Quantenmechanik-Formelsammlung

Zusammenschrieb von Christof Degenhart

17. Juli 1994

Inhaltsverzeichnis

1 Wellenfunktion und Schrödinger-Gleichung

1.1 Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion

Freie Elektronen sind *ebene Wellen*:

$$\psi(\vec{x},t) = c * e^{i(\vec{k}*\vec{x}-\omega t)} \qquad \text{mit} \quad \omega = \frac{E}{\hbar}; \quad \vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \tag{1}$$

Die Wellenfunktion $\psi(\vec{x},t)$ liefert die *Wahrscheinlichkeitsverteilung*

$$\rho(\vec{x},t) = \mid \psi(\vec{x},t) \mid^2 \tag{2}$$

Beim Doppelspalt findet man *einzelne, lokalisierte* Elektronen, sie sind nicht verschmiert und interferieren nicht miteinander, denn man erhält das gleiche Bild, wenn man sie mit sehr geringer Intensität auftreffen läßt.

1.2 Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für freie Teilchen

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2\psi(\vec{x},t) \tag{3}$$

Diese Gleichung ergibt sich aus den vier Anforderungen an die Bewegungsgleichung:

1. sie muß durch die Anfangsverteilung $\psi(\vec{x},0)$ bestimmt sein
   $\Rightarrow$ DGL 1. Ordnung in der Zeit

2. Superpositionsprinzip
   $\Rightarrow$ linear in ψ

3. Normierung: $\int d^3x \mid \psi(\vec{x},t) \mid^2 = 1$
   $\Rightarrow$ homogen

4. ebene Wellen $(\psi(\vec{x},t) = c * e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}*\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)}$ müssen Lösungen sein

1.3 Superposition von ebenen Wellen

Eindimensionales Wellenpaket mit räumlich konzentrischer Ausdehung:

$$\psi(\vec{x},t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\varphi(\vec{p})\; e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}*\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)} \tag{4}$$

1.4 Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Impulsmessung

1.4.1 Wahrscheinlichkeitsdichte

Sei $W(\vec{p},t)$ die *Wahrscheinlichkeitsdichte* (also: $\int d^3p\; W(\vec{p},t) = 1$), dann bestimmt sie sich aus der *Fourier-Transformierten*

$$\psi(\vec{x},t) = \int \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\;\varphi(\vec{p},t)\; e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}*\vec{x}} \tag{5}$$

mit Hilfe des *Parseval-Theorems der Fourier-Transformation*

$$\int d^3x \mid \psi(\vec{x},t) \mid^2 = \int d^3p\; \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \mid \varphi(\vec{p},t) \mid^2 \tag{6}$$

wie folgt:

$$W(\vec{p},t) := \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \mid \varphi(\vec{p},t) \mid^2 \tag{7}$$

1.4.2 Impulsoperator im Ortsraum

$$\vec{p} \;\longrightarrow\; \frac{\hbar}{i}\,\vec{\nabla} \tag{8}$$

1.4.3 Operatoren und Skalarprodukt

Definition: *Operator* A :$\Leftrightarrow$ für $\psi(\vec{x})$ $(\in L^2)$[1] gilt:

$$A\psi(\vec{x}) = \varphi(\vec{x})\; \in L^2 \tag{9}$$

[1] Raum der quadratintegrablen Funktionen

Definition: *Linearer Operator* A $:\Leftrightarrow$ mit $A\psi_1 = \varphi_1$ und $A\psi_2 = \varphi_2$ gilt:

$$A(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 \qquad (c_1, c_2 \in \mathbb{C}) \tag{10}$$

Definition: *Kommutator* $[A, B]$:

$$[A, B] := AB - BA \tag{11}$$

z.B. $[x_i, \frac{\partial}{\partial x_j}] = -\delta_{ij}$ oder $[f(\vec{x}), \frac{\partial}{\partial x_j}] = -\frac{\partial}{\partial x_j}\, f(\vec{x})$.
Definition: *Skalarprodukt* (φ, ψ) in L^2:

$$(\varphi, \psi) := \int d^3x\ \varphi^*(\vec{x})\ \psi(\vec{x}) \tag{12}$$

Definition: Zu A *adjungierter Operator* $A^\dagger$:

$$(A^\dagger\varphi, \psi) = (\varphi, A\psi) \tag{13}$$

Beachte: $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$.
Definition: *Hermitescher Operator:* $\Leftrightarrow A^\dagger = A$
Definition: $e^A := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!}$

