

**TEIL 7**

Nachdenken/Nachlesen: Heisenbergsche Matrizenmechanik

**8. Grundlegende und formale Aspekte der Quantenmechanik****8.1. Wellenfunktionen und Hilbertraum**

Eine der wichtigsten Aussagen der Quantenmechanik ist:

**Wir können den Zustand eines quantenmechanischen Systems eines ‘Teilchens’ vollständig durch eine Wellenfunktion  $\psi(\vec{r}, t)$  beschreiben.**

Das Wort ‘vollständig’ bedeutet: mehr können wir nicht wissen; siehe dazu auch spätere Vorlesungen.  $\psi$  ist eine komplexwertige Funktion, die normierbar sein soll, also

$$0 < P(t) \sim \int |\psi(\vec{r}, t)|^2 d^3\vec{r} < \infty \quad (1)$$

Ferner gilt das **Superpositionsprinzip**:

**Falls  $\psi_i$  mögliche Wellenfunktionen sind, so auch**

$$\psi = \sum a_i \psi_i \quad , \quad (2)$$

**mit komplexen Koeffizienten  $a_i$ .** Das folgt für nichtrelativistische Teilchen aus der Linearität der Schrödingergleichung.

Man kann ein *Skalarprodukt*  $(\psi_1, \psi_2)$  so definieren:

$$(\psi_1, \psi_2) = \int \psi_1^* \cdot \psi_2 d^3\vec{r} \quad (3)$$

Die rechte Seite ist eine komplexe Zahl. Insbesondere gilt also

$$||\psi||^2 = (\psi, \psi) \quad (4)$$

Es folgt ferner

$$(\psi_1, \psi_2)^* = (\psi_2, \psi_1) \quad (5)$$

Im Allgemeinen kommt es also auf die Reihenfolge im Skalarprodukt an.

In den Formeln der QM tritt immer nur die Kombination  $\psi^* \dots \psi$  auf, insbesondere im gerade eingeführten Skalarprodukt. Deshalb fällt ein fester Phasenfaktor heraus, er ist nicht messbar.

Formal kann man die ein physikalisches System beschreibenden Funktionen  $\psi$  als Elemente eines Vektorraumes, des Hilbertraumes interpretieren ( $\rightarrow$  Theoretische Physik).

Man kann beweisen, dass jedes Element  $\psi$  des Hilbertraumes dargestellt werden kann als Summe von orthonormierten Funktionen  $\phi_i$  des Hilbertraumes, also

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (\phi_k, \phi_l) = \delta_{kl} \quad (6)$$

Die  $\phi_n$  bilden *eine*<sup>1</sup> **Basis** im Hilbertraum. Die Koeffizienten  $c_i$  sind komplexe Zahlen, die so berechnet werden können:

$$c_m = (\phi_m, \psi) \quad (7)$$

Diese Beziehung erhält man, wenn man die Summe in (6) von links skalar mit  $\phi_m$  multipliziert. Umgekehrt beschreibt jede Funktion  $\psi$  der Form (6) einen möglichen Zustand des betrachteten Systems.

Wenn  $\psi$  auf 1 normiert ist, erfüllen die Koeffizienten die Relation

$$\sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (8)$$

wie man leicht mit (6) zeigen kann.

*Beispiel: Unendlich hoher Potentialtopf.*

*Die in Kapitel 6.3.1. berechneten Funktionen*

$$\phi_n(x) \equiv \psi_n(x) = C_n \sin \frac{\pi}{a} n x \quad (9)$$

*bilden eine Basis. Beweis der Orthogonalität ( $k \neq l$ ):*

$$(\phi_k, \phi_l) \sim \int_0^a \sin \frac{\pi}{a} k x \cdot \sin \frac{\pi}{a} l x \, dx \sim \int_0^\pi \sin k y \cdot \sin l y \, dy \quad (10)$$

$$\sim \int_0^\pi [\cos(k-l)y - \cos(k+l)y] \, dy = 0 \quad (11)$$

*Normierung ( $k = l$ ):*

$$(\phi_k, \phi_k) = |C_k|^2 \frac{a}{\pi} \int_0^\pi \sin^2 k y \, dy = |C_k|^2 \frac{a}{\pi} \frac{\pi}{2} \quad (12)$$

*Also, wenn man  $C_k$  reell wählt:*

$$C_k = \sqrt{\frac{2}{a}} \quad , \quad (13)$$

*unabhängig von  $k$ .*

*Ein möglicher Zustand ist also*

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x - \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{2\pi}{a} x \quad (14)$$

<sup>1</sup>i.A. gibt es viele Möglichkeiten, die Basis zu wählen!

