des Operators $\hat{Q}$ zur Basis $\{|n\rangle\}$ genannt. Wir erhalten die Matrizendarstellung des Operators $\hat{Q}$ zur Basis $\{|n\rangle\}$

$$\hat{Q} \leftrightarrow \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \cdots & Q_{1j} & \cdots \\ Q_{21} & Q_{22} & \cdots & Q_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ Q_{i1} & Q_{i2} & & Q_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \quad \text{Matrizendarstellung des Operators } \hat{Q} \text{ zur Basis } \{|n\rangle\}$$

$\rightarrow$ quadratische Matrix mit abzählbar (diskrete Basis) oder überabzählbar (kontinuierliche Basis) vielen Zeilen und Spalten. Das kennen wir aus der linearen Algebra: Ein linearer Operator mit diskretem Spektrum (endlich oder abzählbar unendlich viele Eigenwerte) kann als Matrix auf einem (endlich bzw. unendlich dimensionalen) Vektorraum dargestellt werden.

<u>Beispiel</u>

■ Matrix-Darstellung von $|\psi'\rangle = \hat{Q}\,|\psi\rangle$

$$\langle n|\psi'\rangle = \langle n|\hat{Q}|\psi\rangle = \langle n|\hat{Q}\,\hat{1}\,|\psi\rangle = \langle n|\hat{Q}\left(\sum_{n'=1}^{\infty}|n'\rangle\langle n'|\right)|\psi\rangle = \sum_{n'=1}^{\infty}\langle n|\hat{Q}|n'\rangle\langle n'|\psi\rangle.$$

Unter Verwendung der Entwicklungskoeffizienten $b_n = \langle n|\psi'\rangle$ und $a_n = \langle n|\psi\rangle$ folgt

$$b_n = \sum_{n'=1}^{\infty}\langle n|\hat{Q}|n'\rangle\, a_{n'} = \sum_{n'=1}^{\infty} Q_{nn'}\, a_{n'}\,.$$

Also wird aus der darstellungsunabhängigen Beziehung $|\psi'\rangle = \hat{Q}\,|\psi\rangle$ unter Verwendung der Basis $\{|n\rangle\}$ die Matrixdarstellung von $|\psi'\rangle$, $\hat{Q}$ und $|\psi\rangle$ entsprechend

$$\underline{b} = \underline{\underline{Q}}\,\underline{a}\,, \text{ also } \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_i \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & \cdots & Q_{1j} & \cdots \\ Q_{21} & Q_{22} & \cdots & Q_{2j} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \\ Q_{i1} & Q_{i2} & & Q_{ij} & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_i \\ \vdots \end{pmatrix}$$

■ Die Eigenwertgleichung (EWG) für den Operator $\hat{Q}$ ist

$$\hat{Q}\,|\psi_n\rangle = q_n\,|\psi_n\rangle \tag{5.11}$$

mit den Eigenfunktionen/Eigenvektoren (EW/EV) $|\psi_n\rangle$ zum Eigenwert (EW) q_n von $\hat{Q}$. Aus

$$\hat{Q}|\psi_n\rangle = q_n\,|\psi_n\rangle = \hat{1}\;\hat{Q}\;\hat{1}\,|\psi_n\rangle = q_n\,\hat{1}\,|\psi_n\rangle$$

folgt

$$\sum_{i,\,j=1******}^{\infty}|n_i\rangle\langle n_i|\hat{Q}|n_j\rangle\langle n_j|\psi_n\rangle = q_n\sum_{i=1\;******}^{\infty}|n_i\rangle\langle n_i|\psi_n\rangle \;\text{ bzw. }\; \sum_{i,\,j=1******}^{\infty}|n_i\rangle\Big[\Big(\langle n_i|\hat{Q}|n_j\rangle - q_n\delta_{ij}\Big)\langle n_j|\psi_n\rangle\Big] = 0$$

und da die $|n_i\rangle$ linear unabhängig sind (VONS!) erhalten wir

$$\sum_{j=1}^{\infty}\Big(\langle n_i|\hat{Q}|n_j\rangle - q_n\delta_{ij}\Big)\langle n_j|\psi_n\rangle = 0 \quad \text{für alle i.} \tag{5.11'}$$

