zu 4.) Pauligleichung $\underline{H}\,\vec{\Psi} = i\hbar\,\dot{\vec{\Psi}}$ als 2×2 Gleichung

mit $\vec{\Psi} = \begin{pmatrix} \Psi_+ \\ \Psi_- \end{pmatrix}$

stationäre Pauligleichung $\underline{H}\,\vec{\Psi} = E\,\vec{\Psi}$

ergibt:

$$\left[\underline{H}_{Atom} + \mu_B\left(\underline{l}_z \pm \frac{\hbar}{2} g\right)\right]\Psi_\pm = E_\pm\,\Psi_\pm$$

also 2 entkoppelte Gleichungen für $\Psi_\pm$.

wissen: $\underline{H}_{Atom}\,\varphi_{nlm}(\vec{r}) = \varepsilon_n\,\varphi_{nlm}(\vec{r})$

$\underline{l}_z\,\varphi_{nlm}(\vec{r}) = \hbar m_l\,\varphi_{nlm}(\vec{r})$

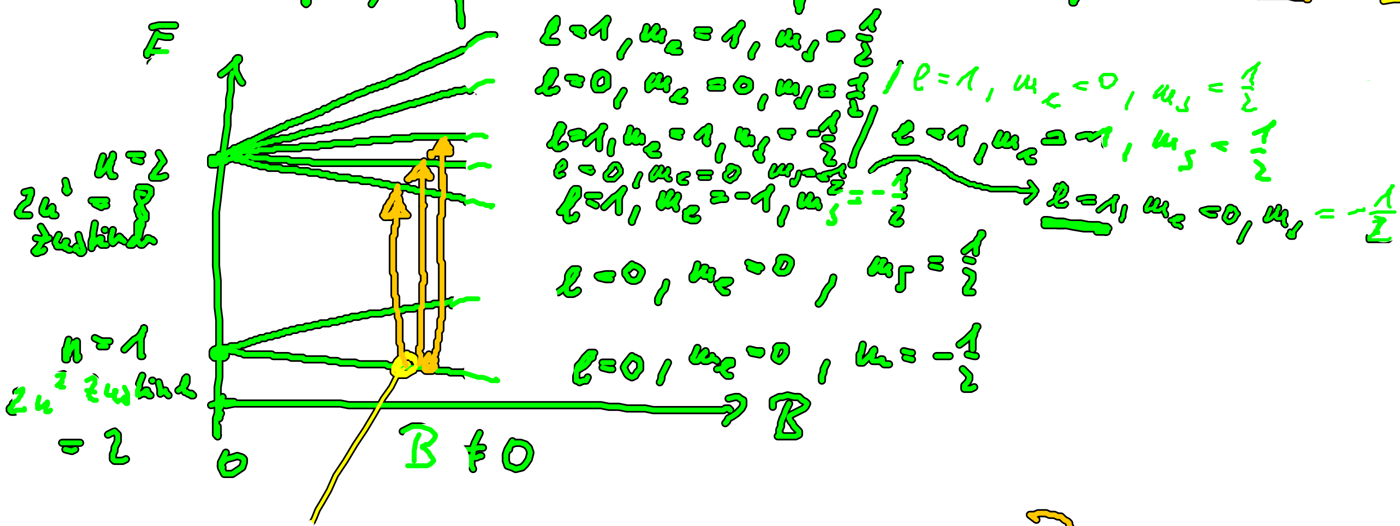
Ansatz: $\vec{\Psi} = \varphi_{nlm}\,\vec{\chi}_\pm$, ergibt:

$$\underline{H}\,\varphi_{nlm} = \left[\underline{H}_{Atom} + \mu_B\left(\underline{l}_z \pm \frac{\hbar}{2} g\right)\right]\varphi_{nlm} = \left[\varepsilon_n + \mu_B\hbar\left(m_l \pm \frac{g}{2}\right)\right]\varphi_{nlm}$$

Spinstellung

$$\boxed{\Rightarrow E_\pm = \varepsilon_n + \mu_B\,\hbar\left(\underline{m_l} \pm 1\right)} \quad (g = 2) \quad \dashrightarrow m_s \cdot g$$

Energie von H-Atom Elektron im Magnetfeld mit Spin, führt zu Aufhebung der Entartung bzgl. m_l / m_s



Stellen : Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$

$\Delta m_l = 0, \pm 1$

$\rightarrow \Delta m_s = 0$

Optische Übergänge!

