

Eine wunderbare Reise in die Welt der Quanten

sumomi - netzgeschaedigt.de

30. Juli 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Mathematische Einführung	4
1.1	Fouriertransformation	4
1.2	Faltung	4
1.3	Basiswechsel und Projektion	5
1.4	Exponentialfunktion und -reihe	5
1.5	Abbildungen / Matrizen	5
1.6	Kommutatoren	6
1.7	Wronski-Determinante	6
1.8	Wichtige Integrale	6
1.9	Sonstiges	7
2	Grundlegende Begriffe	8
2.1	Generelles	8
2.2	Dirac-Klammern	8
2.3	Operatoren	8
2.4	Ehrenfest'sches Theorem	9
2.5	Relationen und Kommutatoren	9
3	Maxwellgleichungen und Eichungen	10

4	Schrödingergleichung	12
4.1	Generelles	12
4.2	Beispiel: freies Teilchen	12
4.3	Beispiel: Doppelheterostruktur	12
4.4	Beispiel: Delta-Potential	13
4.5	verschiedene Ansätze für Wellenfunktionen	14
4.6	verschiedene Potentiale	14
4.7	Anschlussbedingungen	14
5	Harmonischer Oszillator	16
5.1	algebraische Lösungsmethode	16
5.2	Hermit-Polyome als Eigenfunktionen	17
6	Drehimpulsalgebra	19
6.1	Liealgebra und Darstellungen	19
6.2	Operatoren und Relationen	19
6.3	Kugelflächenfunktionen als Drehimpulseigenfunktionen	20
6.4	Paulimatrizen	21
6.5	Spin	21
6.5.1	Spin 1	21
6.5.2	spin 1/2	22
6.6	Drehimpulskopplung	22
6.7	Drehimpulsaddition	22
6.8	Auswahlregeln	23
7	Wasserstoffatom	24
7.1	Generelles	24

7.2	Sphärische Besselfunktionen	24
7.3	linearer Zeemaneffekt	25
8	Störungstheorie	27
8.1	Stationäre Störungstheorie	27
8.2	entartete Störungstheorie	27
8.3	Goldene Regel	27
9	Heliumatom	29
9.1	Hundsche Regeln	29
10	Sonstiges	30
10.1	Propagator und Pfadintegral	30

1 Mathematische Einführung

1.1 Fouriertransformation

Fouriertransformation $F\varphi$ einer komplexwertigen, glatten, schnell fallenden Funktion $\varphi : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$

$$(F\varphi)(\vec{k}) = (2\pi)^{-\frac{n}{2}} \int d^n x e^{i\vec{k}\vec{x}} \varphi(\vec{x})$$

Inverse Fouriertransformation:

$$(F^{-1}\varphi)(\vec{k}) = (F\varphi)(-\vec{k}) = (2\pi)^{-\frac{n}{2}} \int d^n x e^{-i\vec{k}\vec{x}} \varphi(\vec{x})$$

Es gilt: $F(\alpha\varphi_1 + \beta\varphi_2) = \alpha F(\varphi_1) + \beta F(\varphi_2)$, d.h. F ist linear in φ . Außerdem ist

$$\left(\frac{\partial}{\partial k^j} (F\varphi) \right) (\vec{k}) = i(F(x^j \varphi))(\vec{k})$$

$$\left(F \left(\frac{\partial}{\partial x^j} \varphi \right) \right) (\vec{k}) = -ik^j (F\varphi)(\vec{k})$$

Das Gaußintegral $e^{\frac{1}{2}|\vec{x}|^2}$ geht unter Fouriertransformation in sich selbst über.
Für eine Streckung bzw. Stauchung $\xi(\vec{x}) = \varphi(\lambda\vec{x})$ $\lambda \in \mathbb{R}$ $\lambda \neq 0$ gilt

$$(F\xi)(\vec{k}) = |\lambda|^{-n} (F\varphi) \left(\frac{\vec{k}}{\lambda} \right)$$

F ist unitär bzgl. dem hermiteschen Skalarprodukt, d.h.

$$\langle F\psi | \psi \rangle = \langle \psi | F^{-1}\psi \rangle$$

1.2 Faltung

$$(\varphi_1 * \varphi_2)(\vec{x}) = \int d^n y \varphi_1(\vec{x} - \vec{y}) \varphi_2(\vec{y})$$

Für die Ableitung gilt

$$\left(\frac{\partial}{\partial x^i} (\varphi_1 * \varphi_2) \right) (\vec{x}) = \left(\left(\frac{\partial}{\partial x^i} \varphi_1 \right) * \varphi_2 \right) (\vec{x}) = \left(\varphi_1 * \left(\frac{\partial}{\partial x^i} \varphi_2 \right) \right) (\vec{x})$$

Faltungstheorem

$$(F(\varphi_1 * \varphi_2))(\vec{k}) = (2\pi)^{\frac{n}{2}} (F\varphi_1)(\vec{k}) (F\varphi_2)(\vec{k})$$

1.3 Basiswechsel und Projektion

Wir betrachten einen n-dimensionalen Vektorraum mit hermiteschem, positiv definitem Skalarprodukt $\langle \cdot | \cdot \rangle$, d.h. $\langle \vec{x} | \vec{y} \rangle = \langle \vec{y} | \vec{x} \rangle^*$. Des weiteren betrachten wir eine Orthonormalbasis $\{\vec{e}_i\}$ mit $\langle \vec{e}_i | \vec{e}_j \rangle = \delta_{ij}$.
 Basisentwicklung:

$$\vec{x} = \sum_{i=1}^n x^i \vec{e}_i$$

Entwicklungskoeffizienten:

$$x^i = \langle \vec{e}_i | \vec{x} \rangle$$

1.4 Exponentialfunktion und -reihe

$$e^{iAt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n t^n}{n!} A^n$$

1.5 Abbildungen / Matrizen

Abbildung $A : V \rightarrow V$ linear. Hermitesch adjungierte Abbildung A^\dagger definiert durch

$$\langle A^\dagger \vec{x} | \vec{y} \rangle = \langle \vec{x} | A \vec{y} \rangle$$

wenn

$A^\dagger = A$	A hermitesch
$A^\dagger = A^{-1}$	A unitär
$A^T = A$	A symmetrisch
$A^T = A^{-1}$	A orthogonal

Die Eigenwerte hermitescher Abbildungen sind reell. Die Eigenvektoren zu verschiedenen Eigenwerten sind orthogonal.