Man beachte, dass zu den beiden Termen unterschiedliche Energieeigenwerte gehören, also das Teilchen hier keine wohldefinierte Energie besitzt. Mehr dazu weiter unten.

## 8.2. Interpretation der Wellenfunktion

Eine direkte physikalische Bedeutung haben nur die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\rho(\vec{r}, t) = |\psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (15)$$

(und nicht separat die Real- und Imaginärteile von  $\psi$ ) sowie die Wahrscheinlichkeitsstromdichte:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \frac{-i\hbar}{2m} \left( \psi^*(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}, t) - \psi(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r}, t) \right) \quad (16)$$

Sind sehr viele Teilchen vorhanden, geht  $\vec{j}$  in die klassische Teilchenstromdichte über, während  $\rho$  im Grenzfall  $\hbar \rightarrow 0$  proportional zur Teilchendichte wird. Wieso  $\vec{j}$  eine Stromdichte beschreibt, erkennt man an den folgenden Beispielen:

*Beispiel: Ebene Welle in einer Dimension.*

$$\psi \sim e^{ikx} \quad (17)$$

$$\vec{j} \sim \frac{-i\hbar}{2m} \cdot (\psi^*(ik)\psi - \psi(-ik)\psi^*) = \frac{\hbar}{m} k \psi^* \psi = v \rho \quad (18)$$

*Beispiel: Wellenfunktion für Teilchen im Potential mit  $E_0 > E$ . Siehe Kapitel 6.3.5.: Das Teilchen dringt in den 'verbotenen' Bereich ein mit der Wellenfunktion*

$$\psi \sim e^{-\kappa x} \quad (19)$$

*mit reellem  $\kappa$ . Also ist auch  $\psi$  reell und aus (16) folgt sofort  $\vec{j} = 0$ , es gibt also im stationären Zustand keinen Netto-Teilchentransport in diese Region.*

Die Größen  $\rho$  und  $\vec{j}$  sind durch eine Kontinuitätsgleichung miteinander verbunden:

$$\partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (20)$$

ähnlich wie wir dies für Ladungsdichte und Stromdichte in der Elektrizitätslehre kennen.

Beweis: Übung!

### 8.3. Operatoren

Den klassischen Messgrößen  $G$  entsprechen in der Quantenmechanik **lineare hermitesche** Operatoren  $\hat{G}$ . Diese bilden ein Element  $\psi$  des Hilbertraumes auf ein anderes Element  $\psi'$  ab. Mit Hilfe des Skalarproduktes können wir den Erwartungswert so schreiben:

$$\langle \hat{G} \rangle \equiv \langle G \rangle = (\psi, \hat{G}\psi) \quad (21)$$

Hermitesch müssen die Operatoren sein, damit die Erwartungswerte reell sind:

$$\langle G \rangle = (\psi, \hat{G}\psi) = (\hat{G}\psi, \psi) = (\psi, \hat{G}\psi)^* \quad (22)$$

(siehe frühere Vorlesung). Die Linearität der Operatoren, also

$$\hat{G} \sum_i a_i \phi_i = \sum_i a_i \hat{G} \phi_i \quad (23)$$

fordern wir, damit das durch die Schrödingergleichung erlaubte Superpositionsprinzip erhalten bleibt. Falls  $\phi$  Eigenfunktion zu  $\hat{G}$  ist, so gilt

$$\boxed{\hat{G} \phi = g \phi} \quad (24)$$

mit dem zugehörigen Eigenwert  $g$ . In diesem Fall ist die quadratische Abweichung vom Mittelwert

$$(\Delta G)^2 = \langle (G - \langle G \rangle)^2 \rangle = 0 \quad , \quad (25)$$

d.h. es gibt keine Unschärfe in dieser Variablen.