3 Linien im Spektrum mit Magnetfeld

(vorher eine Linie)

Klassifizierung v. Magnetfeld

- Schwaches Magnetfeld: → normaler Zeeman effekt (nur Bahn)
  → anomaler -"- (Bahn + Spin)

vergessen bisher! Spin-Bahn Kopplung >> Magnetfeldeffekt von außen

(nächste Woche)

- bisher starkes Magnetfeld >> Spin Bahn Kopplung.

Paschen-Back Effekt

VII Diracformulierung der QM

Paul Dirac (1926) abstrakte Formulierung
betont den Vektorcharakter im Vgl.
Darstellung d. Vektoren der QM

→ Zustandsgrößen $|\psi(t)\rangle$ im Hilbertraum
(spezieller Vektorraum der QM)

Kompaktheit der Schreibweise v. Dirac hat viele Vorteile

[1928: Diracgleichung: relativistische Wellengleichung
f. 4dimensionale Wellenfunktionen
(Spinoren)]

a) Wellenfunktionen

$\psi(\vec{r},t)$, $\psi(\vec{p},t)$, $\sum_n c_n(t)\,\varphi_n(\vec{r})$ → verschiedene Darstellg. desselben Sachverhalts

Dirac: Beschreibg. unabhängig v. Darstellung

$|\psi(t)\rangle \hat{=}$ Zustandsvektor unabhängig v. Darstellg.

Analogie Vektorraum

$$\vec{v}(t) \longrightarrow (v_1, v_2, v_3)$$

Vektorsymbol   Darstellg.

$$\underbrace{\text{Vektor } |\psi(t)\rangle}_{\text{Raum in dem diese Objekte leben } \hat{=} \text{ Hilbertraum}} \longrightarrow \psi(\vec{r}, t),\ \psi(\vec{p}, t),\ \{c_n\}$$

Analogie Dualraum

$(\vec{v}_1, \vec{v}_2)$ in Darstellg.: $(v_1, v_2, v_3)\cdot\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix}$

Skalarprodukt

$$\underbrace{\langle \psi_1(t) | \psi_2(t) \rangle}_{\text{Def. d. Skalarproduktes}} \text{ in Darstellg: } \int d^3r\, \underbrace{\psi_1^*(\vec{r}, t)}\, \psi_2(\vec{r}, t)$$

dualer Vektor

"$*$" $\hat{=}$ duale Vektor

Basis

Entwicklg. $\underbrace{\vec v = \sum_n v_n \vec e_n}_{\text{abstrakte Schreibweise}}$ in Darstellg: $\{\vec e_n\} = \begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}, \begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}$

$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$ in Darstellg: $\psi(\vec r, t) = \sum_n c_n \varphi_n(\vec r)$

Element ein Basis im Hilbertraum

Beispiele Basissysteme im Hilbertraum:

Ort: $\underline{\vec r}\,|\vec r\rangle = \vec r\,|\vec r\rangle$

Impuls: $\underline{\vec p}\,|\vec p\rangle = \vec p\,|\vec p\rangle$

$|\vec r\rangle, |\vec p\rangle$ sind vollständige Systeme

abstrakter Operator

Zahlen $\vec r, \vec p \in R^3$

nummeriert mit Quantenzahlen $\vec r, \vec p$

b) Vollständigkeitsrelation

Vektorraum: $\vec v = \sum_n (\vec e_n, \vec v)\,\vec e_n = \sum_n \vec e_n^{\,T} \cdot \vec v\; \vec e_n = \underbrace{\sum_n \left(\vec e_n\, \vec e_n^{\,T}\right)}_{\underline{1}\ \text{Operator}} \cdot \vec v$

Hilbertraum: $|\psi(t)\rangle = \sum_n \langle n|\psi(t)\rangle\, |n\rangle$

$$= \underbrace{\sum_n |n\rangle\langle n|}_{\underline{1}\ \text{Operator}}\Psi(t)\rangle$$

$\underline{1}$ in Hilbertraum: $\underline{1} = \sum_n |n\rangle\langle n|$ diskret

$$\sum\!\!\!\!\!\!\int$$

$\underline{1} = \int dn\, |n\rangle\langle n|$ kontinuierlich

Vollständigkeitsrelation in Diracschreibweise

c) Darstellung d. Zustandsvektors

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n \langle n|\Psi(t)\rangle\, |n\rangle$$

so ist $\langle n|\Psi(t)\rangle$ der Koeffizient f. $|n\rangle$

nach Dirac: $\langle \vec{r}|\Psi(t)\rangle \equiv \Psi(\vec{r},t)$

$$\langle \vec{p}|\Psi(t)\rangle \equiv \Psi(\vec{p},t)$$

d) Skalarprodukt

$$\langle \Psi(t) | \varphi(t) \rangle = \langle \Psi(t) | \underbrace{\int d^3r\, |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|}_{1}\, |\varphi(t)\rangle$$