1.5 Korrespondenzprinzip und Schrödingergleichung

Korrespondenzprinzip:

- Impuls: $\vec{p} \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\,\vec{\nabla}$
- Energie: $E \longrightarrow i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}$

$\Rightarrow E = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad \longrightarrow \quad i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\,\vec{\nabla}^2\psi.$

Entsprechend folgt für eine Hamilton-Funktion $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x})$ mit Potential $V(\vec{x})$ die *Schrödinger-Gleichung eines Teilchens mit Potential* $V(\vec{x})$:

$$i\hbar\,\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x}, t) = H\psi(\vec{x}, t) \tag{14}$$

mit dem *Hamilton-Operator*:

$$H := -\frac{\hbar^2}{2m}\,\vec{\nabla}^2 + V(\vec{x}) \tag{15}$$

1.6 Das Ehrenfestsche Theorem (Vergleich Quantenmechanik - klassische Mechanik)

Für einen linearen Operator ergibt sich mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung:

$$\frac{d}{dt}\langle A\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[H, A]\rangle + \langle\frac{\partial A}{\partial t}\rangle \tag{16}$$

$\rightarrow$ vgl. klassische Mechanik: $\frac{d}{dt}f(p, q, t) = \{H, f\} + \frac{\partial f}{\partial t}$.[2]

[2]Poisonklammer: $\{g, f\} := \frac{\partial g}{\partial p}\frac{\partial f}{\partial q} - \frac{\partial f}{\partial p}\frac{\partial g}{\partial q}$

mit

$$[H, x_i] = -i\hbar \frac{p_i}{m} \quad \text{und} \quad [H, p_i] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x_i} \tag{17}$$

ergibt sich für $\vec{K}(\vec{x}) := -\vec{\nabla} V(\vec{x})$:

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{x}\rangle = \frac{1}{m}\langle\vec{p}\rangle \tag{18}$$

$$\frac{d}{dt}\langle\vec{p}\rangle = -\langle\vec{\nabla} V(\vec{x})\rangle = \langle\vec{K}(\vec{x})\rangle \tag{19}$$

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle\vec{x}\rangle = \langle\vec{K}(\vec{x})\rangle \quad \text{(Newton)} \tag{20}$$

$\Rightarrow$ *Ehrenfest-Theorem: Die klassischen Gleichungen gelten für die Mittelwerte.*[3]

1.7 Die Kontinuitätsgleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte

Sei die *Wahrscheinlichkeitsstromdichte* definiert durch

$$\vec{j}(\vec{x}, t) := \frac{\hbar^2}{2mi}\left[\psi^*(\vec{\nabla}\psi) - (\vec{\nabla}\psi^*)\psi\right], \tag{21}$$

dann ergibt sich die *Kontinuitätsgleichung für* $\rho(\vec{x}, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{x}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) = 0 \tag{22}$$

1.8 Stationäre Lösungen der Schrödinger-Gleichung, Eigenwertgleichungen

1.8.1 Stationäre Zustände

Die Funktion $\psi(\vec{x}, t)$ ist separierbar in einen *zeitabhängigen* und einen *ortsabhängigen* Teil. Es ergeben sich die sogenannten *stationären Zustände*:

$$\psi(\vec{x}, t) = f(t)\,\psi(\vec{x}) = e^{-\frac{i}{\hbar}Et}\,\psi(\vec{x}) \tag{23}$$

und die *zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:*

$$H\psi(\vec{x}) = E\psi(\vec{x}) \tag{24}$$

1.8.2 Eigenwertgleichungen

Die Funktion ψ ist *Eigenfunktion* zum Operator A mit dem *Eigenwert* a, wenn folgende *Eigenwertgleichung* gilt:

$$A\psi = a\psi \tag{25}$$

Theorem 1: Eigenwerte hermitescher Operatoren sind *reel*.
Beweis:

$$a(\psi, \psi) = (\psi, A\psi) = (A\psi, \psi) = a^*(\psi, \psi) \quad \Rightarrow \quad a = a^* \tag{26}$$

[3] *Achtung:* $\langle\vec{x}\rangle$, $\langle\vec{p}\rangle$ genügen im Allgemeinen <u>nicht</u> den klassischen Bewegungsgleichungen! Sondern nur wenn $\langle\vec{K}(\vec{x})\rangle = \vec{K}(\langle\vec{x}\rangle)$.