Die Eigenwerte unitärer Abbildungen liegen auf dem Einheitskreis, d.h. $|\lambda| = 1$

Kommutator: $[A, B] = AB - BA$, Antikommutator $\{A, B\} = AB + BA$

Eigenschaften linearer Abbildungen:

$$\begin{aligned} (A + B)^\dagger &= A^\dagger + B^\dagger \\ (\lambda A)^\dagger &= \lambda^* A^\dagger \\ (AB)^\dagger &= B^\dagger A^\dagger \\ (A^\dagger)^\dagger &= A \\ (A^\dagger)^{-1} &= (A^{-1})^\dagger \\ A = a_{ij} &\Rightarrow A^\dagger = (a^\dagger)_{ij} = (a^*)_{ji} \end{aligned}$$

Für e^{iAt} gilt

$$\frac{d}{dt}e^{iAt} = iAe^{iAt} = ie^{iAt}A$$

Für $A \in SO(3)$ gilt $\det A = 1$

1.6 Kommutatoren

Definition Kommutator (hermitesch)

$$\boxed{[A, B] = AB - BA}$$

Definition Antikommutator (antihermitesch)

$$\boxed{\{A, B\} = Ab + BA}$$

Kommutieren zwei Abbildungen kann man eine gemeinsame Eigenbasis finden.

Eigenschaften des Kommutators:
Produktregel

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$AB = \frac{1}{2}[A, B] + \frac{1}{2}\{A, B\}$$

1.7 Wronski-Determinante

$$(W(\psi_1\psi_2))(x) = \psi_1(x)\psi_2'(x) - \psi_2(x)\psi_1'(x)$$

Ist $\psi_1 = \psi_2$ folgt $W(x) = \text{constant}$. Ist $W(x) = 0$, so sind ψ_1 und ψ_2 linear abhängig.

Wronskische Theorem

$$(W(fg))(b) - (W(fg))(a) = \int_a^b dx ((F(x) - G(x))f(x)g(x))$$

wobei f, g Lösungen der Gleichung $f''(x) + F(x)f(x) = 0$ bzw. analog für g .

1.8 Wichtige Integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{1}{2}x^2} = \sqrt{2\pi}$$

$$\int d^n x e^{i\vec{k}\vec{x}} = (2\pi)^n \delta^{(n)}(\vec{k})$$

$$\int_0^\infty dr r^n e^{-ar} = \frac{n!}{a^{n+1}}$$

1.9 Sonstiges

Partielle Integration

$$\int d^n x f(x) g'(x) = f(x) g(x) \Big| - \int d^n x f'(x) g(x)$$

Im Schwarzraum verschwindet der Randterm!

Substitution:

$$\int_a^b dx f(g(x))$$

$$g(x) = y \Rightarrow \frac{d}{dx} y = g'(x) \Leftrightarrow dx = \frac{dy}{g'(x)}$$

$$\int_{g(a)}^{g(b)} \frac{dy}{g'(x)} f(y)$$

Identitäten:

$$\psi \Delta \psi^* - \psi^* \Delta \psi = \vec{\nabla}(\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi)$$

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{ilm} = \delta_{jl} \delta_{km} - \delta_{jm} \delta_{kl}$$

Koordinatenwechsel:

$$\vec{\nabla}(r, \vartheta, \varphi) = \hat{e}_r \partial_r + \hat{e}_\vartheta \frac{1}{r} \partial_\vartheta + \hat{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \vartheta} \partial_\varphi$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d^3 r = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d \cos \vartheta \int_0^\infty dr r^2$$

Vektorprodukt:

$$\vec{a} \times \vec{b} = \begin{pmatrix} 0 & -a_3 & a_2 \\ a_3 & 0 & -a_1 \\ -a_2 & a_1 & 0 \end{pmatrix} \vec{b}$$

2 Grundlegende Begriffe

2.1 Generelles

Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r}, t)$

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2$$

Wahrscheinlichkeitsstromdichte $\vec{j}(\vec{r}, t)$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2m} (\psi \vec{\nabla} \psi^* - \psi^* \vec{\nabla} \psi)$$

beachte: Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist auf 1 normiert, d.h.

$$\int_{\mathbb{R}^n} d^n r |\psi(\vec{r}, t)|^2 = 1$$

2.2 Dirac-Klammern

Räume bestehend aus Bra- ($\langle \cdot |$) und Ketvektoren ($|\cdot \rangle$) wobei der zu einem Ketvektor gehörende Bravektor durch adjungieren des Ketvektors erzeugt wird und im Dualraum lebt. Das hermitesche, positiv definite Skalarprodukt ist definiert als

$$\langle \varphi_1(\vec{x}) | \varphi_2(\vec{x}) \rangle = \int d^n x \varphi_1^\dagger(\vec{x}) \varphi_2(\vec{x})$$

Mit der Eigenschaft

$$\langle a | b \rangle = \langle b | a \rangle^*$$

2.3 Operatoren

Extrem wichtig in der Quantenmechanik. Mit ihnen kann man die Observablen ausdrücken. Observablen haben hermitesche Operatoren.

Ortsoperator
 Impulsoperator
 Energieoperator
 \hat{H} Hamiltonoperator

 Drehimpulsoperator

 Translationsoperator

$$\begin{aligned} \hat{x}_i &= x_i \\ \hat{p}_i &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial x^i} \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{x}) \\ \hat{H} &= -\frac{1}{2m} \left(\vec{p} - \frac{q}{c} \vec{A} \right)^2 + q\phi \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - q\vec{E}\vec{r} \\ \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \\ \hat{L}_i &= \epsilon_{ijk} x_j p_k \\ \hat{\vec{L}} &= \hat{x} \times \hat{p} \\ T(a) &= e^{-\frac{i}{\hbar} a p} \end{aligned}$$

freies Teilchen
 Teilchen im Potential
 Teilchen in em-Feld
 Teilchen in konstantem E-Feld
 harmonischer Oszillator (1D)

Erwartungswert eines Operators bzgl. einer Wellenfunktion $\psi \in S(\mathbb{R}^n)$

$$\langle A \rangle_\psi := \langle \psi | A \psi \rangle$$

Streuung eines Operators

$$(\Delta A)_\psi^2 = \langle \psi | (A - \langle A \rangle_\psi)^2 | \psi \rangle$$

Die Streuung eines hermiteschen Operators verschwindet genau dann, wenn ψ Eigenvektor von A ist.