Vollständigkeit

$$= \int d^3r\, \Psi^*(\vec{r},t)\, \varphi(\vec{r},t)$$

konsistent mit Def. in Schrödinger Wellenfunktion

e) Ableitg. einer dynamischen Gleichung f. $|\Psi(t)\rangle$

$$H\left(\vec{r}, \vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_r\right) \langle \vec{r} | \Psi(t) \rangle = i\hbar\, \partial_t \langle \vec{r} | \Psi(t) \rangle$$

Ortsdarstellg. d. Operator f. Schrödingergl.

$\Psi(\vec{r},t)$

Suche darstellungsfreie Gleichg. f. $|\Psi(t)\rangle$

linke Seite d. Schrödingergl.: Identität: $\int d^3p\, |\vec{p}\rangle\langle\vec{p}|$

$$\int d^3p\; H\left(\vec{r}, \vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_r\right) \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \Psi(t) \rangle$$

<u>bekannt</u>: $\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle$ Eigenfunktion von $\vec{p}$ in Ortsdarstellung.

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i \frac{\vec{p}\cdot\vec{r}}{\hbar}}$$ ist bekannt aus VL Wellenpaketdynamik

$$\left(\text{denn } \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}_r \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle = \vec{p} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \right)$$

$$= \int d^3p \; \underset{\text{Zahl}}{H(\vec{r}}, \underset{\text{Zahl}}{\vec{p}}) \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \psi(t) \rangle$$

$$= \int d^3p \; \langle \vec{r} | H(\vec{r}, \vec{p}) | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \psi(t) \rangle$$

$$= \int d^3p \; \langle \vec{r} | H(\vec{r}, \hat{\vec{p}}) | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \psi(t) \rangle$$

wegen $\quad \vec{p} | \vec{p} \rangle = \hat{\vec{p}} | p \rangle$

$$= \langle \vec{r} | H(\vec{r}, \hat{\vec{p}}) | \psi(t) \rangle$$

$$\boxed{H\left(\vec{r}, \vec{p} = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}_r\right)\langle \vec{r} | \Psi(t)\rangle =}$$

in Ortsdarstellung.

$$\langle \vec{r} | H(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{p}}) | \Psi(t)\rangle$$

abstrakte Operatoren

dann gilt für $|\Psi(t)\rangle$

$$i\hbar\,\partial_t |\Psi(t)\rangle = \underline{H}(\underline{\vec{r}}, \underline{\vec{p}})|\Psi(t)\rangle$$

Dynamik d. Zustandsvektors im Hilbertraum unabhängig von ein Darstellung

zur Schrödingergleichung durch: $\langle \vec{r}|$ Multiplizieren und vorletzte Formel anwenden

f) Observable

beobachtbare Größe wird Observable im Hilbertraum zugeordnet:

(i) Observable sind lineare Operatoren und:

- $\underline{L} = \underline{L}^{+}$ selbstadjungiert

  z.B. $\langle \psi_1 | L | \psi_2 \rangle =$
  $\langle L^{+} \psi_1 | \psi_2 \rangle = \langle L \psi_1 | \psi_2 \rangle$

- $\underline{L} | \ell \rangle = \ell | \ell \rangle$

  mit $\langle \ell | \ell' \rangle = \delta_{\ell \ell'}$ orthogonal

  $$\underline{1} = \sum_{\ell} | \ell \rangle \langle \ell | \quad \text{vollständig}$$

(ii) Spektraldarstellung v. Observablen:

$$\underline{L} = \sum_{\substack{\ell \\ \ell'}} | \ell \rangle \langle \ell | \underbrace{\underline{L} \; | \ell' \rangle}_{\ell'} \langle \ell' |$$

$$= \sum_{\ell \ell'} | \ell \rangle \underbrace{\langle \ell | \ell' \rangle}_{\delta_{\ell \ell'}} \langle \ell' | \, \ell'$$

$$\underline{L} = \sum_{\ell} \ell \underbrace{| \ell \rangle \langle \ell |}_{\text{Operator}} \quad \text{Spektraldarstellg. eines Operators}$$

(iii) Einführg. v. Observablen

• klassische Größen Impuls $\vec{p} \longrightarrow \underline{\vec{p}}$

• experimentelle Befunde: Spin

• philosophische Gründe z.B. Symmetrien

(iv) Operator in Ortsdarstellung

$$|\psi\rangle = \underline{A}\,|\varphi\rangle \qquad\qquad \Big|\ \langle \vec{r}|$$

denn in Ortsdarstellung ?

$$\langle \vec{r}|\psi\rangle = \langle \vec{r}|\underline{A}|\varphi\rangle$$

$$= \sum_{r'} \underbrace{\langle \vec{r}|\underline{A}|\vec{r}\,'\rangle}_{} \langle \vec{r}\,'|\varphi\rangle$$

Matrix wird als Operator in Ortsdarstellung bezeichnet

sinnvoll ?

