Bezug zur klassischen Mechanik:

Sei F eine klassische dynamische Größe, die von verallgemeinerten (kanonischen) Koordinaten und Impulsen abhängt, d.h.

$$F = F(\underset{\sim}{q}, \underset{\sim}{p}, t), \quad \underset{\sim}{q} = \{q_i, i = 1, \dots, f\}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} F = \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f} \left(\frac{\partial F}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \qquad \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$= \frac{\partial F}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f} \left(\frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial q_i} - \frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

$$= \frac{\partial F}{\partial t} + \{H, F\}$$

Poissonklammer: $\{F, G\} := \sum_{i=1}^{f} \left(\frac{\partial F}{\partial p_i} \frac{\partial G}{\partial q_i} - \frac{\partial G}{\partial p_i} \frac{\partial F}{\partial q_i} \right)$

Klassische Mechanik	Quantenmechanik
$\{H, F\}$	$\frac{i}{\hbar} [H, F]$

Eine Folgerung aus der Heisenberg-Gleichung ist der

Ehrenfestsche Satz

Ehrenfest'scher Satz

Die Erwartungswerte von Ort und Impuls eines quantenmechanischen Systems, dem ein klassisches System entspricht, erfüllen die klassischen Bewegungsgleichungen.

Für ein Einteilchensystem bedeutet dies:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{x}}, t)$$

$$\Rightarrow \quad \frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{x}}\rangle = \frac{\langle\hat{\vec{p}}\rangle}{m}, \quad \frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{p}}\rangle = -\langle\vec{\nabla}V\rangle$$

Beweis:

Wegen $\dfrac{\partial\hat{\vec{x}}}{\partial t} = \dfrac{\partial\hat{\vec{p}}}{\partial t} = 0$ gilt

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{x}}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{\vec{x}}]\rangle, \quad \frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{p}}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{\vec{p}}]\rangle.$$

Berechne die Kommutatoren $[\hat{H}, \hat{\vec{x}}]$ und $[\hat{H}, \hat{\vec{p}}]$.

Betrachte zunächst

$$[\hat{x}_j, \hat{x}_k] = 0, \quad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0, \quad \text{denn}$$

$$[\hat{p}_j, \hat{p}_k]\psi(\vec{x}, t) = \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2 \left\{ \frac{\partial^2\psi}{\partial x_j \partial x_k} - \frac{\partial^2\psi}{\partial x_k \partial x_j} \right\} = 0$$

$$[\hat{p}_j, \hat{x}_k]\,\psi(\vec{x},t) = \frac{\hbar}{i}\left\{\frac{\partial}{\partial x_j} x_k \psi(\vec{x},t) - x_k \frac{\partial}{\partial x_j}\psi(\vec{x},t)\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left\{\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_j}\right)\psi(\vec{x},t) + \cancel{x_k \frac{\partial \psi}{\partial x_j}} - \cancel{x_k \frac{\partial \psi}{\partial x_j}}\right\}$$

$$= -i\hbar\,\delta_{jk}\,\psi(\vec{x},t)$$

$$\Rightarrow \quad [\hat{p}_j, \hat{x}_k] = -i\hbar\,\delta_{jk}$$

Berechne nun $[\hat{H}, \hat{x}_k]$ und $[\hat{H}, \hat{p}_k]$:

$$[\hat{H}, \hat{x}_k] = \left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{x}},t), \hat{x}_k\right]$$

$$= \frac{1}{2m}\sum_{j=1}^{3}[\hat{p}_j^2, \hat{x}_k] + \underbrace{[V(\hat{\vec{x}},t), \hat{x}_k]}_{=0}$$

Für zwei Operatoren A und B gilt

$$[A^2, B] = A^2 B - B A^2$$

$$= \underline{A}AB - \underline{A}BA + AB\underline{A} - BA\underline{A}$$

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

$$\Rightarrow [\hat{H}, \hat{x}_k] = \frac{1}{2m}\sum_{j=1}^{3}\left\{\hat{p}_j \underbrace{[\hat{p}_j, \hat{x}_k]}_{\frac{\hbar}{i}\delta_{jk}} + \underbrace{[\hat{p}_j, \hat{x}_k]}_{\frac{\hbar}{i}\delta_{jk}}\hat{p}_j\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{i}\frac{1}{2m}2\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i}\frac{\hat{p}_k}{m}.$$

$$[\hat{H}, \hat{p}_k] = \left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + V(\hat{\vec{x}}, t), \hat{p}_k\right] = [V(\hat{\vec{x}}, t), \hat{p}_k]$$

