4.2 Skalarprodukt und Operatoren

a) Def. des Skalarprodukts zweier Funktionen φ, ψ aus L^2

$$(\varphi, \psi) = \int d^3r\, \varphi^*(r)\, \psi(r) \longrightarrow \text{komplexe Zahl}$$

Abb. φ, ψ

– Eigenschaften: • linear in ψ, φ, d.h. lineare Abbildung

• $(\varphi, \psi)^* = (\psi, \varphi)$ $\quad \left(\left(\int \varphi^* \psi\right)^* = \int \varphi \psi^* = \int \psi^* \varphi \right)$

• $(\varphi, \varphi) \geq 0$ $\quad \left(\int |\varphi|^2 \geq 0 \right.$
bzw. $\left. = 1 \text{ f. Wellenfkt.} \right)$

• $(\varphi, \varphi) = 0 \Rightarrow \varphi = 0$

• $(\varphi, \underline{O}\psi) \equiv \int d^3r\, \varphi^*(r)\, \underline{O}\, \psi(r)$ Skalarprodukt mit Operator

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

$$(\underline{A}^+ \varphi, \psi) \overset{!}{=} (\varphi, \underline{A}\psi) \quad \text{gilt, d.h.:}$$

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

f. beliebige φ, ψ: d.h. man muß Operator A^+ finden, der die obigen Bedingg. erfüllt.

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

Charles Hermite (1822 – 01): Transzendenz v. e, Prüfungen nicht bestanden. Zuviel fertig als Student.

Beispiele:

(i) $\vec{p}$ ist hermitesch:

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

partielle Integration:

$$\underbrace{\frac{\hbar}{i}\varphi^*(r)\,\psi(r)\Big|_{-\infty}^{+\infty}}_{=0} - \frac{\hbar}{i}\int d^3r \left(\vec{\nabla}_r\, \varphi^*(r)\right)\psi(r)$$

$$= \int d^3r \Big(\underbrace{\frac{\hbar}{i}\nabla_r}_{\vec{p}^+}\, \varphi\Big)^*\, \psi \longrightarrow \text{ablesen von } \vec{p}^+ = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_r = \vec{p}$$

(ii) $\vec{r}$ ist hermitisch:

$$\int d^3r\, \varphi^*\, r\, \psi = \int d^3x\, (r\varphi)^*\, \psi$$

$$r^+ = r$$

(iii) adjungierter Operator eines Produktes:

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

$$\int \varphi^{*} \underbrace{\underline{A}\,\underline{B}\,\psi}_{\text{als eine Fkt. betrachten.}} = \int (A^{+}\varphi)^{*}\,\underline{B}\,\psi = \int (\underline{\underline{B^{+}A^{+}}}\varphi)^{*}\,\psi$$

ebenso: $$\int \varphi^{*} A B \psi \overset{!}{=} \int \left((AB)^{+}\varphi\right)^{*} \psi$$

$$\rightarrow \quad (AB)^{+} = B^{+}A^{+}$$

Bsp
$$\left(\vec{\nabla}_r\,\underline{\vec{r}}\right)^{+} = \underline{\vec{r}}^{+}\,\vec{\nabla}_r^{+} = \underline{\vec{r}}\,\vec{\nabla}_r^{+}$$

$$\int \varphi^{*}\,\nabla_r(\vec{r}\,\psi) = -\int (\vec{\nabla}_r\,\varphi^{*})\,\vec{r}\,\psi$$

$$\left(\vec{\nabla}_r\,\vec{r}\right)^{+} = -\,\vec{r}\,\vec{\nabla}_r$$

4.3. Eigenwertgleichungen für hermitesche Operatoren

Motivation:

Es wird sich zeigen, daß Meßwerte in der QM durch die Eigenwerte hermit. Operatoren gegeben sind und beobachtbare Größen durch hermit. Operatoren beschrieben werden

→ daher Untersuchg. d. Eigenwertproblems hermitischer Operatoren:

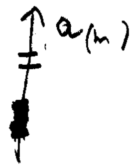
$$\underline{A}\,\psi_{(n)} = a_{(n)}\,\psi_{(n)}$$

↑ Eigenfunktion v. $\underline{A}$ ↑ Eigenwert von $\underline{A}$

n numeriert die mögl. verschiedenen Lösungen des Problems: oft ∞ viele!