$\underline{A} = \underline{\vec{r}}$, sollte f. Schrödingerfkt. $\langle \vec{r}|\varphi\rangle$ uns $\vec{r}\,\langle \vec{r}|\varphi\rangle$ liefern :

$$\langle \vec{r}|\psi\rangle = \sum_{r'} \underbrace{\langle \vec{r}|\underline{\vec{r}}|\vec{r}\,'\rangle}_{} \langle \vec{r}\,'|\varphi\rangle$$

$\vec r' | \vec r' \rangle$

$$= \vec r \underbrace{\langle \vec r | \psi \rangle}_{\psi(\vec r, t)} \quad \checkmark$$

ohne Beweis:

$$\underline{A} = \underline{\vec p} \qquad \langle r | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \vec\nabla_r \langle \vec r | \psi \rangle$$

g) Vertauschungsrelationen

- Lösung v. Eigenwertproblem ist vorgeg. durch eine Def v. Vertauschungsrelationen (axiomatisch)

- aus $H_{klassisch}$ bzw $\mathcal{L}_{klass.}$ werden kanonisch konjugierte Paare gefunden $\xrightarrow[QT]{}$ werden zu Operatoren + vertauschen nicht

- Festlegg. axiomatisch:

Bsp: punktförmige Teilchen

$$[x_i, p_j] = i\hbar \, \mathbb{1} \, \delta_{ij}$$

abgeleitete Größe. (ohne Beweis)

$$[x_i, f(\vec{r},\vec{p})] = i\hbar \frac{\partial f}{\partial p_i}$$

$$[p_i, f(\vec{r},\vec{p})] = -i\hbar \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

Spin als 2. Bsp:

$$[S_i, S_{i+1}] = i\hbar\, S_{i+2}$$

Aus den axiomatisch definierten Kommutatorrelationen kann man Eigenwertproblem lösen.

Ein Bsp. war harmonischer Oszillator

$$\underbrace{\text{nur aus } [a, a^+] = 1 \longrightarrow \text{Zustände + Eigenwerte}}_{\text{nochmal nachlesen!}}$$

b) Zeitliches Verhalten d. Zustandsvektors

$$i\hbar\, |\dot{\Psi}\rangle = \underline{H}\, |\Psi\rangle \qquad |\Psi(t)\rangle = |\Psi\rangle$$

Ansatz: $|\Psi(t)\rangle = U(t,t_0)\, |\Psi(t_0)\rangle$

$$\underbrace{\qquad\qquad}_{\text{Zeitentwicklungs-operator}} \quad \nwarrow \text{Anfangszustand}$$

Ableiten:

$$i\hbar \dot{\underline{U}} |\Psi(t_0)\rangle = \underline{H}\, \underline{U} |\Psi(t_0)\rangle$$

Gleichung f. Zeitentwicklungsoperator $U(t,t_0)$

$$i\hbar \dot{\underline{U}}(t,t_0) = \underline{H}\, \underline{U}(t,t_0) \xrightarrow{\text{naiv}} e^{-\frac{i}{\hbar}\underline{H}(t-t_0)}$$

$\longrightarrow$ Lösung durch Iteration! (über beide Seiten integrieren)

$$\underline{U}(t,t_0) = \underbrace{\underline{U}(t_0,t_0)}_{\underline{1}} - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, \underline{H}(t')\,\underline{U}(t',t_0)$$

und dann durch Iteration lösen

0. Ordnung in $\underline{H}$: $\quad U(t,t_0) = 1$

1. Ordnung in $\underline{H}$: $\quad U(t,t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, H(t')$

2. Ordnung in $\underline{H}$: $\quad U(t,t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} dt'\, H(t')$

$$+ \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^{t} dt'\, H(t') \int_{t_0}^{t'} dt''\, H(t'')$$

usw.

aber wenn $[H(t'), H(t'')] \neq 0$

ein Fall wo man ein einfach Lsg. findet,

wenn H keine explizite Zeitabhängigkeit hat

$$H(\hat{S}, \hat{P}, \cancel{t})$$

findet man dann aufsummiert die Reihe

$$U(t,t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(t-t_0)}$$