Dieses System aus endlich oder abzählbar unendlich vielen homogenen linearen algebraischen Gleichungen zur Bestimmung der $\langle n_j|\psi_n\rangle$ hat nur dann nichttriviale Lösungen, wenn die Determinante

$$\det\Big(\langle n_i|\hat{Q}|n_j\rangle - q_n\delta_{ij}\Big) = \det\big(Q_{ij} - q_n\delta_{ij}\big) = 0$$

verschwindet. Sind die Matrixelemente Q_{ij} bekannt, lassen sich aus der charakteristischen Gleichung die EW q_n bestimmen. Dann werden für jedes q_n aus (5.11') die Koeffizienten $\langle n_j|\psi_n\rangle$ ermittelt. Die zum EW q_n gehörende EF ist

$$|\psi_n\rangle = \sum_{j=1}^{\infty}\langle n_j|\psi_n\rangle\,|n_j\rangle\;.$$

Bemerkung: Bei kontinuierlichem Spektrum, also kontinuierlicher Basis $\{|n\rangle\}$, wäre anstelle von (5.11') die Integralgleichung $\int dn' \, \langle n|\hat{Q}|n'\rangle \, \langle n'|\psi_n\rangle = q \, \langle n|\psi_n\rangle$ zu lösen.

Beachte: Angenommen, die EF $\{|\psi_n\rangle\}$ des Operators $\hat{Q}$ bilden ein VONS. Wird der lineare Operator $\hat{Q}$ zur Basis seiner EF $|\psi_n\rangle$ dargestellt, so ist die darstellende Matrix diagonal und auf der Diagonalen stehen die EW von $\hat{Q}$, denn

$$Q_{ij} = \langle\psi_i|\hat{Q}|\psi_j\rangle = \left\langle\psi_i\middle|\hat{Q}\psi_j\right\rangle = \left\langle\psi_i\middle|q_j\,\psi_j\right\rangle = q_j\left\langle\psi_i\middle|\psi_j\right\rangle = q_j\delta_{ij}\,.$$

Die Bestimmung der EW ist also äquivalent zur Diagonalisierung der Matrix Q_{ij}.

- **Produkte von Operatoren. Der Kommutator**

Def.: $\left(\hat{A}\,\hat{B}\right)|\psi\rangle = \hat{A}\left(\hat{B}|\psi\rangle\right)$ (5.12)

Im Allgemeinen sind Operatoren nicht vertauschbar. Die Differenz

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right] := \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \qquad (5.13)$$

wird Kommutator der Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ genannt.

Beispiele

■ $\left[\frac{\partial}{\partial x_i},\frac{\partial}{\partial x_j}\right] = \frac{\partial^2}{\partial x_i\,\partial x_j} - \frac{\partial^2}{\partial x_j\,\partial x_i} = 0$ (für stetige WF)

■ $[\hat{x},\hat{p}_x] \underset{\text{Ortsd.}}{=} x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right) - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)x = i\hbar\left(-x\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}x\right) = i\hbar\left(-x\frac{\partial}{\partial x} + 1 + x\frac{\partial}{\partial x}\right) = i\hbar$

$\rightarrow$ komplexe Zahl

■ $$\left[x_i,\frac{\partial}{\partial x_j}\right] \underset{\text{Ortsd.}}{=} x_i\frac{\partial}{\partial x_j}-\frac{\partial}{\partial x_j}x_i = x_i\frac{\partial}{\partial x_j}-\delta_{ij}-x_i\frac{\partial}{\partial x_j} = -\,\delta_{ij} \quad \text{also} \quad \underline{\left[\hat{x}_i,\hat{p}_j\right]=i\hbar\,\delta_{ij}} \tag{5.14}$$

Bem.: Vergleiche mit den fundamentalen Poisson-Klammern aus der KM.