Zu einem vorgegebenem physikalischen System und einem Operator  $\hat{G}$  gehören mehrere<sup>2</sup> Eigenfunktionen  $\phi_i$ . Weil  $\hat{G}$  hermitesch ist, sind die zugehörigen Eigenwerte  $g_i$  reell. Man kann zeigen, dass die Eigenfunktionen orthogonal zueinander sind. Nach Normalisierung (die wir im folgenden voraussetzen) bilden die Eigenfunktionen eine Basis des Hilbertraumes, also kann man  $\psi$  immer darstellen als

$$\psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (26)$$

Eine weitere wichtige Aussage der Quantenmechanik lautet:

**Führt man eine Messung der Größe  $G$  (Anwendung des Operators  $\hat{G}$ ) an einem durch  $\psi$  beschriebenen Zustand aus, so gilt:**

**a) Man bekommt immer einen der Eigenwerte  $g_i$ .**

**b) Diesen und die zugehörige Eigenfunktion  $\phi_i$  findet man mit der Wahrscheinlichkeit**

$$\boxed{p_i = |(\phi_i, \psi)|^2 = |c_i|^2} \quad (27)$$

**c) Nach der Messung befindet sich das System im Zustand  $\phi_i$  ('Wellenfunktion kollabiert'). Weitere Messungen ergeben immer den Eigenwert  $g_i$ . Durch die Messung ist also der Quantenzustand (i.A.) verändert worden!**

<sup>2</sup>Wir unterscheiden hier nur Funktionen unterschiedlicher Form, nicht aber zwei Funktionen, die sich nur durch einen Phasenfaktor unterscheiden, siehe Bemerkung oben.

Den Erwartungswert kann man damit so schreiben:

$$\langle G \rangle = \sum_i |(\phi_i, \psi)|^2 g_i \quad (28)$$

Beispiel: Potentialtopf, siehe oben.

Die Funktion

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{\pi}{a} x - \sqrt{\frac{1}{a}} \sin \frac{2\pi}{a} x \quad (29)$$

ist dargestellt als Summe von Eigenfunktionen zum Energieoperator (wobei einige Koeffizienten null sind). Mit gleicher Wahrscheinlichkeit findet man das System im Grundzustand und ersten angeregten Zustand. Einzelmessungen ergeben mit der gleichen Wahrscheinlichkeit von je 50% die Energieeigenwerte  $E_1$  und  $E_2 = 4E_1$ . Der Energie-Erwartungswert ist

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} E_1 + \frac{1}{2} E_2 = \frac{1}{2} E_1 + \frac{1}{2} (4E_1) = 2.5 E_1 \quad (30)$$

FRAGE: Wird hier der Energiesatz verletzt ?

#### 8.4. Observable

Observable = Messgrößen  $G$  sind immer eindeutig einem Operator  $\hat{G}$  zugeordnet, siehe oben. Eine Einzelmessung liefert  $g_i$ , eine Vielzahl von Messungen am gleichen (zeitunabhängigen!) physikalischen System ergibt  $\langle G \rangle$ .

Welche Rolle spielen hier  $\rho$  und  $j$  (wir betrachten hier nur den eindimensionalen Fall), sind das auch Messgrößen ? Nein, nicht direkt, aber es gibt eine enge Beziehung zu den Messwerten bzw. Erwartungswerten, die ja Skalarprodukte sind; betrachten wir z.B. die Ortskoordinate  $x$ :

a) Macht man viele Einzelmessungen der Koordinate, ist diese verteilt gemäß  $\rho(x)$ .

b) Zur Berechnung des Erwartungswertes bildet man den gewichteten Mittelwert wie in der klassischen Physik:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \psi dx \quad (31)$$

wobei die Normierung von  $\rho$  vorausgesetzt ist.

