

Elemente der Quantenmechanik und das H-Atom

Die Quantenmechanik stellt uns die Werkzeuge für das quantitative Verständnis der Atome und Moleküle zur Verfügung. Es wird erwartet, dass der Leser zumindest mit ihren Grundzügen vertraut ist. Hier wollen wir die wichtigsten Begriffe und Methoden so wiederholen und aufarbeiten, dass wir in den folgenden Kapiteln direkt damit arbeiten können.

Hinweise für den Leser: Dem bereits mit der Quantenmechanik Vertrauten soll dieses Kapitel eine kurze Wiederholung bieten, die er rasch überfliegen und bei Gelegenheit wieder aufgreifen kann. Wer Quantenmechanik bislang aber eher als mathematische Pflichtübung verstanden hat, der wird das Kapitel vielleicht mit Gewinn lesen und sich so dem unverzichtbaren Instrumentarium nähern, ohne allzu große formale Hürden überwinden zu müssen. In den Abschnitten 2.1–2.4 stellen wir ein Minimum an Formalismus zusammen. Abschnitt 2.5 behandelt als erstes konkretes Beispiel das freie Elektronengas, das in der Atom- und Festkörperphysik ein elementares Modell darstellt, das man kennen muss. Abschnitt 2.6 fasst die in allen folgenden Kapiteln gebrauchten Grundlagen für die Behandlung von Bahndrehimpulsen zusammen, Abschnitt 2.7 ergänzt dies für den Spin. Abschnitt 2.8 bietet einen „Schnellkurs“ zur nichtrelativistischen Behandlung des H-Atoms, den man für das Verständnis aller folgenden Kapitel ebenfalls verinnerlichen sollte. Auf formale Ableitungen wird dabei zugunsten anschaulicher Modelle und Bilder verzichtet. Schließlich bietet Abschnitt 2.9 einen ersten, elementaren Einstieg in die Wechselwirkung der Atomelektronen mit einem externen Feld, der in Kapitel 8 zu ergänzen und zu vertiefen sein wird. Natürlich ersetzt diese Einführung in die Quantenmechanik nicht ein gründliches Studium der strengen Theorie. Es sollte aber den Einstieg erleichtern und für das Verständnis der folgenden Kapitel „fit“ machen.

2.1 Materiewellen

2.1.1 Grenzen der klassischen Theorie

Das klassische Bild einer wohl definierten Trajektorie mit definierten $x(t)$ und $p(t)$ verliert in der Quantenmechanik seine Gültigkeit, wie im Phasendiagramm Abb. 2.1 auf der nächsten Seite skizziert.

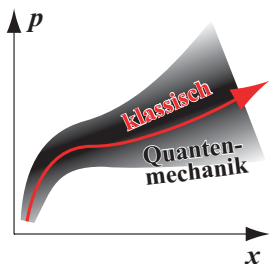


Abb. 2.1. Klassische Trajektorie (rote Linie) und quantenmechanische Wahrscheinlichkeit (grau schattiert) im Phasenraum. Beachte: auch am Anfang der quantenmechanischen „Trajektorie“ sind Ort und Impuls nicht genau bestimmt – entsprechend der Unschärferelation

Ort und Impuls sind nicht gleichzeitig messbar und können nur mit einer Genauigkeit im Rahmen der Unschärferelation $\Delta p_i \Delta x_i \geq h/2\pi$ bzw. $\Delta W \Delta t \geq h/2\pi$ bestimmt werden. Die Quantenmechanik macht lediglich Aussagen über die Wahrscheinlichkeitsamplitude $\Psi(\mathbf{r}, t)$, die ein *sog. Wellenpaket* definiert. Man findet ein Teilchen am Ort \mathbf{r} zur Zeit t mit der

$$\text{Wahrscheinlichkeit} \quad w(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (2.1)$$

Dies ist die Kernhypothese der statistischen Deutung der Quantenmechanik, wie sie von Max Born (1927) (Nobel-Preis 1954) formuliert wurde. Verfolgt man nach der Quantenmechanik die Entwicklung eines zur Zeit $t = 0$ durch $\Delta p_i(0) \Delta x_i(0)$ bestimmtes Wellenpaket, so ergibt sich, dass für größere Zeiten t stets gilt $\Delta p_i(t) \Delta x_i(t) > \Delta p_i(0) \Delta x_i(0)$. Das Wellenpaket läuft also auseinander wie in Abb. 2.1 angedeutet.