Theorem 2: Eigenfunktionen hermitescher Operatoren zu *verschiedenen* Eigenwerten sind *orthogonal*.
Beweis:

$$a_n(\psi_m,\psi_n) = (\psi_m, A\psi_n) = (A\psi_m,\psi_n) = a_m(\psi_m,\psi_n) \tag{27}$$

$$\Rightarrow \quad (a_n - a_m)\,(\psi_m,\psi_n) = 0 \quad \Rightarrow \quad \forall\, a_n \neq a_m: \;\; (\psi_m,\psi_n) = 0 \tag{28}$$

Bei *Entartung*[4] kann man *orthogonalisieren*:

- sei $C_{mn} := (\psi_m, \psi_n)$
- da C_{mn} eine hermitesche Matrix ist ($C^*_{mn} = C_{nm}$), kann man sie diagonalisieren: $C^D = U^\dagger C U$ (U unitär)
- die Funktionen $\varphi_\beta := \sum_n \psi_n U_{n\beta}$ sind dann diagonal:

$$\sum_{m,n} (U_{m\alpha}\psi_m, \psi_n U_{n\beta}) = \sum_{m,n} U^*_{m\alpha} C_{mn} U_{n\beta} = C^D_\alpha \;\delta_{\alpha\beta} \tag{29}$$

  und auf 1 normierbar ($\varphi_\beta \longrightarrow \varphi_\beta / \sqrt{(\varphi_\beta, \varphi_\beta)}$)

also: Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators erfüllen

1. die *Orthogonalitätsrelation*:
$$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn} \tag{30}$$
2. die *Vollständigkeitsrelation*:
$$\sum_n \psi^*_n(x')\;\psi_n(x) = \delta(x - x') \tag{31}$$

$\Rightarrow$ die ψ_n bilden ein *vollständiges Orthonormalsystem*, d.h. ein allgemeiner Zustand $\psi(x)$ läßt sich nach ihnen entwickeln:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \quad \text{mit} \quad c_n := (\psi_n, \psi) \tag{32}$$

denn

$$\psi(x) = \int dx'\;\delta(x - x')\;\psi(x') = \sum_n \int dx'\;\psi_n(x)\;\psi^*_n(x')\;\psi(x') \tag{33}$$

1.8.3 Entwicklung nach stationären Zuständen

Die *Eigenfunktionen* des Hamilton-Operators sind die *stationären Zustände* ψ_n:

$$H\psi_n = E_n \psi_n \qquad \text{mit} \qquad \psi_n(\vec{x}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}\;\psi_n(\vec{x}) \tag{34}$$

Die allgemeine Funktion $\psi(\vec{x}, t)$ läßt sich nach (32) nach den ψ_n entwickeln:

$$\psi(\vec{x}, t) = \sum_n c_n\; e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}\;\psi_n(\vec{x}) \tag{35}$$

Die $\psi(\vec{x}, t)$ erfüllen die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (14)[5].

[4] d.h. wenn zu einem Eigenwert mehrere Eigenfunktionen gehören.
[5] Seite 3.

1.9 Physikalische Bedeutung der Eigenwerte eines Operators

Sei X eine Zufallsvariable, die Werte x annimmt.

1.9.1 Einige wahrscheinlicheitstheoretische Begriffe

Definition: *n-tes Moment* der Verteilung $\omega(x)$:

$$m_n := \int_{-\infty}^{\infty} x^n \, \omega(x) \, dx = \langle X^n \rangle \tag{36}$$

Definition: *Charakteristische Funktion* der Verteilung $\omega(x)$:

$$\chi(\tau) := \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ix\tau} \, \omega(x) \, dx \tag{37}$$

Folgerungen[6]:

$$\omega(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{2\pi} e^{ix\tau} \chi(\tau) \tag{38}$$

$$\chi(\tau) = \sum_n \frac{(-i)^n}{n!} \tau^n m_n \tag{39}$$

1.9.2 Anwendung auf Operatoren mit diskreten Eigenwerten

Für ein System im *Eigenzustand* ψ_m ergibt sich[7]:

$$\chi(\tau) = \sum_n \frac{(-i)^n \tau^n (a_m)^n}{n!} = e^{-i\tau a_m} \tag{40}$$

$$\omega(a) = \int \frac{d\tau}{2\pi} \, e^{ia\tau} e^{-i\tau a_m} = \delta(a - a_m) \tag{41}$$

$\Rightarrow$ man mißt mit Sicherheit den Wert a_m.