■ Komponenten des Bahndrehimpulses

Drehimpuls $\underline{L}=\underline{r}\times\underline{p} \ \underset{\text{prinzip}}{\overset{\text{Korrespondenz-}}{\longrightarrow}} \ \hat{\underline{L}}=\hat{\underline{r}}\times\hat{\underline{p}} \ \underset{\text{darst.}}{\overset{\text{Orts-}}{=}} \ \frac{\hbar}{i}\,\underline{r}\times\underline{\nabla}$

Für den Kommutator der Operatoren der Komponenten des Drehimpulses erhalten wir

$$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right] = \left[y\hat{p}_z-z\hat{p}_y,z\hat{p}_x-x\hat{p}_z\right]=\left[y\hat{p}_z,z\hat{p}_x\right]-\underbrace{\left[y\hat{p}_z,x\hat{p}_z\right]}_{\text{Null}}-\underbrace{\left[z\hat{p}_y,z\hat{p}_x\right]}_{\text{Null}}+\left[z\hat{p}_y,x\hat{p}_z\right]=$$

$$= y\hat{p}_x\underbrace{\left[\hat{p}_z,z\right]}_{-i\hbar}+x\hat{p}_y\underbrace{\left[z,\hat{p}_z\right]}_{i\hbar}=i\hbar(x\hat{p}_y-y\hat{p}_x)=i\hbar\,\hat{L}_z$$

$$\underline{\left[\hat{L}_i,\hat{L}_j\right] = i\hbar\,\varepsilon_{ijk}\,\hat{L}_k} \tag{5.15}$$

■ Für den Hamiltonoperator $\hat{H}=\frac{\hat{p}^2}{2m}+U(\underline{r})$ eines qmT bei Bewegung in $U(\underline{r})$ ist

$$\left[\hat{H},\hat{x}_i\right] = -i\frac{\hbar}{m}\hat{p}_i \quad \text{und} \quad \left[\hat{H},\hat{p}_i\right]=\left[U(\underline{r}),-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_i}\right]=-i\hbar\frac{\partial U}{\partial x_i} \tag{5.16}$$

■ Matrixelemente von $\hat{A}\,\hat{B}$

$$\left(\hat{A}\,\hat{B}\right)_{nn'}=\langle n|\hat{A}\,\hat{B}|n'\rangle=\langle n|\hat{A}\;\hat{1}\;\hat{B}|n'\rangle=\sum_k\langle n|\hat{A}\;|k\rangle\langle k|\;\hat{B}|n'\rangle=\sum_k A_{nk}\,B_{kn'}\,, \tag{5.17}$$

also Matrizenmultiplikation.

■ Nützliche Relationen

(i) $\left[\hat{A}\hat{B},\hat{C}\right]=\hat{A}\left[\hat{B},\hat{C}\right]+\left[\hat{A},\hat{C}\right]\hat{B}$

(ii) $e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}}=\hat{B}+\left[\hat{A},\hat{B}\right]+\frac{1}{2!}\left[\hat{A},\left[\hat{A},\hat{B}\right]\right]+\ ...$ $\rightarrow$ Baker-Hausdorff-Identität

wobei der Ausdruck $e^{\hat{A}}$ durch die Potenzreihe $e^{\hat{A}}:=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\hat{A}^n$ definiert ist

(vgl. Übungsblatt).

An dieser Stelle sei an einen wichtigen Satz aus der linearen Algebra erinnert:
Satz: Zwei lineare Operatoren haben genau dann einen gemeinsamen VONS von EF, wenn sie kommutieren.
Beweis:
($\rightarrow$) Angenommen, $\hat{A}$ und $\hat{B}$ haben einen gemeinsamen VONS von EF $\{|\psi_n\rangle\}$, d.h.
$\hat{A}|\psi_n\rangle=a_n|\psi_n\rangle$ und $\hat{B}|\psi_n\rangle=b_n|\psi_n\rangle$. Dann gilt für alle $|\psi\rangle\in\mathcal{H}$

$$\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle\underset{\text{Vollst.}}{=}\hat{A}\hat{B}\sum_n c_n|\psi_n\rangle=\hat{A}\sum_n c_n\hat{B}|\psi_n\rangle=\hat{A}\sum_n c_n b_n|\psi_n\rangle=\sum_n c_n b_n\hat{A}|\psi_n\rangle=\sum_n c_n b_n a_n|\psi_n\rangle$$

bzw.

$$\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle=\ ...\ =\sum_n c_n a_n b_n|\psi_n\rangle.$$

Also ist wie zu beweisen $\hat{A}\hat{B}|\psi\rangle-\hat{B}\hat{A}|\psi\rangle=0$, für beliebige $|\psi\rangle$, denn die EW sind als i.a. komplexe Zahlen beliebig vertauschbar.