2.4 Ehrenfest'sches Theorem

$$d_t \langle A(t) \rangle_\psi = \frac{i}{\hbar} \langle [H, A(t)] \rangle_\psi + \langle \partial_t A(t) \rangle_\psi$$

Analog zur klassischen Mechanik:

$$d_t F(p, q, t) = \{H, F\}_p + \partial_t F$$

mit der Poissonklammer $\{H, F\}_p$

Ist der Operator nicht explizit zeitabhängig, d.h. $\partial_t = 0$ folgt die Konstanz des Erwartungswertes falls H und A kommutieren, d.h. $[H, A(t)] = 0$

$$d_t \langle \vec{p} \rangle_\psi = -\langle \vec{\nabla} V \rangle_\psi$$

$$d_t \langle \vec{x} \rangle_\psi = \frac{1}{m} \langle \vec{p} \rangle_\psi$$

Die Erwartungswerte scheinen die klassischen Bewegungsgleichungen zu erfüllen, jedoch gilt im Allgemeinen $\langle \vec{\nabla} V(\vec{r}) \rangle_\psi \neq \vec{\nabla} V(\langle \vec{r} \rangle_\psi)$

Die Gleichheit und damit das Erfüllen der Bewegungsgleichungen gilt nur, falls $\vec{\nabla} V$ linear oder konstant oder sich nur wenig verändert.

2.5 Relationen und Kommutatoren

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

$$[x_i^n, p_j] = ni\hbar \delta_{ij} x_i^{n-1}$$

$$[F, p_j] = i\hbar \frac{\partial}{\partial x^k} F \text{ wobei } F(x) \text{ ein Polynom in } x_i$$

$$[\bar{x}_i, \bar{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \mathbb{1} \text{ mit } \bar{x} = F x F^{-1}, \bar{p} = F p F^{-1}$$

x, p, \bar{x}, \bar{p} sind hermitesch.

3 Maxwellgleichungen und Eichungen

Maxwellgleichungen

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \partial_t \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 4\pi\rho \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{1}{c} \partial_t \vec{E} &= \frac{4\pi}{c} \vec{j}\end{aligned}$$

oder

$$\square A^\mu = \frac{4\pi}{c} j^\mu$$

mit $A^\mu = (\phi, \vec{A})^t$, $j^\mu = (c\rho, \vec{j})^t$ und dem D'alambert-Operator $\square = \frac{1}{c^2} \partial_t^2 - \Delta$

Beachte, im Vakuum gilt $\rho = \vec{j} = 0$. Dann folgt $\vec{E} = -\vec{B}$

Kontinuitätsgleichung:

$$\partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$$

Lorentzkraft:

$$\vec{F} = q \left(\vec{E} + \frac{1}{c} \vec{v} \times \vec{B} \right)$$

Poisson-Gleichung:

$$\Delta \phi = -4\pi\rho$$

Einführung von Vektorpotential und skalarem Potential:

$$\begin{aligned}\vec{B} &= \vec{\nabla} \times \vec{A} \\ \vec{E} &= -\vec{\nabla} \phi + \frac{1}{c} \partial_t \vec{A}\end{aligned}$$

Lorentzeichung:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c} \partial_t \phi = 0$$

Coulombeichung:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$$

Strahlungseichung:

$$\vec{\nabla} \phi = 0$$

Eichtransformation:

$$\phi' = \phi - \frac{1}{c} \partial_t \chi, \quad \vec{A}' = \vec{A} + \vec{\nabla} \chi$$

dann geht die Wellenfunktion über in

$$\psi'(\vec{x}, t) = e^{\frac{iq}{\hbar c} \chi} \psi(\vec{r}, t)$$

erhält also einen Phasenfaktor

Dispersionsrelation: $\omega(\vec{k}) = c|\vec{k}|$

4 Schrödinger-Gleichung

4.1 Generelles

$$\boxed{i\hbar\partial_t\psi = H\psi}$$

stationäre Schrödinger-Gleichung, d.h. wir betrachten ein von der Zeit unabhängiges Problem

$$\boxed{H\psi = E\psi}$$

wobei E der Energieeigenwert ist. Die Wellenfunktion kann bei einem zeitunabhängigen Problem wie folgt "separiert" werden

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

radiale Schrödinger-Gleichung (wobei $\Delta = \frac{1}{r}\partial_r^2 r - \frac{1}{\hbar^2 r^2}\vec{L}^2$)

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{r}\partial_r^2 r - \frac{l(l+1)}{r^2}\right)R_{nl}(r) = ER_{nl}}$$

4.2 Beispiel: freies Teilchen

Hamiltonian:

$$\boxed{H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta}$$

Die zeitabhängige freie Schrödinger-Gleichung wird gelöst durch (wobei $\omega(\vec{k}) = \frac{\hbar}{2m}|\vec{k}|^2$)

$$\varphi_{\vec{k}} = e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega(\vec{k})t)} \quad \text{sowie} \quad \psi(\vec{r}, t) = (2\pi)^{-\frac{n}{2}} \int_{\mathbb{R}^n} d^n k g(\vec{k}) \varphi_{\vec{k}}$$

4.3 Beispiel: Doppelheterostruktur

$$V(x) = \begin{cases} \lambda\delta(x), & \text{falls } |x| < a \\ \infty, & \text{falls } |x| \geq a \end{cases}$$

beschreibt einen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden und einem Delta-Peak bei 0 mit der Höhe λ . Es gilt: $[P, H] = 0$ daraus folgt, dass die Wellenfunktion definierte Parität hat, d.h. sie ist entweder symmetrisch oder antisymmetrisch.