Die Werte $a_{(n)}$ nennt man Spektrum des Operators:

$\{a_{(n)}\}$ kann diskret, kontinuierlich oder ein Mischg. v. beiden sein:



Motivation: Erwartungswerte als physikalische Größe v. hermit. Op. sind immer reell:

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

a) Die Eigenwerte eines hermit. Operators sind reell:

$$\langle \underline{A}\rangle = (\psi, A\psi) = (\psi, a\psi) = a(\psi,\psi) = a$$

hermitesch ⟶

$$\overset{\|}{(A\psi,\psi)} = (a\psi,\psi) = a^*\underset{\overset{\|}{1}}{(\psi,\psi)} = a^*$$

es folgt $a = a^*$ → a reell ✓

Folgerung:

allen Meßgrößen („Observablen") in der QM müssen hermitische Operatoren zugeordnet werden, damit die Eigenwerte (später als Messwerte erkannt) reell sind.

b) Eigenfunktionen hermitischer Operatoren zu verschiedenen EW sind orthogonal: $(\psi_n, \psi_m) = \delta_{nm}$

Fall (i): es gehört eine Wellenfunktion zu jedem Eigenwert: nichtentartet
(wenn $\psi_n \neq \psi_m \rightarrow a_n \neq a_m$)

$$\underline{A}\,\psi_m = a_m \psi_m \qquad \underline{A}\,\psi_n = a_n \psi_n$$

$$(\psi_m, A\psi_n) = a_n (\psi_m, \psi_n)$$

$$(A\psi_m, \psi_n) = a_n (\psi_m, \psi_n)$$

$$a_m (\psi_m, \psi_n) = a_n (\psi_m, \psi_n)$$

$$(a_m - a_n)(\psi_m, \psi_n) = 0$$

falls: $a_m \neq a_n \rightarrow (\psi_m, \psi_n) = 0$

Wellenfunktionen zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

(ii) es gehören mehrere Wellenfunktion zu einem Eigenwert: entartet

$A \psi_{ni} = a_n \psi_{ni}$

Es muß gewisse Zahl N linear unabhängiger ψ geben, sonst braucht man keine getrennte Behandlg. zu (i) denn man könnte die durch Faktoren ineinander überführen und die verschwind in der Normierung.

N nennt man Entartungsgrad und $\sum_{i=1}^{N} \alpha_i \psi_{ni} = 0$.

man kann die ψ_{ni} orthogonalisieren nach dem Schmidtschen Orthogonalisierungsverfahren (Algebra)

("schief $\times$ zu $\perp$ Koordinatensystem")

Folgerung: $\longrightarrow$ Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators können immer so gewählt werden, daß auch bei Entartung immer

$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$ (verschied. Eigenwerte)
$(\psi_{n_i}, \psi_{n_j}) = \delta_{ij}$ (gleicher Eigenwert) gilt. } alle EF aufeinander orthonormiert.

c) Die Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators erfüllen die Vollständigkeitsrelation:

$$\sum_{n(i)} \psi^*_{n_i}(r') \psi_{n_i}(r) = \delta(r - r') \quad \text{(o.B.)}$$

$\uparrow$ gesamtes Spektrum

Sprechweise: „$\{\psi_{n_i}\}$ ist ein vollständiges System und bildet eine Orthonormalbasis im Raum"

- Dies muß strikt genommen bewiesen werden f. jeden einzelnen Operator der betrachtet wird (hier nicht).
- Oft aber sind dies spezielle Fkt. mit denen wir arbeiten i. e. in Mathematik bekannt