($\leftarrow$) Sei $\left[\hat{A},\hat{B}\right]=0$. Dann ist mit $|\psi_n\rangle$ auch $\hat{B}|\psi_n\rangle$ Lösung des EWP $\hat{A}|\psi_n\rangle=a_n|\psi_n\rangle$,

also EF von $\hat{A}$, denn

$$\hat{A}\left(\hat{B}|\psi_n\rangle\right)=\hat{B}\hat{A}|\psi_n\rangle=\hat{B}a_n|\psi_n\rangle=a_n\left(\hat{B}|\psi_n\rangle\right).$$

Angenommen, der **EW a_n** ist **nicht entartet**. Dann entspricht ihm (bis auf Multiplikation mit einer (Normierungs)Konstanten) genau eine EF $|\psi_n\rangle$, es muss also

$$\hat{B}|\psi_n\rangle = \text{const}|\psi_n\rangle =: b_n|\psi_n\rangle.$$

Das bedeutet, $|\psi_n\rangle$ ist auch EF von $\hat{B}$ (zum EW b_n).

Für entartete Eigenwerte a_n, wird der Beweis etwas aufwändiger, da dann $\hat{B}|\psi_n\rangle \neq \text{const}|\psi_n\rangle$ möglich ist. Angenommen, a_n sei k-fach entartet und $\{|\psi_n^{(1)}\rangle,...,|\psi_n^{(k)}\rangle\}$ sei eine Basis im Eigenraum von $\hat{A}$ zu diesem a_n. Wie oben gezeigt, sind alle $\hat{B}|\psi_n^{(i)}\rangle$ $i = 1,...,k$ auch EF zu $\hat{A}$, d.h. nach den $\{|\psi_n^{(i)}\rangle\}$ entwickelbar, d.h. $\hat{B}|\psi_n^{(i)}\rangle = \sum_j^k c_{ij}|\psi_n^{(i)}\rangle$ (*).

Wir behaupten, es existieren EF von $\hat{B}$, die passende Linearkombinationen der $|\psi_n^{(i)}\rangle$ und damit auch EF von $\hat{A}$ sind: Wir suchen also $|\phi\rangle$ derart, dass

$$\hat{B}|\phi\rangle = b|\phi\rangle \quad \text{und} \quad |\phi\rangle = \sum_i^k c_i|\psi_n^{(i)}\rangle$$

gilt. Dann haben wir

$$\hat{B}\,|\phi\rangle = \hat{B}\sum_i^k c_i|\psi_n^{(i)}\rangle = b\sum_i^k c_i|\psi_n^{(i)}\rangle \quad \text{und} \quad \hat{B}|\phi\rangle = \hat{B}\sum_i^k c_i|\psi_n^{(i)}\rangle = \sum_i^k c_i\hat{B}|\psi_n^{(i)}\rangle \overset{(*)}{=} \sum_i^k c_i \sum_j^k c_{ij}|\psi_n^{(j)}\rangle$$

also $\quad \sum_i^k c_i \sum_j^k c_{ij}|\psi_n^{(j)}\rangle = b\sum_i^k c_i|\psi_n^{(i)}\rangle$ und schließlich $\sum_j^k \left(\sum_i^k c_i\, c_{ij} - b\, c_i\, \delta_{ij}\right)|\psi_n^{(i)}\rangle = 0$.

Das führt auf das EWP $\underline{\sum_i^k (c_{ij} - b\,\delta_{ij})\,c_i \;= 0}$ für die Matrix c_{ij} :

$$\begin{pmatrix} c_{11}-b & c_{12} & \dots & c_{1k} \\ c_{21} & c_{22}-b & \dots & c_{2k} \\ \therefore & \therefore & \therefore & \therefore \\ c_{k1} & c_{k2} & \dots & c_{kk} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \therefore \\ c_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \therefore \\ 0 \end{pmatrix}$$

Es hat k Lösungen; diese sind reell, wenn $\hat{B}$ ein hermitescher Operator ist (s.u). Beachte, dass allen $\left|\phi^{(i)}\right\rangle = \sum_j^k c_j^{(i)} \left|\psi_n^{(j)}\right\rangle$ zwar derselbe EW a_n bzgl. $\hat{A}$, aber i.a. unterschiedliche EW $b^{(i)}$ bzgl. $\hat{B}$ entsprechen.