Wegen des unendlich hohen Potentials für $|x| \geq a$, d.h. der Potentialbarriere, ist es für das Teilchen nicht möglich in diesen Bereich einzudringen $\Rightarrow \psi(x) = 0$ für $|x| \geq a$.

Wegen dem unendlich hohen Potential für $|x| \geq a$ erhalten wir außerdem die Anschluss-Bedingung $\psi(a) = 0$.

Und damit folgende Wellenfunktionsansätze

$$\psi(x)_{\substack{symm \\ antisym}} = \begin{cases} A \cos\left(\frac{(n + \frac{1}{2})\pi}{a}\right) \\ B \sin\left(\frac{n\pi}{a}\right) \end{cases}$$

Wegen des Delta-Peaks haben wir eine Sprungstelle um $\frac{2m\lambda}{\hbar^2}\psi(0)$ in der 1. Ableitung an der Stelle 0.

4.4 Beispiel: Delta-Potential

$$V(x) = -F\delta(x), \quad F > 0$$

Für $x \neq 0$: $E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\psi$ Ansatz mit $\alpha = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}$ und $E < 0$:

$$\boxed{\psi(x) = Ae^{\alpha x} + Be^{-\alpha x}}$$

Wegen Normierung, d.h. die Funktion muss im unendlichen verschwinden, damit das Integrall existiert folgt:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{\alpha x} & , x < 0 \\ Be^{-\alpha x} & , x > 0 \end{cases}$$

Aus der Stetigkeit bei 0 folgt wegen $Ae^{\alpha 0} = Be^{-\alpha 0} \Rightarrow A = B$

Für $x = 0$ betrachte:

$$\begin{aligned} E\psi(x) &= -\frac{\hbar^2}{2m}\psi(x)'' - F\delta(x)\psi(x) \\ \Leftrightarrow -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) &= \psi(x)'' + \frac{2mF}{\hbar^2}\psi(x) \quad \left| \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \right. \\ -\frac{2mE}{\hbar^2} \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \psi(x)}_{=0 \text{ für } \pm\epsilon \rightarrow 0} &= \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \psi(x)'' + \frac{2mF}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} dx \delta(x)\psi(x) \\ 0 &= \psi'(\epsilon) - \psi'(-\epsilon) + \frac{2mF}{\hbar^2}\psi(0) \end{aligned}$$

→ die erste Ableitung springt also bei 0 um den Wert $-\frac{2mF}{\hbar^2}\psi(0)$.

Einsetzen des Ansatzes ergibt:

$$\begin{aligned} \alpha Ae^{-\alpha 0} - (-\alpha)Ae^{\alpha 0} &= -\frac{2mF}{\hbar^2}Ae^{\alpha 0} \\ \Leftrightarrow 2\alpha &= -\frac{2mF}{\hbar^2} \\ \Leftrightarrow \alpha^2 &= \frac{m^2F^2}{\hbar^4} \\ \Leftrightarrow 2mE &= \frac{m^2F^2}{\hbar^2} \\ \Leftrightarrow E &= \frac{m}{2\hbar^2}F^2 \end{aligned}$$

Normierung:

$$\begin{aligned}
 1 &= \int_{-\infty}^{\infty} dr |\psi(x)|^2 \\
 &= \int_{-\infty}^0 dr A^2 e^{2\alpha x} + \int_0^{\infty} dr A^2 e^{-2\alpha x} \\
 &= \left. \frac{A^2}{2\alpha} e^{2\alpha x} \right|_{-\infty}^0 - \left. \frac{A^2}{2\alpha} e^{-2\alpha x} \right|_0^{\infty} \\
 &= \frac{A^2}{2\alpha} - \left(-\frac{A^2}{2\alpha} \right) \\
 &= 2 \frac{A^2}{2\alpha} \\
 \Leftrightarrow A^2 &= \alpha
 \end{aligned}$$

Setzt man alles ein, erhält man dann für $A = \sqrt{\frac{mF}{\hbar^2}}$

4.5 verschiedene Ansätze für Wellenfunktionen

Auf Grund der Normierbarkeit / quadratisch integrierbar

$$\begin{aligned}
 V(x) = 0 \quad x \geq 0; \quad x \rightarrow \infty & : \psi = e^{-ikx} \\
 V(x) = 0 \quad x \leq 0; \quad x \rightarrow -\infty & : \psi = e^{ikx} \\
 V(x) = \infty \quad \text{für } x \geq y & : \psi(x) = 0 \quad \text{für } x \geq y \\
 V(x) = \infty \quad \text{für } x \leq y & : \psi(x) = 0 \quad \text{für } x \leq y
 \end{aligned}$$

4.6 verschiedene Potentiale

Kronig-Penney-Potential $V(x) = -V_0 \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(x + na)$

4.7 Anschlussbedingungen

Es muss immer gelten, dass an Randpunkten a , also jenen Punkten, an denen z.B. das Potential wechselt die Funktionen und ihre Ableitungen stetig sind, bzw. die Ableitung kann auch eine Sprungstelle haben:

$$\psi_1(r)|_{r=a} = \psi_2(r)|_{r=a} \quad \psi_1'(r)|_{r=a} = \psi_2'(r)|_{r=a}$$

daraus erhält man auch eine Bedingung an die logarithmische Ableitung

$$\frac{\psi_1'(r)}{\psi_1(r)} \Big|_{r=a} = \frac{\psi_2'(r)}{\psi_2(r)} \Big|_{r=a}$$
$$\Rightarrow \partial_r \ln(\psi_1(r)) \Big|_{r=a} = \partial_r \ln(\psi_2(r)) \Big|_{r=a}$$

5 Harmonischer Oszillator

Hamiltonian

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Eigenenergien

$$E_n = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + n \right)$$

5.1 algebraische Lösungsmethode

Hamiltonian

$$H = \hbar\omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} \mathbb{1} \right)$$

mit den Leiteroperatoren a, a^+

$$\begin{aligned} \text{Absteigeoperator } a &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} p \\ \text{Aufsteigeoperator } a^+ &= \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} p \end{aligned}$$

mit den Relationen

$$\begin{aligned} [a, a^+] &= \mathbb{1}, & [a, a] &= [a^+, a^+] = 0 \\ [H, a^+] &= \hbar\omega a^+, & [H, a] &= -\hbar\omega a \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} a|\psi_n\rangle &= \sqrt{n}|\psi_{n-1}\rangle \\ a^+|\psi_n\rangle &= \sqrt{n+1}|\psi_{n+1}\rangle \end{aligned}$$