Daher

$$[V(\hat{\vec{x}}, t), \hat{p}_k]\psi = \frac{\hbar}{i}\left\{V(\vec{x}, t)\frac{\partial\psi}{\partial x_k} - \frac{\partial}{\partial x_k}(V(\vec{x}, t)\psi)\right\}$$

$$= \frac{\hbar}{i}\left\{\cancel{V\left(\frac{\partial\psi}{\partial x_k}\right)} - \left(\frac{\partial V}{\partial x_k}\right)\psi - \cancel{V\frac{\partial\psi}{\partial x_k}}\right\} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial V}{\partial x_k}$$

und schließlich

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{x}}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{\vec{x}}]\rangle = \frac{i}{\hbar}\frac{\hbar}{i}\frac{\langle\hat{\vec{p}}\rangle}{m} \quad \checkmark$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\vec{p}}\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{\vec{p}}]\rangle = -\frac{i}{\hbar}\frac{\hbar}{i}\langle\vec{\nabla}V\rangle \quad \checkmark$$

1.7 Stationäre Lösungen der Schrödingergleichung

Voraussetzung: Hamiltonoperator H sei zeitunabhängig. Finde Lösungen der Schrödingergleichung, die auf eine zeitunabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte führen,

$$|\Psi(\vec{x},t)|^2 = |\psi(\vec{x})|^2$$

⌈ Abschnitt 1.4: Herleitung der zeitunabh. S.E. mit Ansatz

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

falls V nicht explizit zeitabhängig ⌋

Allgemeiner Ansatz: (Separationsansatz) $\Psi(\vec{x},t) = f(t)\,\psi(\vec{x})$

Einsetzen in die Schrödingergleichung führt auf

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{x},t) = i\hbar\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)\psi(\vec{x})$$

$$= H\big(f(t)\psi(\vec{x})\big) = f(t)\,H\psi(\vec{x})$$

Falls $f(t)$, $\psi(\vec{x})$ für keines ihrer Argumente verschwinden, kann man durch $f(t)\psi(\vec{x})$ teilen:

$$i\hbar\frac{\dot{f}(t)}{f(t)} = \frac{H\psi(\vec{x})}{\psi(\vec{x})} = \frac{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 + V(\vec{x})\right)\psi(\vec{x})}{\psi(\vec{x})}$$

LS: hängt nur von t ab

RS: hängt wg. $V = V(\vec{x})$ nur von $\vec{x}$ ab

Daher: $LS = RS = \text{const} = E$

wobei wir keine Annahme über die Interpretation von E als Energie gemacht haben.

$$+i\hbar \frac{\dot{f}}{f} = E \Rightarrow i\hbar \ln f(t) = Et$$

$$\Rightarrow f(t) = e^{-(i/\hbar)Et}, \quad f(0) = 1.$$

Die zunächst nicht näher bestimmte Konstante E ist reell.

Annahme: $E = E_{re} + iE_{im}$

$$\Rightarrow f(t) = e^{-(i/\hbar)E_{re}t} \, e^{E_{im}t/\hbar} \Rightarrow f^* f = e^{2E_{im}t/\hbar}$$

und damit

$$\int d^3x \, |\Psi(\vec{x},t)|^2 = \int d^3x \, |\psi(\vec{x})|^2 \, e^{2E_{im}t/\hbar}$$

was ein Widerspruch zur Voraussetzung, dass $|\Psi(\vec{x},t)|^2$ zeitunabhängig sein soll, ist.

$$\Rightarrow E_{im} \equiv 0.$$

Außerdem gilt:

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

Zustände $\Psi(\vec{x},t)$ mit $\Psi(\vec{x},t) = e^{-iEt/\hbar} \varphi(\vec{x})$ heißen **stationär**.

- Die Zeitabhängigkeit wird durch den Phasenfaktor $e^{-iEt/\hbar}$ beschrieben
- ρ und $\vec{j}$ sind für stationäre Zustände zeitunabhängig:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho \quad \text{mit} \quad \rho = |\Psi(\vec{x},t)|^2 \quad \text{u.V.} \quad = 0$$

wegen $\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}\rho}_{=0} + \vec{\nabla}\cdot\vec{j} = 0 \Rightarrow \vec{\nabla}\cdot\vec{j} = 0$

- Es gilt die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$H\varphi(\vec{x}) = E\varphi(\vec{x})$$

d.h. $\varphi(\vec{x})$ ist eine **Eigenfunktion** zu H mit **Eigenwert** E.

- Erwartungswert von H für stationäre Zustände:

$$\langle H \rangle = \int d^3x\, \Psi^*(\vec{x},t)\, H\, \Psi(\vec{x},t)$$
$$= \int d^3x\, \varphi^*(\vec{x}) \underbrace{H\varphi(\vec{x})}_{E\varphi} \underbrace{f^* f}_{1} = E \int d^3x\, \varphi^*(\vec{x})\varphi(\vec{x}) = E$$

- Varianz:

$$(\Delta E)^2 = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle = \langle (H-E)^2 \rangle$$

$$= \langle H^2 \rangle - E^2 = 0$$

Stationäre Zustände haben eine scharf definierte Energie.