Die Bezeichnung 'Wahrscheinlichkeitsdichte' ist also richtig. Die Formel kann man nun verallgemeinern zu

$$\langle G \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{G} \psi dx \quad (32)$$

für eine beliebige Observable.

Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte ist mit der Impulsmessung verknüpft. Dies sieht man so:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p(x) \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} m v(x) \rho(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} m j(x) dx \quad (33)$$

Weiter, mit (16):

$$\langle p \rangle = -i \frac{\hbar}{2} \int_{-\infty}^{\infty} (\psi^* \partial_x \psi - \psi \partial_x \psi^*) dx \quad (34)$$

Da die Wellenfunktion normierbar sein soll, muss sie im Unendlichen verschwinden, also

$$0 = |\psi|^2(\infty) - |\psi|^2(-\infty) = \int_{-\infty}^{\infty} \partial_x(\psi^* \psi) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [(\partial_x \psi^*) \psi + \psi^* (\partial_x \psi)] dx \quad (35)$$

Einsetzen ergibt:

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \partial_x \psi dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p} \psi dx \quad (36)$$

Diese Rechnung zeigt, dass der Name ‘Wahrscheinlichkeitsstromdichte’ seine Berechtigung hat bzw. dass der Impulsoperator  $\hat{p} = -i\hbar\partial_x$  gerade so aussehen muss.

### 8.5. Unschärferelation

Wir können die Heisenbergsche Unschärferelation jetzt beweisen. Die beiden Größen bzw. hermiteschen Operatoren seien  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ , die *nicht* vertauschen sollen, d.h. deren Kommutator sei

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} = i \hat{C} \quad (37)$$

Die Schreibweise  $\hat{B} \hat{A}$  impliziert die Hintereinanderausführung der Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$ .

Zunächst qualitative Überlegungen: Die Unschärferelation verknüpft die mittleren quadratischen Abweichungen vom Mittelwert, die man durch Skalarprodukte so darstellt:

$$(\Delta A)^2 = (\psi, (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \psi) \quad (\Delta B)^2 = \dots \quad (38)$$

Wir gehen davon aus, dass  $\Delta A > 0$  und  $\Delta B > 0$ . Falls die Messung der beiden Größen  $A$  und  $B$  von der Reihenfolge abhängt (also der Kommutator nicht verschwindet), bedeutet dies, dass die erste Messung den Quantenzustand verändern kann und deshalb die zweite Messung beeinflusst.

Formal: Wir bilden eine beliebige Wellenfunktion  $\psi$  auf die Funktion

$$\phi = \left[ \mu (\hat{A} - \langle A \rangle) - i (\hat{B} - \langle B \rangle) \right] \psi \quad (39)$$

ab, mit reellem Koeffizienten  $\mu$ . Dann folgt für die Norm

$$\begin{aligned} 0 \leq (\phi, \phi) &= ([\mu (\hat{A} - \langle A \rangle) - i (\hat{B} - \langle B \rangle)] \psi, [\mu (\hat{A} - \langle A \rangle) - i (\hat{B} - \langle B \rangle)] \psi) \\ &= (\psi, [\mu (\hat{A} - \langle A \rangle) + i (\hat{B} - \langle B \rangle)] [\mu (\hat{A} - \langle A \rangle) - i (\hat{B} - \langle B \rangle)] \psi) \\ &= \mu^2 (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 - i \mu \langle [\hat{A} - \langle A \rangle, \hat{B} - \langle B \rangle] \rangle \\ &= \mu^2 (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 - i \mu \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \\ &= \mu^2 (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + \mu \langle C \rangle \end{aligned} \quad (40)$$

Setzt man nun insbesondere

$$\mu = -\frac{\langle C \rangle}{2(\Delta A)^2} \quad (41)$$

folgt:

$$0 \leq (\Delta B)^2 - \frac{\langle C \rangle^2}{4(\Delta A)^2} \quad (42)$$

Daraus folgt die Unschärferelation für zwei beliebige Operatoren:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{\sqrt{\langle C \rangle^2}}{2} = \frac{|\langle C \rangle|}{2} \quad (43)$$

*Beispiel: Ort und Impuls, eindimensional:*

$$[x, -i\hbar\partial_x] = i\hbar \quad (44)$$

also

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (45)$$

PS: Die Unschärferelation für Energie und Zeit ist nicht von gleicher Natur wie die hier diskutierten. Größen wie  $\Delta x$  und  $\Delta p$  sind für ein festes  $t$  aus der Wellenfunktion  $\psi$  berechenbar. Dies ist nicht der Fall für  $\Delta t$ , da es keinen ‘Zeitoperator’ gibt. Mehr dazu: Theorie-Vorlesung(en).