Zähloperator:

$$a^+ a |\psi_n\rangle = n |\psi_n\rangle$$

Grundzustandseigenfunktion mit $b = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$

$$\psi_0(x) = \sqrt{\frac{b}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}b^2 x^2}$$

höhere Eigenfunktionen

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n}} a^+ \psi_{n-1} = \frac{1}{\sqrt{n!}} (a^+)^n \psi_0$$

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a)$$

$$p = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(a^\dagger - a)$$

5.2 Hermit-Polynome als Eigenfunktionen

Definition der Hermit-Polynome:

$$e^{-z^2+2zy} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{k!} H_k(y)$$

daraus folgt:

$$H_k(y) = (-1)^k e^{y^2} \partial_y^k e^{-y^2}$$

mit der Rekursionsformel:

$$H'_n(y) = 2yH_n(y) - H_{n+1}(y)$$

Orthogonalitätsrelation

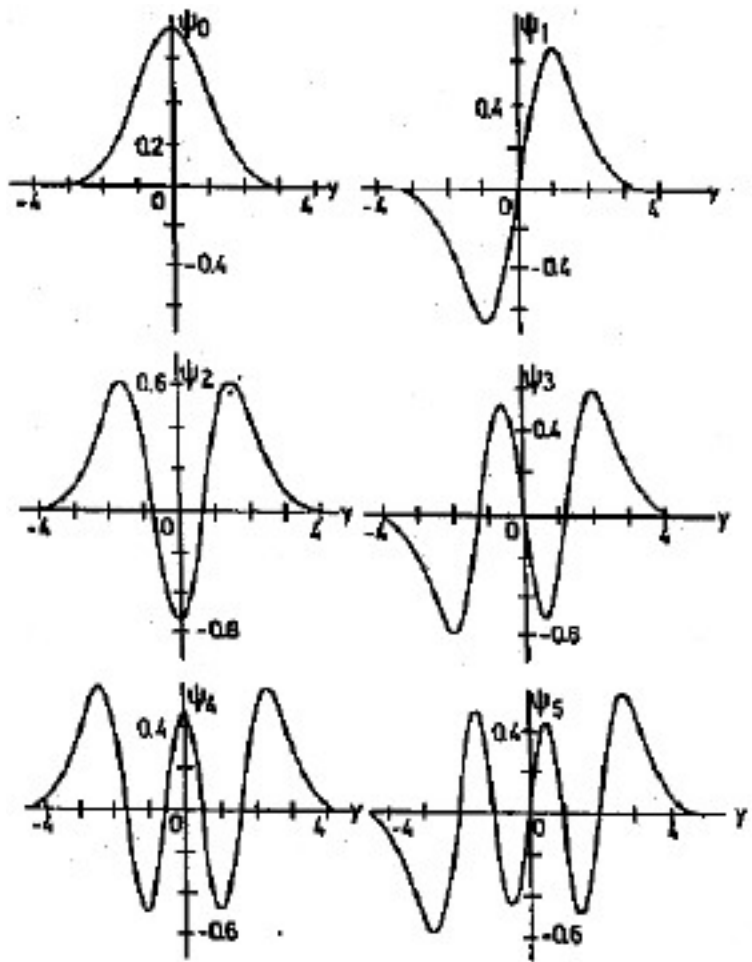
$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} H_n(x) H_m(x) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$$

Vollständigkeit

$$\sum_{n=0}^{\infty} \psi_n(x) \psi_n(x') = \delta(x - x')$$

Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators können damit geschrieben werden als

$$\psi_n(x) = \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{2^n n!} \sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{2} b^2 x^2} H_n(bx)$$



H_n und damit ψ_n hat n Knoten (einfache reelle Nullstellen)

6 Drehimpulsalgebra

6.1 Liealgebra und Darstellungen

reelle Liealgebra A

1. A ist reeller Vektorraum
2. Es gibt eine schiefsymmetrische bilineare Abbildung (d.h. $(a, b) = -(b, a)$)
3. dieses Lieprodukt erfüllt die Jacoby-Identität

$$(a, (b, c)) + (b, (c, a)) + (c, (a, b)) = 0$$

z.B. $A = \mathbb{R}^3$ mit Vektorprodukt;

Darstellung der Algebra, wenn

$$[D(a), D(b)] = D((a, b))$$

z.B. $D(\vec{a}) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{k=1}^3 a^k L_k$

Definition Darstellung

$$D(ab) = D(a)D(b) \quad D(\mathbb{1}) = \mathbb{1} \quad D(g^{-1}) = (D(g))^{-1}$$

unitäre Darstellung erfüllt außerdem $\langle D(g)\psi | D(g)\psi' \rangle = \langle \psi | \psi' \rangle$

z.B: $(D(R)\psi)(\vec{r}) = \psi(R^{-1}\vec{r})$

explizite für die Drehimpulsalgebra gilt:

$$\psi(R^{-1}\vec{r}) = (e^{D(a)}\psi)(\vec{r}) = (e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\vec{L}}\psi)(\vec{r})$$

6.2 Operatoren und Relationen

$$\boxed{\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}} \quad \Rightarrow \quad L_i = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} r_j p_k$$

Leiteroperatoren:

$$L_{\pm} = L_x \pm iL_y$$

explizite Darstellung in Kugelkoordinaten:

$$\begin{aligned}
L_x &= i\hbar(\sin\varphi\partial_\vartheta + \cos\varphi\cot\vartheta\partial_\varphi) \\
L_y &= -i\hbar(\cos\varphi\partial_\vartheta - \sin\varphi\cot\vartheta\partial_\varphi) \\
L_z &= -i\hbar\partial_\varphi \\
\vec{L}^2 &= -\hbar^2(r^2\delta - (\vec{r}\vec{\nabla})^2 - r\vec{\nabla}) \\
&= -\hbar^2\Delta \quad \text{wegen } r=1 \\
&= L_+L_- + L_z^2 - \hbar L_z \\
\Rightarrow \Delta &= \frac{1}{r}\partial_r^2 r - \frac{1}{\hbar^2 r^2}\vec{L}^2 \\
&= \frac{2}{r}\partial_r + \partial_r^2 - \frac{1}{\hbar^2 r^2}\vec{L}^2 \\
L_\mp L_\pm &= \vec{L}^2 - L_z^2 \mp \hbar L_z
\end{aligned}$$

