

Theoretische Physik 3
Quantenmechanik

Ergänzungen zur Vorlesung

Hartmut Wittig

*Institut für Kernphysik
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Johann Joachim Becher-Weg 45
55099 Mainz*

hartmut.wittig@uni-mainz.de

1 Grundbegriffe der Funktionalanalysis

1.1 Hilberträume

In diesem Abschnitt sind einige grundlegende Definitionen und Sätze aus der Funktionalanalysis über Hilberträume und lineare Operatoren zusammengefasst. Dabei wird die in der Mathematik übliche Notation verwendet. Nach Bedarf kann man alle Definitionen in die Dirac Bracket-Schreibweise übertragen.

Definition: Ein Hilbertraum \mathcal{H} ist ein linearer Vektorraum über \mathbb{C} mit den Eigenschaften

I. Die Vektorraum-Axiome sind erfüllt:

1. Sind $f, g \in \mathcal{H}$ so auch $f + g \in \mathcal{H}$

$$\text{Assoziativität: } (f + g) + h = f + (g + h)$$

2. Es existiert ein Nullelement 0 mit $f + 0 = f \quad \forall f \in \mathcal{H}$

3. Es existiert ein inverses Element: $f + (-f) = 0 \quad \forall f$

4. Multiplikation mit einem Skalar: für $\mu, \nu \in \mathbb{C}$ gilt

$$\mu f \in \mathcal{H}$$

$$(\nu\mu)f = \nu(\mu f); \quad (\mu + \nu)f = \mu f + \nu f$$

$$\mu(f + g) = \mu f + \mu g \quad (\text{Distributivgesetz})$$

II. Es existiert ein Skalarprodukt auf \mathcal{H} , d.h. eine positive definite hermitesche Form

$$(*, *) : \mathcal{H} \longrightarrow \mathbb{C}, \quad f, g \longmapsto (f, g)$$

mit den Eigenschaften:

$$(f, g_1 + g_2) = (f, g_1) + (f, g_2)$$

$$(f, \mu g) = \mu(f, g) \quad (\text{linear im 2. Argument})$$

$$(f, g) = (g, f)^*$$

$$(\nu f, g) = \nu^*(f, g) \quad (\text{antilinear im 1. Argument})$$

$$(f, f) \geq 0 \quad \forall f, \quad (f, f) = 0 \Leftrightarrow f = 0$$

III. Der Raum \mathcal{H} ist vollständig, d.h. jede CAUCHY-Folge f_1, f_2, \dots konvergiert gegen ein Element $f \in \mathcal{H}$, $f_n \longrightarrow f$, wenn $\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n - f\| = 0$.

IV. \mathcal{H} ist abzählbar unendlich-dimensional.

Bemerkungen:

- (a) In III. wird die Norm eines Elements benutzt. Diese ist über das Skalarprodukt definiert:

$$\|f\| := \sqrt{(f, f)}.$$

Die Norm erfüllt die SCHWARZsche Ungleichung

$$|(f, g)| \leq \|f\| \cdot \|g\|.$$

Außerdem gilt die Dreiecksungleichung

$$\|f + g\| \leq \|f\| + \|g\|$$

- (b) Verzichtet man auf Eigenschaften III und IV spricht man von einem Prä-Hilbertraum.

Eine Folge heißt CAUCHY-Folge wenn

$$\forall \epsilon > 0 \quad \exists N \in \mathbb{N} \quad \text{so dass} \quad \|f_n - f_m\| < \epsilon \quad \forall n, m > N$$

Die Eigenschaft

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \|f_n - f\|$$

heißt starke Konvergenz.

Eigenschaft III macht einen Prä-Hilbertraum zum Hilbertraum

- (c) In der Mathematik wird IV meist nicht gefordert. Die Räume der Quantenmechanik sind in der Regel abzählbar unendlich-dimensional. Man beschränkt sich auf sogenannte separable Hilberträume.

1.2 Lineare Operatoren

Im folgenden betrachten wir einen allgemeinen gegebenen Hilbertraum \mathcal{H} — nicht notwendigerweise der $L^2(\mathbb{R}^3)$.

Definition: Ein Operator A ist eine Abbildung

$$A : D_A \longrightarrow \mathcal{H}, \quad D_A \subset \mathcal{H}$$

D_A ist ein Teilraum von \mathcal{H} . D_A heißt Definitionsbereich von A .

A heißt linear, wenn

$$A(a\psi_1 + b\psi_2) = aA\psi_1 + bA\psi_2, \quad a, b \in \mathbb{C}.$$

Definition: D_A sei dicht in \mathcal{H} . Der zu A adjungierte Operator A^\dagger ist definiert durch

$$(\phi, A\psi) = (A^\dagger\phi, \psi) \quad \forall \psi \in D_A, \phi \in D_{A^\dagger}.$$

Es gilt: $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$.

A heißt hermitisch, wenn $(\phi, A\psi) = (A\phi, \psi) \quad \forall \psi, \phi \in D_A$ und $D_{A^\dagger} \subseteq D_A$.

A heißt selbstadjungiert, wenn $A^\dagger = A$ und $D_{A^\dagger} = D_A$.

Ein selbstadjungierter Operator ist auch hermitisch.

Definition: Sei A ein linearer Operator auf \mathcal{H} . Falls $a \in \mathbb{C}$ und $\psi \in \mathcal{H}$ existiert, $\psi \neq 0$, so dass

$$A\psi = a\psi$$

so heißt a Eigenwert und ψ Eigenvektor (engl. *eigenvalue*, *eigenvector*).

Satz 1: Die Eigenwerte eines hermiteschen Operators sind reell.

Satz 2: Eigenvektoren hermitescher Operatoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

Satz 3: Die Zahl der Eigenwerte eines hermiteschen Operators ist höchstens abzählbar unendlich.