2.1.2 Wahrscheinlichkeitsamplitude in der Optik

Am Beispiel von Photonen beim Doppelspaltexperiment kann man den Begriff der Wahrscheinlichkeitsamplitude einfach veranschaulichen. Die Wahrscheinlichkeit ein Photon am Ort \mathbf{r} zum Zeitpunkt t zu finden ist proportional zur Intensität $I(\mathbf{r}, t)$ des Lichtes, und jene ist proportional zur Feldamplitude. Betrachten wir davon nur eine Polarisationskomponente, sagen wir E_x , so können wir deren Ortsabhängigkeit auch als

$$I(\mathbf{r}) \propto |E_x(\mathbf{r})|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 = w(\mathbf{r})$$

schreiben. Die letzten beiden Schritte der Gleichung sollen uns das Eingewöhnen in die Terminologie der Quantenmechanik erleichtern: wir nennen die Größe $\psi(\mathbf{r})$ nun eine ortsabhängige *Wahrscheinlichkeitsamplitude* (die in Falle des Lichts einfach durch die Feldkomponente E_x repräsentiert wird). Man bestimmt sie nach den Gesetzen der Optik durch Lösung der entsprechenden

$$\text{Wellengleichung} \quad \Delta \psi(\mathbf{r}) + k^2 \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.2)$$

mit $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ zu den gegebenen Randbedingungen. (Für optische Anordnungen haben sich dabei vielerlei Näherungen entwickelt, wie das Huygens-Fresnel'sche Prinzip oder die Kirchhoff'sche Beugungstheorie.) Die Wellengleichung ist eine lineare Differentialgleichung (DGL), die das lineare Superpositionsprinzip zur Beschreibung der Interferenz der Wellen ermöglicht. Für die Beugung an zwei Spalten gilt also

$$\psi = \psi_1 + \psi_2, \quad (2.3)$$

wenn $\psi_{1,2}$ jeweils die Welle vom einen und vom anderen Spalt beschreibt. Damit ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit, ein Photon am Beobachtungsort zu finden:

$$w = |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 \quad (2.4)$$

Dieser Ausdruck enthält den Interferenzterm $\psi_1^* \psi_2$ und ist nicht einfach eine Superposition von Wahrscheinlichkeiten:

$$w = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 + 2 \operatorname{Re}(\psi_1^* \psi_2) \quad (2.5)$$

Wir haben also das klassische Young'sche Doppelspaltexperiment begrifflich auf eine Wahrscheinlichkeitsinterpretation der beobachteten Intensität abgebildet. Nun kann man auch im Experiment die Intensität des untersuchten Lichts so weit reduzieren, dass sich stets nur ein einzelnes Photon in der Nähe des Doppelspalts befindet und zum Beugungsbild beiträgt. Dies ist mit einem Teilchenzähler eindrucksvoll nachweisbar und man „hört die einzelnen Photonen klicken“. Wenn man dann aber hinreichend viele solche Ereignisse aufaddiert, ergibt sich wieder das Beugungsbild der klassischen Optik! Die Wahrscheinlichkeitsverteilung *jedes einzelnen Photons* wird also hinter dem Doppelspalt von der Welle $\psi = \psi_1 + \psi_2$ bestimmt und man kann nicht sagen, durch welchen Spalt das Photon gelaufen ist (s. Abb. 1.22 auf Seite 28). Man sagt auch, ein Photon interferiert immer nur mit sich selbst. Wir werden diese Aussage in Band 2 dieses Buches noch ausführlicher diskutieren und statistisch quantifizieren.

2.1.3 Wahrscheinlichkeitsamplitude bei Materiewellen

Betrachten wir jetzt die bereits in 1.9.1 eingeführten Materiewellen. Den von de Broglie festgestellten Zusammenhang zwischen Impuls und Wellenlänge $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ bzw. $p = h/\lambda$ und entsprechende Beugungsphänomene haben wir dort bereits kennen gelernt. Auch für Materiewellen schreiben wir die Wahrscheinlichkeitsamplitude als $\psi(\mathbf{r})$ und die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen bei \mathbf{r} und t zu finden, ist wieder

$$w(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2. \quad (2.6)$$

Auch hier gibt es, wie in der Optik, Interferenzen z. B. am Doppelspalt, wo (2.5) gilt.