Für ein System im *allgemeinen Zustand* $\psi = \sum c_m \psi_m$ berechnet man:

$$\chi(\tau) = \sum_m \mid c_m \mid^2 \, e^{-i\tau a_m} \tag{42}$$

$$\omega(a) = \sum_m \mid c_m \mid^2 \, \delta(a - a_m) \tag{43}$$

$\Rightarrow$ man mißt einen der Eigenwerte a_m mit der Wahrscheinlichkeit $\mid c_m \mid^2$.

Bemerkung: Nach einer *idealen Messung*[8] muß sich das System im Eigenzustand ψ_m befinden, denn eine wiederholte Messung muß das gleiche Resultat zu liefern. Die Messung ändert also den Zustand!

[6]vgl. hierzu: $e^x := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$.

[7]wegen $\langle A^n \rangle = (\psi_m, A^n \psi_m) = (a_m)^n$

[8]d.h. einer Messung, nach der die Wellenfunktion genau bekannt, nicht in unkontrollierbarer Weise verändert ist.

1.9.3 Anwendung auf Operatoren mit kontinuierlichem Spektrum

Für den Impuls p als Operator mit kontinuierlichem Spektrum erhält man durch Integrieren der Eigenwertgleichung[9]

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\psi_p(x) = p\ \psi_p(x) \tag{44}$$

die *Impulseigenfunktionen*, die ebene Wellen darstellen:

$$\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}px}, \tag{45}$$

die ein vollständiges Orthonormalsystem darstellen:

1. die *Orthogonalitätsrelation*:

$$\int dx\ \psi_p^*(x)\ \psi_{p'}(x) = \delta(p-p') \tag{46}$$

2. die *Vollständigkeitsrelation*:

$$\int dp\ \psi_p^*(x')\ \psi_p(x) = \delta(x-x') \tag{47}$$

Die *Entwicklung* einer Wellenfunktion nach Impulseigenfunktionen lautet dann:

$$\psi(x) = \int dp' \frac{\varphi(p')}{\sqrt{2\pi\hbar}}\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}p'x}, \tag{48}$$

Im Vergleich zu Formel für ein diskretes Spektrum gelten die *Ersetzungen*

$$c_m \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{\sqrt{w\pi\hbar}}\varphi(p'); \qquad \sum_m \quad \longrightarrow \quad \int dp' \tag{49}$$

Für die *Wahrscheinlichkeitsdichte* ergibt sich:

$$w(p) = \frac{\mid \varphi(p') \mid^2}{2\pi\hbar} \tag{50}$$

Der in 1.4.1 eingeführte Ausdruck für $W(p)$ ist also kein seperates Axiom, sondern Folge der Operatorform des Impulses.

Als *Entwicklung* nach *Ortseigenfunktionen*

$$\psi_\xi(x) = \delta(x-\xi) \tag{51}$$

ergibt sich:

$$\psi(x) = \int d\xi\ \psi(\xi)\ \psi_\xi(x) \tag{52}$$

Oft besteht das Spektrum eines Operators aus

1. einem *diskreten* Teil (Eigenwerte a_n, Eigenfunktionen ψ_n)
2. einem *kontinuierlichen* Teil (Eigenwerte a, Eigenfunktionen ψ_a),

dann lautet die *Entwicklung* der Wellenfunktion

$$\psi(x) = \sum_n c_n\ \psi_n(x) + \int da\ c(a)\ \psi_a(x) =: S_n c_n \varphi_n \tag{53}$$

[9]vgl. (8): $\vec{p} \longrightarrow \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$.

1.9.4 Axiome der Quantentheorie

(I) Der Zustand wird durch die Wellenfunktion $\psi(\vec{x})$ beschrieben.

(II) Den Observablen der klassischen Mechanik entsprechen hermitsche Operatoren $A, \ldots$.

(III) Der Mittelwert des Operators A ist im Zustand ψ durch

$$\langle A \rangle = (\psi, A\psi)$$

gegeben.

(IV) Die Zeitentwicklung der Zustände wird durch die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = H\psi \qquad \text{mit} \qquad H := -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{x})$$

bestimmt.

(V) Wenn bei Messung von A der Wert a_n gefunden wurde, geht die Wellenfunktion in die entsprechenden Eigenfunktionen ψ_n über.

Index