Es gelten folgende Relationen:

$$\begin{aligned}
\boxed{[L_i, L_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}L_k} \\
\boxed{[L_z, L_\pm] = \pm\hbar L_\pm} \\
\boxed{[L_i, \vec{L}^2] = 0}
\end{aligned}$$

6.3 Kugelflächenfunktionen als Drehimpulseigenfunktionen

Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ sind Eigenfunktionen zu den Drehimpulsoperatoren. Die KFF sind homogene Polynome in $\sin\vartheta$ und $\cos\vartheta$ vom Grad l multipliziert mit $e^{im\varphi}$.

$$\begin{aligned}
Y_{lm}(\varphi, \vartheta) &= \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin\vartheta)^m \frac{d^{l+m}}{d\cos\vartheta^{l+m}} \sin\vartheta^{2l} \\
Y_{10} &\sim \frac{z}{r} = \cos\vartheta \\
Y_{20} &\sim \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} = 3\cos^2\vartheta - 1
\end{aligned}$$

Eigenschaften der Kugelflächenfunktionen:

Parität: $\boxed{PY_{lm} = (-1)^l Y_{lm}}$

komplexe Konjugation: $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l,-m}$

$$\begin{aligned}
L_z Y_{lm}(\varphi, \vartheta) &= \hbar m Y_{lm}(\varphi, \vartheta) \\
\vec{L}^2 Y_{lm}(\varphi, \vartheta) &= \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\varphi, \vartheta) \\
L_\pm Y_{lm}(\varphi, \vartheta) &= \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} Y_{l, m \pm 1}(\varphi, \vartheta)
\end{aligned}$$

Dabei ist m ganzzahlig da sich die Welle auf einer Kugelschale befindet und $e^{im\varphi}$ nach 2π wieder am gleichen Ort sein muss.

6.4 Paulimatrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Relationen:

$$\begin{aligned} \sigma_i \sigma_j &= \delta_{ij} \mathbb{1} + i \epsilon_{ijk} \sigma_k \\ [\sigma_i, \sigma_j] &= 2i \epsilon_{ijk} \sigma_k \\ \{\sigma_i, \sigma_j\} &= 2\delta_{ij} \mathbb{1} \\ \text{tr}(\sigma_i \sigma_j) &= 2\delta_{ij} \\ \text{tr}(\sigma_k) &= 0 \\ \sigma_k^* &= -\sigma_2 \sigma_k \sigma_2 \end{aligned}$$

Mit $\sigma(\vec{a}) := \sum_{k=1}^3 a^k \sigma_k = \vec{a} \vec{\sigma}$ folgt

$$\sigma(\vec{a})\sigma(\vec{b}) = \vec{a} \cdot \vec{b} \mathbb{1} + i\sigma(\vec{a} \times \vec{b})$$

Es gilt auch

$$e^{-i\sigma(\vec{\omega})} = \mathbb{1} \cos|\vec{\omega}| - i\sigma\left(\frac{\vec{\omega}}{|\vec{\omega}|}\right) \sin|\vec{\omega}|$$

6.5 Spin

6.5.1 Spin 1

Darstellung mit $(D_1(R)\vec{A}) = R\vec{A}(R^{-1}\vec{r})$ mit $R = e^{-\frac{i}{\hbar}\vec{a}\vec{S}}$ wobei

$$S_x = i\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_y = i\hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad S_z = i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

oder

$$(S_k)_{ij} = -i\hbar \epsilon_{ijk} \quad \vec{S}^2 = 2\hbar \mathbb{1}$$

man kann die Basis jedoch auch so wählen, dass

$$S'_x = -\frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S'_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \quad S'_z = \hbar \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

6.5.2 spin 1/2

$$\vec{S} = \frac{1}{2}\hbar\vec{\sigma}$$

keine eindeutige Darstellung!

$$\vec{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2\mathbb{1}$$

⇒ Allgemein: Diese Spindarstellung ist äquivalent zu jeder der Drehimpuloperatoren. Für ihre Eigenwerte gilt analog zum Drehimpuls:

$$\begin{aligned} S_z|\chi sm_s\rangle &= \hbar m_s|\chi sm_s\rangle \\ \vec{S}^2|\chi sm_s\rangle &= \hbar^2 s(s+1)|\chi sm_s\rangle \\ S_{\pm}|\chi sm_s\rangle &= \hbar\sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)}|\chi sm_s\rangle \end{aligned}$$

mit folgenden Relationen

$$[S_i, S_j] = i\hbar\epsilon_{ijk}S_k$$

6.6 Drehimpulskopplung

Gesamt Drehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ es gilt

$$\begin{aligned} [L_i, S_j] &= [\vec{L}^2, \vec{S}^2] = 0 && \text{leben in unterschiedlichen Räumen} \\ [\vec{L}^2, J_k] &= [\vec{S}^2, J_k] = 0 \\ [\vec{J}^2, S_z] &= [\vec{J}^2, L_z] \neq 0 \\ [J_k, \vec{L}\vec{S}] &= [\vec{L}^2, \vec{L}\vec{S}] = [\vec{S}^2, \vec{L}\vec{S}] = 0 \\ [J_-, J_+] &= 2iJ_z \end{aligned}$$

Man kann aus $\vec{J}^2, \vec{L}^2, \vec{S}^2, J_z$ eine Basis konstruieren. $\vec{L}\vec{S}$ ist kompletten Raum invariant, d.h. kommutiert, jedoch nicht im Spin- oder Ortsunterraum.