Im Gegensatz zur elektromagnetischen Strahlung, wo wir ψ mit der elektrischen oder magnetischen Feldstärke identifizieren können, hat $\psi(\mathbf{r})$ bei Materiewellen allerdings keine anschauliche direkte Bedeutung. Wir sprechen hier einfach von der *Wahrscheinlichkeitsamplitude*, ein Teilchen zu finden. Die beobachtbare Physik wird durch $w(\mathbf{r})$ beschrieben.

Ansonsten gelten für Photonen und für Materieteilchen analoge Überlegungen: wenn wir versuchen, diese Objekte auf einem der Teilwege zu verfolgen, verlieren wir die Interferenz! Es gilt die *wichtige allgemeine Regel*: Interferenzphänomene werden beobachtet, wenn verschiedene Wege (also verschiedene Beiträge der vollen Materiewellenfunktion) im Prinzip ununterscheidbar sind. Dagegen gibt es keine Interferenz, wenn zwei Wege unterschieden werden können (und sei dies auch nur prinzipiell der Fall).

2.2 Stationäre Schrödinger-Gleichung

2.2.1 Eine Wellengleichung

Im Unterschied zu den Photonen, kann auf Teilchen natürlich eine externe Kraft wirken. Für Teilchen der Masse m mit der Gesamtenergie W im Potenzialfeld $V(\mathbf{r})$ errät man aus der Wellengleichung (2.2), was zu tun ist: Wir benutzen einfach den (nicht relativistischen!) Energiesatz der klassischen Mechanik $W = W_{kin} + V$ um aus der kinetischen Energie W_{kin} den Impuls zu bestimmen:

$$p^2 = 2mW_{kin} = 2m(W - V(\mathbf{r})) \quad (2.7)$$

Daraus gewinnen wir $k = p/\hbar$ und setzen dies in (2.2) ein:

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) + \frac{p^2}{\hbar^2}\psi(\mathbf{r}) = \Delta\psi(\mathbf{r}) + \frac{2m(W - V(\mathbf{r}))}{\hbar^2}\psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.8)$$

Diese simple „Ableitung“ führt uns also zur (zeitunabhängigen) **stationären**

$$\textbf{Schrödinger-Gleichung} \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

oder etwas kompakter:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

mit dem Operator der Gesamtenergie, dem sog.

$$\textbf{Hamilton-Operator} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}). \quad (2.11)$$

Für den häufig vorkommenden eindimensionalen Fall vereinfacht sich die Schrödinger-Gleichung (2.9) zu:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = W\psi(x) \quad (2.12)$$

2.2.2 Hamilton- und Impulsoperator

Wir können den Hamilton-Operator (2.11) noch etwas suggestiver

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

schreiben. Dabei haben wir ganz formal den

$$\text{Impulsoperator} \quad \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla = -i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

als Vektoroperator so eingeführt, dass

$$\hat{\mathbf{p}}^2 = \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{p}} = -\hbar^2\nabla^2 = -\hbar^2\Delta = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

wird. Damit können wir (2.13) auch als **Operatorform** des klassischen

$$\text{Energieerhaltungssatzes} \quad W = W_{kin} + V = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$

verstehen.

2.3 Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Soweit haben wir nur die Ortsabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitswellen betrachtet. Natürlich ist ihre Zeitabhängigkeit ebenfalls von höchstem Interesse. Die elektromagnetischen Wellen der Photonen werden nach der allgemeinen, zeitabhängigen Wellengleichung berechnet – also mithilfe einer aus den Maxwell-Gleichungen abgeleiteten DGL zweiter Ordnung in Raum und Zeit. Für Materiewellen gilt dagegen die

$$\text{zeitabhängige Schrödinger-Gleichung} \quad \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (2.15)$$

$$\text{bzw. explizite} \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t},$$

die wir nicht ableiten, sondern nur so kommunizieren können, wie sie von Erwin Schrödinger Anfang 1926 „gefunden“ wurde – übrigens beim Winterurlaub in den Schweizer Bergen.

Wir stellen fest:

- Dies ist eine lineare DGL zweiter Ordnung im Raum, erster Ordnung und komplex in der Zeit!