Satz 4 – Vollständigkeit: Sei A selbstadjungiert und besitze ein rein diskretes Spektrum. Dann spannen die Eigenvektoren von A den gesamten Hilbertraum \mathcal{H} auf.

2 Postulate der Quantenmechanik

I. Reine Zustände eines quantenmechanischen Systems werden durch normierte Vektoren, bzw. Strahlen $|\hat{\alpha}\rangle$ eines komplexen Hilbert-Raums, \mathcal{H} , beschrieben.

Superpositionsprinzip: Für physikalische Zustände $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ ist auch $a|\alpha\rangle + b|\beta\rangle$, mit $a, b \in \mathbb{C}$, wieder ein physikalischer Zustand. Jeder Vektor entspricht daher einem möglichen, reinen Zustand.

II. Den Observablen entsprechen selbstadjungierte, lineare **Operatoren**. Die möglichen Messwerte sind die Eigenwerte des Operators.

III. Der **Erwartungswert** der Observablen A im Zustand $|\alpha\rangle$ zum vorgegebenen Zeitpunkt t ist gegeben durch

$$\langle A \rangle = \langle \alpha | A | \alpha \rangle.$$

IV. Die zeitliche Entwicklung eines Zustandes wird durch die **Schrödingergleichung** bestimmt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\alpha\rangle = H |\alpha\rangle,$$

wobei H der **Hamilton-Operator** ist.

V. Wird an einem System im Zustand $|\alpha\rangle$ die Observable A gemessen und wird dabei der Messwert λ_n gefunden, so geht das System bei der Messung in den zu λ_n gehörigen **Eigenzustand**, $|n\rangle$, über:

$$|\alpha\rangle \longrightarrow |n\rangle, \quad A|n\rangle = \lambda_n |n\rangle.$$

Bemerkungen

1. Als **reinen Zustand** bezeichnet man ein Ensemble von identisch präparierten Zuständen. Man erhält den Erwartungswert einer Observablen nach einer (unendlich) großen Zahl von Messungen an identisch präparierten Zuständen.
2. Als **Strahl** bezeichnet man eine Äquivalenzklasse von Vektoren, die zueinander proportional sind:

$$|\hat{\alpha}\rangle = \left\{ |\beta\rangle \mid |\beta\rangle \sim |\alpha\rangle \right\}; \quad |\alpha\rangle \sim |\beta\rangle \Leftrightarrow |\alpha\rangle = \lambda |\beta\rangle, \quad \lambda \in \mathbb{C}.$$

Salopp gesprochen ist ein Strahl eine Menge von Vektoren, die die gleiche Richtung, jedoch unterschiedliche Längen haben.

3. Selbstadjungierte Operatoren haben reelle Eigenwerte.
4. Der Erwartungswert einer Observablen im Zustand $|\alpha\rangle$ ist i.A. **nicht** gleich einem der Eigenwerte von A . Dies gilt nur dann, wenn der Zustand $|\alpha\rangle$ gleich einem der Eigenzustände $|n\rangle$ ist.

3 Radiale Wellenfunktionen des Wasserstoffatoms

Der komplette Ausdruck für die Wellenfunktion des Wasserstoffatoms lautet

$$\psi_{n\ell m}(\vec{x}) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \varphi), \quad (3.1)$$

mit der radialen Wellenfunktion

$$R_{n\ell}(r) = \frac{1}{r} \tilde{u}_{n\ell}(r)$$

$$\tilde{u}_{n\ell}(r) = \left\{ \frac{(\ell + n)!}{a_B(n - \ell - 1)!} \right\}^{1/2} \frac{1}{n(2\ell + 1)!} \rho^{\ell+1} e^{-\rho} {}_1F_1(\ell + 1 - n, 2\ell + 2, 2\rho),$$

$$\rho = \frac{r}{a_B n}$$

wobei ${}_1F_1$ die konfluente hypergeometrische Funktion bezeichnet. Der Bohr-Radius a_B ist gegeben durch

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0.529\,177 \dots \cdot 10^{-10} \text{ m.}$$

Für die expliziten Ausdrücke der Radialwellenfunktionen benutzen wir die spektroskopische Notation:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad \ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

$\ell :$	0	1	2	3	...
Bezeichnung:	s	p	d	f	...

Die niedrigsten Wellenfunktionen $R_{n\ell}(r)$ sind

$$n = 1 : \quad R_{1s}(r) = \frac{2}{a_B^{3/2}} e^{-r/a_B}$$

$$n = 2 : \quad R_{2s}(r) = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{2}a_B} \left(\frac{r}{a_B} \right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{a_B} \right) \right\} e^{(-r/2a_B)}$$

$$R_{2p}(r) = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{2}a_B} \frac{1}{2\sqrt{3}} \left(\frac{r}{a_B} \right)^2 e^{(-r/2a_B)}$$

$$n = 3 : \quad R_{3s}(r) = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{3}a_B} \left(\frac{2r}{3a_B} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{2r}{3a_B} \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{2r}{3a_B} \right)^2 \right\} e^{(-r/3a_B)}$$

$$R_{3p}(r) = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{3}a_B} \frac{\sqrt{2}}{3} \left(\frac{2r}{3a_B} \right)^2 \left\{ 1 - \frac{1}{4} \left(\frac{2r}{3a_B} \right) \right\} e^{(-r/3a_B)}$$

$$R_{3d}(r) = \frac{1}{r} \frac{1}{\sqrt{3}a_B} \frac{1}{\sqrt{3}\sqrt{5!}} \left(\frac{2r}{3a_B} \right)^3 e^{(-r/3a_B)}$$

Die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte ist gegeben durch $r^2 |R_{n\ell}(r)|^2$.