Bsp: Sinus Funktion von $[0, \pi]$ im Kastenpotential bilden ein vollständiges System (letzte VL)

Folgung:
$$\psi(r) = \int d^3r' \; \delta(r-r') \, \psi(r')$$

$$= \int d^3r' \sum_n \psi_n^*(r') \psi_n(r) \; \psi(r')$$

$$= \sum_n \underbrace{\int d^3r' \; \psi_n^*(r') \psi(r')}_{c_n} \; \psi_n(r) \qquad (*)$$

$$\boxed{\psi(r) = \sum_n c_n \; \psi_n(r)}$$

Jeder Zustand kann als Reihe nach einem vollständigen System $\{\psi_n(r)\}$ dargestellt werden, die Koeffizient c_n sind nach $(*)$ bestimmt

Bemerkung: bei kontinuierliche EW: $\int dn$ statt $\sum_n$ wenn n QZ sind.

d) Beispiele zum Eigenwertproblem

(i) Hamiltonoperator f. Kastenpotential $L = a_1 = a_2 = a_3$

$$\underbrace{E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}_{\quad 1 \quad 1 \quad 2} \;, \quad \underbrace{\psi_{n_x n_y n_z} = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right)}_{\text{vollständiges Syst. in } [0, L]}$$

$E = \frac{\hbar \pi}{2mL^2} \cdot 6$ mit

$$\int d^3r \; \psi_{n_{x1}} \psi_{n_{y2}} \ldots = \delta_{n_{x1} n_{x2}} \delta \ldots$$

Entartungsgrad $N = 3$

weil 3 verschiedene Wellenfkt. möglich sind ($n_x, n_y, n_z = 2$, die anderen jeweils 1)

(ii) Impulsoperator

$$\psi_{\vec p''} = \frac{e^{i\vec p''\cdot\vec r''/\hbar}}{2\pi\hbar} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\cdot e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}\,\frac{1}{(2\pi\hbar)^{1/2}}\,e^{i\frac{p_y y}{\hbar}}$$

Normierung f. Integral $\int d^2p$ gemäß $\sum_p$.

Probe: $\vec p''\,\psi_{\vec p''} \overset{?}{=}$

$$\frac{1}{(2\pi\hbar)}\left(\vec e_x\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}e^{i\frac{p_y y}{\hbar}} + \vec e_y\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}e^{i\frac{p_y y}{\hbar}}\right)$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)}\,e^{i\frac{p_x x}{\hbar}}e^{i\frac{p_y y}{\hbar}}\cdot\underbrace{\left(\vec e_x\cdot p_x + \vec e_y\,p_y\right)}_{\equiv\,\vec p\ \text{Impulseigenwerte}}$$

$$= \vec p''\cdot\psi_{\vec p''}(r)$$

✓

Das Eigenwertspektrum des Impulsoperators ist kontinuierlich, es läuft über alle reellen Vektoren $\vec p''$, 3d: (p_x, p_y, p_z) reell.

Orthonormalsystem:

$$(\psi_{\vec p_1''}, \psi_{\vec p_2''}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\int d^2r''\,e^{-i(\vec p_1''-\vec p_2'')\vec r''/\hbar}$$

$$= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2}\,\hbar^2\cdot(2\pi)^2\cdot\delta(\vec p_1''-\vec p_2'')$$

$$= \delta(\vec p_1''-\vec p_2'')$$

EF zu kontinuierlichen EW sind auf δ-Fkt. normiert.