- Das lineare Superpositionsprinzip kann also angewendet werden.
- Die statistische Deutung der Quantenmechanik interpretiert die Lösungen $\Psi(\mathbf{r}, t)$ dieser DGL zu gegebenen Randbedingungen entsprechend der fundamentalen Gleichung (2.1) als Wahrscheinlichkeitsamplitude für das Auffinden eines Teilchens am Ort \mathbf{r} zur Zeit t .
- Diese zeitabhängige Schrödinger-Gleichung kann noch weniger „abgeleitet“ werden, als die stationäre Schrödinger-Gleichung. Auch eine strenge, formale Quantenmechanik kann sie nur auf einen ebenfalls heuristischen, in sich konsistenten Satz von Axiomen zurückführen.
- Die Schrödinger-Gleichung hat sich aber bei der Beschreibung einer Vielzahl atomistischer, experimentell beobachteter Phänomene im nichtrelativistischen Bereich hervorragend bewährt. Dies allein ist es, was den „Wahrheitsgehalt“ einer physikalischen Theorie ausmacht.
- Es gibt konsistente Alternativen für die Wellengleichung der Materie, so die Dirac-Gleichung für (relativistische) Fermionen (eine mehrkomponentige Spinorgleichung) und die Klein-Gordon-Gleichung für relativistische Bosonen (DGL zweiter Ordnung in der Zeit).

Für den *trivialen* Fall eines nicht explizite zeitabhängigen Hamilton-Operators $\hat{H}(\mathbf{r}, t) = \hat{H}(\mathbf{r})$ können wir die Wellenfunktion mit dem

$$\textbf{Produktansatz } \Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})\varphi(t) \text{ faktorisieren:} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) &= i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \Rightarrow \hat{H}\psi(\mathbf{r})\varphi(t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r})\varphi(t)}{\partial t} \\ \frac{\hat{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} &= \frac{i\hbar}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} \equiv W \end{aligned}$$

Letztere Identität muss gelten, um erstere für alle Werte von \mathbf{r} und t erfüllen zu können. Zu lösen haben wir dann $i\hbar d\varphi(t)/dt = W\varphi(t)$ und $\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r})$. Während die Zeitabhängigkeit in diesem Fall die triviale Lösung

$$\varphi(t) \propto \exp\left(-i\frac{W}{\hbar}t\right)$$

hat, ist der ortsabhängige Teil nichts anderes als die stationäre Schrödinger-Gleichung (2.10), die abhängig vom Potenzial gelöst werden muss. Der dabei eingeführte Parameter W ist also die Gesamtenergie des Systems. Somit wird:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) \exp\left(-i\frac{W}{\hbar}t\right) \quad (2.17)$$

Man beachte: Die Zeitabhängigkeit ist *echt komplex* und die imaginäre Einheit als Vorfaktor i ist notwendig zur Lösung! Im vorliegenden Fall ($\hat{H} \neq \hat{H}(t)$) ist die Zeitabhängigkeit allerdings trivial, da nur

$$w(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2 \quad (2.18)$$

messbar ist. Eine Messung kann also in diesem Fall nur etwas über die stationären Zustände aussagen!

2.3.1 Frei bewegtes Teilchen – das einfachste Beispiel

Wir betrachten ein freies Teilchen der Masse m mit der Energie W und dem Impuls \mathbf{p} . Die stationäre Schrödinger-Gleichung (2.9) dafür ist

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\mathbf{r}) = W\psi(\mathbf{r}) \quad \text{mit der Lösung } \psi(\mathbf{r}) = C \cdot \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}) . \quad (2.19)$$

Wie man durch Einsetzen verifiziert, gilt mit dem Wellenvektor $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$ für die Energie $W = \hbar^2 k^2 / (2m) = p^2 / (2m) = W_{kin}$. Mit (2.17) wird die Wahrscheinlichkeitsamplitude dieses freien Teilchens eine ebene Welle.

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) &= C \cdot \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})] = C \cdot \exp\left[i\left(\frac{\hbar k^2}{2m}t - \mathbf{k}\mathbf{r}\right)\right] \\ &= C \cdot \exp\left[i\left(\frac{W}{\hbar}t - \frac{\mathbf{p}\mathbf{r}}{\hbar}\right)\right] \end{aligned} \quad (2.20)$$

und es gilt die sogenannte

$$\textbf{Dispersionsbeziehung} \quad \omega = \frac{W}{\hbar} = \frac{p^2}{2m\hbar} = \frac{\hbar k^2}{2m} = \omega(k) \quad (2.21)$$

Man beachte: Die Wahrscheinlichkeit, dieses Teilchen zu finden, $w(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |C|^2$, ist unabhängig von Raum und Zeit – wie man es für eine unendlich ausgedehnte ebene Welle erwartet. Das heißt, ein Teilchen mit wohl definiertem Impuls kann überhaupt nicht lokalisiert werden – wie man es nach der Unschärferelation (1.68) erwartet.