6.7 Drehimpulsaddition

$$\vec{J} = \vec{J}_1 + \vec{J}_2$$

$$\begin{aligned}
 j &= j_1 + j_2, \dots, |j_1 - j_2| \\
 m_j &= -j, \dots, j
 \end{aligned}$$

Konstruktion der Clebsch-Gordan-Koeffizienten = Übergang von den einzelnen Drehimpulsen zum Gesamtdrehimpuls. Verfahren:

1. Beginne mit dem Zustand mit maximaler Drehimpuls-Quantenzahl (j_{max}) und maximaler/minimaler m -Quantenzahl:

$$|j_{max} m_{max} = j_{max}\rangle = |j_1 m_{1,max} = j_1\rangle \otimes |j_2 m_{1,max} = j_2\rangle$$

bzw.

$$|j_{max} m_{min} = -j_{max}\rangle = |j_1 m_{1,min} = -j_1\rangle \otimes |j_2 m_{1,min} = -j_2\rangle$$

2. Wende die Leiteroperatoren $J_{\mp} = J_{1,\mp} + J_{2,\mp}$ auf den Gesamt- und die Einzelzustände an
3. Löse die Gleichung nach dem Gesamtzustand mit nächstniedrigeren/ -höheren m auf
4. Wende wieder die Leiteroperatoren an, bis alle Zustände zu $j_{max} = j_1 + j_2$ gefunden sind
5. Konstruiere den Zustand $|j_{max-1} m_{max} = j_{max-1}\rangle$ senkrecht zu dem Zustand $|j_{max} m_{max-1}\rangle$ (Zur Probe: Wende \vec{J}^2, J_z an um zu beweisen, dass der konstruierte Zustand die richtigen Quantenzahlen liefert.)
6. Verfahre dann wieder wie oben, bis alle Zustände gefunden sind

6.8 Auswahlregeln

- m : berechne $\langle x | L_z H | y \rangle$
- l : berechne $\langle x | P H | y \rangle$
- Unabhängigkeit des Matrixelements von m : berechne $\langle L_- x | H L_- y \rangle$ und $\langle x | L_+ L_- H | y \rangle = \langle x | (\vec{L}^2 - L_z^2 + \hbar L_z) H | y \rangle$ vergleiche dann beide Ausdrücke
- um bei beliebigen Quantenzahlen die Gleichheit zu zeigen, genügt es, zu zeigen, dass der jeweilige Operator mit dem Hamiltonian kommutiert

7 Wasserstoffatom

7.1 Generelles

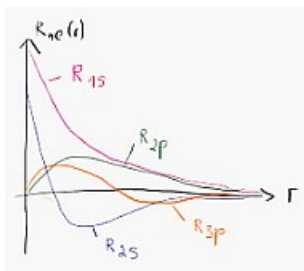
Energien (mit $n = k + l + 1$):

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2}$$

Entartungsgrad: $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$

Ortswellenfunktionen:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$



$$R_{nl} = \frac{u(r)}{r} = -\left[\frac{(n-l-1)!(2\kappa)^3}{2n((n+l)!)^3}\right]^{\frac{1}{2}} (2\kappa r)^l e^{-\kappa r} L_{n+l}^{2l+1}(2\kappa r) \quad \kappa = \frac{\sqrt{em|E|}}{\hbar}$$

$$R_{nl} \sim r^l e^{-\lambda r} \cdot \text{Polynom in } 2\lambda r \quad \text{mit } \lambda = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

$$Y_{lm} = \frac{(-1)^{l+m}}{2^l l!} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} e^{im\varphi} (\sin\vartheta)^m \frac{d^{l+m}}{d\cos\vartheta^{l+m}} \sin\vartheta^{2l}$$

Wobei L_{n+l}^{2l+1} Laguerre-Polynome. Mehr zu Kugelflächenfunktionen in 6.3

Bohrscher Radius

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

7.2 Sphärische Besselfunktionen

radiale Schrödingergleichung (wobei $\Delta = \frac{1}{r}\partial_r^2 r - \frac{1}{\hbar^2 r^2}\vec{L}^2$)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1}{r}\partial_r^2 r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_{nl}(r) = ER_{nl}$$

mit $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ und $\rho = |\vec{k}|r$ gilt:

$$\left(\partial_\rho^2 + \frac{2}{\rho} \partial_\rho - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + 1 \right) R_l(\rho) = 0$$

diese Gleichung wird gelöst von den sphärischen Besselfunktionen

$$j_l(\rho) = (-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \partial_\rho \right)^l \frac{\sin \rho}{\rho}$$

$$n_l(\rho) = -(-\rho)^l \left(\frac{1}{\rho} \partial_\rho \right)^l \frac{\cos \rho}{\rho}$$

für $l = 0$:

$$R_0 = \frac{\sin \rho}{\rho} \quad R_0 = -\frac{\cos \rho}{\rho}$$

Verhalten für $r \rightarrow 0$

$$j_l(\rho) \sim \frac{\rho^l}{(2l+1)!!}$$

$$n_l(\rho) \sim -\frac{(2l+1)!!}{\rho^{l+1}}$$

$j_l(\rho)$ ist regulär, $n_l(\rho)$ singulär im Ursprung

Verhalten für $r \rightarrow \infty$

$$j_l(\rho) \sim \frac{1}{\rho} \sin \left(\rho - \frac{l\pi}{2} \right)$$

$$n_l(\rho) \sim -\frac{1}{\rho} \cos \left(\rho - \frac{l\pi}{2} \right)$$

7.3 linearer Zeemaneffekt

betrachte Wasserstoffatom in einem homogenen, zeitlich konstanten Magnetfeld $\vec{B} = B\vec{e}_z$

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{B} \times \vec{r}$$

Hamiltonian

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} - \frac{e^2}{r} + \frac{e}{2mc} \vec{B} \vec{L} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2$$

Eigenfunktionen

$$\psi_{lmn} = R_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

Eigenenergien (mit Larmorfrequenz $\omega_L = \frac{eB}{2mc}$)

$$E_{nlm} = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{1}{n^2} + \hbar\omega_l m$$

Das Magnetfeld hebt die $2l + 1$ -fache m -Entartung der Energieeigenwerte auf. Das Energieniveau zu l wird mit in $2l + 1$ äquidistante Niveaus mit dem Abstand $\omega_L \hbar$ aufgespalten.