EF zu diskreten EF sind auf Kronecker Symbol normiert.

p_x, p_y sind vollst. System zum 2d-Problem:

haben gemeinsame EF $\psi_{\vec p}$:

$$\underline{p}_x \psi_{\vec p} = p_x \psi_{\vec p} \quad , \quad \underline{p}_y \psi_{\vec p} = p_y \psi_{\vec p} \quad , \quad p_z$$

Vollständigkeit f. EF von kontinuierlichem EW Spektrum:

$$\int d^2p \; \psi^*_{\vec p}(r') \, \psi_{\vec p}(r) = \frac{1}{(2\pi\hbar)} \int d^2p \; e^{-ip(\vec r' - \vec r)/\hbar} = \delta(\vec r - \vec r')$$

(statt $\sum_n$, da kontinuierliches Spektrum) oft: $\underbrace{\sum\!\!\!\!\!\!\int dn}_{\text{als allg. Schreibweise}}$

(iii) Ortsoperator $\psi_{\vec\xi}(\vec r) = \delta(\vec r - \vec\xi)$:

$$\underline{\vec r} \; \psi_\xi(r) = \vec\xi \; \psi_{\vec\xi}(r)$$

Probe:

$$\underline{\vec r} \cdot \delta(\vec r - \vec\xi) = \vec\xi \; \delta(\vec r - \vec\xi)$$ stellt kontinuierliches Spektrum dar.

analog:

$$\left(\psi_{\vec\xi_1}(r), \psi_{\vec\xi_2}(r)\right) = \delta(\xi_1 - \xi_2)$$ Orthonormalsystem

$$\int d\xi \; \psi^*_{\vec\xi}(r') \, \psi_{\vec\xi}(r) = \delta(r - r')$$ Vollständigkeit

4.4. Entwicklg. der Wellenfkt. nach station. Zuständen des Hamilton-Operators

Orthogonalität u. Vollständigkeit gelten für die Eigenfkt. v. $\underline{H}(\vec{r},\vec{p})$ bei stationären Problemen, daher ist $\{\psi_n\}$ ein vollständiges, orthogonales Funktionensystem im Funktionenraum der quadrat. integrierbaren Fkt.:

$\underline{H}\,\psi_n = E_n\,\psi_n$, ψ_n sind Eigenfkt. zum Eigenwert E_n zum Hamiltonoperator $\underline{H}$

Jede Funktion $\psi(\vec{r})$ kann durch $\psi(\vec{r}) = \sum_n c_n \psi_n$ aufgespannt werden.

$\psi(\vec{r},t) = \sum_n f_n(t)\,\psi_n(\vec{r})$ sollte gelten, weil Separationsansatz mgl.

Allg. Lösung der zeitabhängigen Schrödingergl. ist:

$$\psi(r,t) = \sum_n c_n e^{-iE_n t/\hbar}\,\psi_n(r)$$

mit $c_n = (\psi_n, \psi(\vec{r},t=0)) = \int d^3r\,\psi_n^*(\vec{r})\,\psi(\vec{r},t=0)$

mit $\psi(\vec{r},t=0)$ als Anfangsbedingg. f. $\psi(\vec{r},t)$

Beweis:

(i) $\psi(r,t)$ erfüllt die Anfangsbedingg. $\psi(r,t=0)$

$$\psi(r,t=0) = \sum_n c_n \psi_n(r) = \sum_n \int d^3r'\,\psi_n^*(r')\,\psi(r',t=0)\,\psi_n(\vec{r})$$

$$= \int d^3r'\,\underline{\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')}\,\psi(\vec{r}\,',t=0) = \psi(r,t=0)$$

(ii) $\Psi(r,t)$ ist Lösung der zeitabh. Sch.-Gl.

$$i\hbar\,\partial_t \Psi(r,t) = i\hbar\,\partial_t \sum_n c_n\, e^{-iE_n t/\hbar}\, \psi_n(r)$$

$$= i\hbar \sum_n c_n \left(-iE_n/\hbar\right) e^{-iE_n t/\hbar}\, \psi_n(r)$$

$$= \sum_n c_n\, \underbrace{E_n\, e^{-iE_n t/\hbar}\, \psi_n(r)}_{\underline{H}\,\psi_n(r)}$$

(Eigenwertgleichg. annehmen)

$$= \underline{H} \sum_n c_n\, e^{-iE_n t/\hbar}\, \psi_n(r)$$

$$= \underline{H}\, \Psi(r,t)$$

✓