- **Adjungierte und selbstadjungierte Operatoren. Hermitesche Konjugation**

Im Zusammenhang mit Operatoren im Skalarprodukt $\left\langle\phi\middle|\hat{Q}\psi\right\rangle = \int d^f x\ \phi^*(\underline{x})\ \hat{Q}\psi(\underline{x})$ definieren wir den adjungierten Operator $\hat{Q}^+$.

Def.: $\hat{Q}^+$ ist der zu $\hat{Q}$ adjungierte Operator, wenn für beliebige Kets $|\phi\rangle$ und $|\psi\rangle$ gilt

$$\left\langle\hat{Q}^+\phi\middle|\psi\right\rangle = \left\langle\phi\middle|\hat{Q}\psi\right\rangle \ ,\ \ |\phi\rangle, |\psi\rangle \in \mathcal{H} \tag{5.18}$$

Beispiel

- In L^2 ist die Definition von $\hat{Q}^+$

  $\int d^f x\ (\hat{Q}^+\phi)^*\ \psi\ = \int d^f x\ \phi^*\ \hat{Q}\psi$ für alle quadratisch integrablen $\phi(\underline{x}), \psi(x)$.

Def.: $\hat{Q}$ heißt selbstadjungiert oder hermitesch , wenn $\hat{Q}^+ = \hat{Q}$. (5.19)

<u>Eigenschaften:</u>

(i) $(\hat{Q}^+)^+ = \hat{Q}$, $(\lambda\hat{Q})^+ = \lambda^*\hat{Q}$ $(\lambda \in C)$

(ii) Mit $\hat{A}$ und $\hat{B}$ ist auch $\alpha\hat{A} + \beta\hat{B}$, $\alpha,\beta \in C$ ein selbstadjungierter Operator.

(iii) $(\hat{A}\hat{B})^+ = \hat{B}^+\hat{A}^+$

denn $\left\langle\phi\middle|(\hat{A}\hat{B})^+\psi\right\rangle = \left\langle(\hat{A}\hat{B})\phi\ \middle|\ \psi\right\rangle = \left\langle\hat{A}(\hat{B}\phi)\ \middle|\ \psi\right\rangle = \left\langle\hat{B}\phi\middle|\hat{A}^+\psi\right\rangle = \left\langle\phi\ \middle|\hat{B}^+\hat{A}^+\psi\right\rangle$.

Also ist das Produkt aus zwei vertauschbaren hermiteschen Operatoren hermitesch, denn dann ist $\quad (\hat{A}\hat{B})^{+} = \hat{B}^{+}\hat{A}^{+} = \hat{B}\hat{A} = \hat{A}\hat{B}$.

Da jeder Operator mit sich selbst kommutiert, ist der Operator $f(\hat{A})$ hermitesch, wenn $\hat{A}$ hermitesch ist und die Funktion f in eine Potenzreihe (Taylor-Reihe) entwickelbar ist.

(iv) $\quad \left[\hat{A},\hat{B}\right]^{+} = \left[\hat{B}^{+},\hat{A}^{+}\right]$

denn $\quad \left[\hat{A},\hat{B}\right]^{+} = (\hat{A},\hat{B})^{+} - (\hat{B},\hat{A})^{+} = \hat{B}^{+}\hat{A}^{+} - \hat{A}^{+}\hat{B}^{+} = \left[\hat{B}^{+},\hat{A}^{+}\right]$.

Also ist der Kommutator aus zwei <u>hermiteschen</u> Operatoren $\hat{A}$ und $\hat{B}$ <u>antihermitesch</u>

$$\left[\hat{A},\hat{B}\right]^{+} = \left[\hat{B}^{+},\hat{A}^{+}\right] = \left[\hat{B},\hat{A}\right] = -\left[\hat{A},\hat{B}\right] .$$

Der Operator $\; i\left[\hat{A},\hat{B}\right]$ ist folglich hermitesch, wenn $\hat{A}$ und $\hat{B}$ hermitesch.