Durch das Magnetfeld in z -Richtung wird die Kugelsymmetrie zu einer Zylindersymmetrie.

8 Störungstheorie

8.1 Stationäre Störungstheorie

Hamiltonian

$$H = H_0 + \lambda V$$

1.,2. Ordnung Störungstheorie:

$$E_n^1 = \langle n^0 | \lambda V | n^0 \rangle, \quad |n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | \lambda V | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle, \quad E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle n^0 | \lambda V | m^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

8.2 entartete Störungstheorie

diagonalisieren des entarteten Unterraums

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\psi_1\rangle \pm |\psi_2\rangle)$$

wobei $\psi_{1,2}$ die einzig existierenden Zustände sind. *Dies ist ein kleiner Trick, der nur bei einer bestimmten Art von Energieentartung funktioniert. Nämlich genau dann, wenn nur 2 Matrixelement, die aus insgesamt 2 Zuständen konstruiert worden sind, stehen bleiben. Ansonsten muss man von Hand diagonalisieren*

8.3 Goldene Regel

für ein periodisches Potential $V(t) = V e^{-i\omega t} + V^\dagger e^{i\omega t}$ gilt für die Übergangswahrscheinlichkeit

$$R_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} (\delta(E_f - E_i - \hbar\omega) |\langle f | V | i \rangle|^2 + \delta(E_f - E_i + \hbar\omega) |\langle f | V^\dagger | i \rangle|^2)$$

im Raumwinkel $d\Omega$ abgestrahlte Leistung $dW_{i \rightarrow f}$

$$\frac{dW_{i \rightarrow f}}{d\Omega} = \int dk k^2 \hbar \omega_{\vec{k}} R_{i \rightarrow f}$$

Per Definition falls man ein Vorzeichen in der Delta-Funktion innerhalb der Goldenen Regel braucht

$$E_i - E_f = \hbar c |\vec{k}|$$

magnetischer Dipolübergang

$$-\frac{i\hbar}{2m} \langle f | (\vec{k} \times \vec{e}^*(\vec{k}, \lambda)) \vec{L} | i \rangle$$

elektrischer Quadrupolübergang

$$-\frac{q}{2\hbar}(E_i - E_f)\langle f | (\vec{k}\vec{r}) (e^*(\vec{k}, \lambda)\vec{r}) | i \rangle$$

Auswahlregeln:

9 Heliumatom

Spinwellenfunktionen:

Singlett-Zustand mit Gesamtspin $S = 0$, antisymmetrisch unter Vertauschung der beiden Teilchen:

$$|\chi_{00}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$$

Tripplet-Zustände mit Gesamtspin $S = 1$, symmetrisch unter Vertauschung der beiden Teilchen:

$$|\chi_{11}\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\xi_{10}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad |\chi_{1,-1}\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle$$

Hamiltonian des Heliumatoms

$$H = \underbrace{\frac{1}{2m}(\vec{p}_1^2 + \vec{p}_2^2)}_{H_0} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \underbrace{\frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}}_{H'}$$

Unter Vernachlässigung der Störung kann man für jedes Elektron ein Wasserstoffproblem annehmen. Ortsraumwellenfunktionen:

$$\Phi_{n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n_1 l_1 m_1}(\vec{r}_1) \phi_{n_2 l_2 m_2}(\vec{r}_2)$$

Grundzustandswellenfunktion zur Energie $E_0 = 2 \frac{Z^2 e^2}{2a_0}$:

$$\Phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{100}(\vec{r}_2)$$

1. Angeregter Zustand:

wegen Eigenschaften bei Teilchenvertauschung: Linearkombination von Ortsraumfkten:

$$\Phi_{lm}^{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{100}(\vec{r}_1) \phi_{2lm}(\vec{r}_2) \pm \phi_{2lm}(\vec{r}_1) \phi_{100}(\vec{r}_2))$$

Unter Teilchenvertauschung gilt dann

$$\Phi_{lm}^{\pm}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \pm \Phi_{lm}^{\pm}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

Die Gesamtwellenfunktion setzt sich zusammen aus dem Produkt von Ortsraumwellenfunktion und Spinwellenfunktion. Dabei ist zu beachten, dass sie stets antisymmetrisch sein muss.

Grundzustand ($S = 0$, Pauli-Prinzip):

$$\Psi_0 = \Phi_0 \chi_{00}$$

1. angeregter Zustand:

$$\Psi^{para} = \Phi_{lm}^+ \chi_{00} \quad \Psi^{ortho} = \Phi_{lm}^- \chi_{1m_s}$$

9.1 Hundsche Regeln

1. Die Gesamtwellenfunktion hat maximalen Spin
2. Die Gesamtwellenfunktion hat maximalen Drehimpuls
3. Schale weniger als halb besetzt: $\rightarrow J = |L - S|$, mehr als halb besetzt: $J = L + S$

10 Sonstiges

10.1 Propagator und Pfadintegral

Der Propagator $U(\vec{r}, t; \vec{r}', t')$ ist das Matrixelement des Zeitentwicklungsoperators $e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t')}$

$$U(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \langle x | e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t')} | \vec{x}' \rangle$$

Eine Wellenfunktion propagiert dann wie folgt, d.h. wir schließen aus bekannten Werten einer vergangenen Zeit jene einer späteren Zeit.

$$\psi(\vec{r}, t) = \int d^3r' U(\vec{r}, t; \vec{r}', t') \psi(\vec{r}', t')$$

Nach Feynman kann man den Propagator als Pfadintegral schreiben:

$$U(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \int D\vec{x} e^{\frac{i}{\hbar}S[\vec{x}]}$$

Es gilt folgende Faktorisierung wobei $t > T > t'$:

$$U(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \int d^3r U(\vec{r}, t; \vec{x}, T) U(\vec{x}, T; \vec{r}', t')$$

Propagator eines freien Teilchens (in n-Dimensionen)

$$U(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \left(\frac{m}{2\pi i \hbar (t-t')} \right)^{\frac{n}{2}} e^{\frac{im}{2\hbar(t-t')} |\vec{x} - \vec{x}'|^2}$$