### 8.6. Gleichzeitige Messung mehrerer Größen

Die Unschärferelation (43) zeigt, dass zwei Größen gleichzeitig mit uneingeschränkter Genauigkeit gemessen werden können genau dann, wenn

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad (46)$$

*Beispiel: Hamiltonoperator eines freien Teilchens und Impuls*

$$[\hat{H}, \hat{p}] \sim [\Delta, \vec{\nabla}] = 0 \quad (47)$$

also vertauschen die beiden Größen, Energie und Impuls können gleichzeitig genau gemessen werden.

*Beispiel: Impuls*

Alle drei Komponenten können gleichzeitig genau bestimmt werden.

*Beispiel: Drehimpuls*

Mit den Drehimpulskomponenten

$$\hat{L}_1 \equiv L_x = (\hat{\vec{L}})_x = (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{p}})_x = -i\hbar (\hat{\vec{r}} \times \hat{\vec{\nabla}})_x = -i\hbar (y\partial_z - z\partial_y) \quad (48)$$

$$\hat{L}_2 \equiv L_y = (\hat{\vec{L}})_y = \dots \quad (49)$$

$$\hat{L}_3 \equiv L_z = (\hat{\vec{L}})_z = \dots \quad (50)$$

folgt<sup>3</sup>:

$$[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} \hat{L}_k \quad (51)$$

<sup>3</sup>Summationskonvention und antisymmetrischer Tensor  $\epsilon$ !

Man kann also in der Regel nur eine Komponente genau messen!

Zusätzlich lässt sich aber auch der Betrag des Drehimpulses (quadriert) messen:

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = \sum_i \hat{L}_i^2 \equiv \sum_i \hat{L}_i \hat{L}_i \quad (52)$$

Die Darstellung in kartesischen Koordinaten ist länglich. Dieser Operator erfüllt offenbar

$$[\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_i] = 0 \quad i = 1, 2, 3 \quad (53)$$

Beweis durch einsetzen.

Wie kann man den Zustand eines Systems durch Quantenzahlen eindeutig kennzeichnen ?

*Beispiel: eindimensionaler Potentialtopf, s. oben.*

*Die Kenntnis des Energieeigenwertes reicht aus, den Zustand festzulegen.*

*Beispiel: zweidimensionaler Potentialtopf, Kapitel 6.3.4.*

*Die Kenntnis des Energieeigenwertes reicht nicht aus, da es Entartung gibt (verschiedene Quantenzahlen, aber gleiche Energie)*

Im Fall der Entartung muss man weitere Messgrößen (die alle miteinander vertauschen) hinzuziehen, um die Eindeutigkeit zu gewährleisten.

*Beispiel: zweidimensionaler Potentialtopf.*

*Man kann das Quadrat der x-Komponente des Impulses =  $\langle \hat{p}_x^2 \rangle$  hinzunehmen, dann ist der Zustand eindeutig fixiert.*

## 8.7. Erhaltungsgrößen

Man kann zeigen, dass der Erwartungswert der zeitlichen Ableitung eines Operators (welcher nicht explizit von der Zeit abhängt!) gegeben ist durch

$$\left\langle \frac{d}{dt} \hat{G} \right\rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{G}] \rangle \quad (54)$$

Insbesondere ist die Ableitung null, also der Erwartungswert von  $\hat{G}$  zeitlich erhalten, wenn der Operator  $\hat{G}$  mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}$  vertauscht!

*Beispiel: Freies Teichen*

*Wie oben gezeigt, vertauschen Impuls- und Hamiltonoperator, also ist der Impuls Erhaltungsgröße.*