■ Beweisen Sie, dass $\underline{\hat{p}} = -i\hbar\underline{\nabla}$ und $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\underline{\nabla}^2 + U(\underline{r})$ hermitesche Operatoren sind.

Z.B. $\int_{-\infty}^{\infty} d^3r \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\underline{\nabla}^2\psi(\underline{r})\right)^{*}\phi(\underline{r}) \underset{\uparrow}{=} \int_{-\infty}^{\infty} d^3r\; \psi^{*}(\underline{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\underline{\nabla}^2\phi(\underline{r})\right)$, $\uparrow$ zweimal partiell integrieren unter der Voraussetzung, dass $\psi(\underline{r})$ und $\phi(\underline{r})$ im Unendlichen verschwinden.

Bem.: Hermitesche Operatoren werden durch hermitesche Matrizen dargestellt. Deren Diagonalelemente sind reell.

- **Eigenwerte und Eigenfunktionen hermitescher Operatoren**

$|\psi_n\rangle$ ist Eigenfunktion ($\rightarrow$ Eigenvektor, Eigenzustand) des Operators $\hat{Q}$ zum Eigenwert q_n , wenn sie Lösung der Eigenwertgleichung (5.11) , $\hat{Q}\,|\psi_n\rangle = q_n|\psi_n\rangle$, ist.

In der linearen Algebra werden folgende beiden, für uns wichtigen Sätze bewiesen:

Satz: EW hermitescher Operatoren sind reell.

Beweis:

$$
\begin{aligned}
&\left\langle \psi_n \middle| \hat{Q}\psi_n \right\rangle = \left\langle \psi_n \middle| q_n \psi_n \right\rangle = q_n \left\langle \psi_n \middle| \psi_n \right\rangle \\
&\left\langle \psi_n \middle| \hat{Q}\psi_n \right\rangle = \left\langle \hat{Q}^{+}\psi_n \middle| \psi_n \right\rangle = \left\langle \hat{Q}\psi_n \middle| \psi_n \right\rangle = \left\langle q_n \psi_n \middle| \psi_n \right\rangle = q_n^{*} \left\langle \psi_n \middle| \psi_n \right\rangle \\
-)\ &---------------------------------- \\
&0 = (q_n - q_n^{*}) \left\langle \psi_n \middle| \psi_n \right\rangle
\end{aligned}
$$

Da $\left\langle \psi_n \middle| \psi_n \right\rangle \neq 0$ folgt $q_n = q_n^{*}$.

Satz: EF hermitescher Operatoren zu verschiedenen EW sind orthogonal.

Beweis: Seien die EW q_n und q_m des $\hat{Q}^{+} = \hat{Q}$ entsprechend $\hat{Q}\left|\psi_n\right\rangle = q_n\left|\psi_n\right\rangle$ und $\hat{Q}\left|\psi_m\right\rangle = q_m\left|\psi_m\right\rangle$ nicht entartet. Wir haben

$$
q_n \left\langle \psi_m \middle| \psi_n \right\rangle = \left\langle \psi_m \middle| \hat{Q}\psi_n \right\rangle \underset{\hat{Q}^{+}=\hat{Q}}{=} \left\langle \hat{Q}\psi_m \middle| \psi_n \right\rangle = q_m^{*} \left\langle \psi_m \middle| \psi_n \right\rangle \underset{q_m = q_m^{*}}{=} q_m \left\langle \psi_m \middle| \psi_n \right\rangle .
$$

Daraus folgt $0 = (q_n - q_m)\left\langle \psi_m \middle| \psi_n \right\rangle$ bzw. $\left\langle \psi_m \middle| \psi_n \right\rangle = 0$ für $q_n \neq q_m$.

Auch wenn mehrere EF zu einem EW gehören, also im Fall der Entartung, können die EF eines hermiteschen Operators immer so gewählt werden, dass die Orthogonalitätsrelationen erfüllt sind ($\rightarrow$ Hilbert-Schmidt-Verfahren).