2.4 Grundlagen und Definitionen der Quantenmechanik

2.4.1 Axiome der Quantenmechanik

Hier fassen wir ganz kurz die etwas abstrakten, aber recht simplen und später häufig gebrauchten Grundregeln der Quantenmechanik zusammen:

Physikalische Zustände

Zustände in der (atomaren) Welt werden durch *Zustandsvektoren* $|f\rangle$ beschrieben, die eine Basis $|f_1\rangle, |f_2\rangle, |f_3\rangle, \dots |f_n\rangle \dots$ haben. Wir sprechen von einer vollständigen Basis, wenn sich jeder Zustand $|f\rangle$ eines Systems durch

$$|f\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i |f_i\rangle \quad (2.22)$$

beschreiben lässt. Man definiert ein

Skalarprodukt zweier Zustandsvektoren $\langle g | f \rangle$ (2.23)
 und spricht von einer **orthonormalen Basis**, wenn $\langle f_i | f_k \rangle = \delta_{ik}$

Ein Beispiel für einen solchen Satz von Eigenzuständen (Basisvektoren) sind die Wellenfunktionen ψ_k , die mit der stationären Schrödinger-Gleichung bestimmt werden. Wir schreiben sie auch als $|\psi_k\rangle$. Für Wellenfunktionen definiert man das

Skalarprodukt $\langle \psi | \phi \rangle = \int \int \int \psi^* \phi \, d^3 \mathbf{r}$, (2.24)

und für die Eigenzustände $|\psi_k\rangle$ der Schrödinger-Gleichung gilt die

Orthonormalitätsbeziehung $\langle \psi_i | \psi_k \rangle = \int \int \int \psi_i^* \psi_k \, d^3 \mathbf{r} = \delta_{ik}$ (2.25)

Observable

Observable sind alle physikalisch beobachtbaren Größen. Sie werden durch Operatoren, nennen wir sie z. B. \hat{A} , beschrieben. Jedes Quantensystem kann durch einen Satz von Eigenzuständen (Eigenvektoren) $|f_k\rangle$ einer Observablen \hat{A} beschrieben werden. Für diese ermittelt man nach der

Eigenwertgleichung $\hat{A} |f_k\rangle = \alpha_k |f_k\rangle$ (2.26)

den *Eigenwert* α_k der *Observablen* \hat{A} zum *Eigenvektor* $|f_k\rangle$. Wesentlich ist: *Observable sind sogenannte Hermitesche Operatoren*, das sind Operatoren mit *reellen Eigenwerten*.

Im allgemeinen Falle verändern Operatoren einen beliebigen Zustandsvektor:

$$\hat{A} |f\rangle = \hat{A} \sum c_i |f_i\rangle = \sum \tilde{c}_i |f_i\rangle$$

Quantisierung

Bei der Bestimmung einer Observablen \hat{A} misst man stets deren *Eigenwert*. Wenn man das tut, präpariert man zugleich die entsprechende *Eigenfunktion* (auch *Eigenzustand* oder *Eigenvektor*) der Observablen \hat{A} . Man kann sagen, dass durch die Messung dieser Eigenvektor aus dem ursprünglich vorgefunden Zustand herausprojiziert wird.

Beispiel: Hamilton-Operator

Der Hamilton-Operator \hat{H} mit seinen (Energie)-Eigenwerten W_n und Eigenfunktionen ψ_n ist ein besonders wichtiges Beispiel für eine Observable:

$$\hat{H} |\psi_n\rangle = W_n |\psi_n\rangle$$

Beispiel: Spin Projektion auf die z-Achse

Als weiteres Beispiel nennen wir die Projektion des Spins auf eine Achse (Komponente des Spindrehimpulses) \hat{S}_z , die wir in Kapitel 1.15 bereits im Zusammenhang mit dem Stern-Gerlach Experiment kennen gelernt haben. Die Eigenwerte sind hier $m_s \hbar$ und die Eigenzustände schreiben wir ganz formal als $|sm_s\rangle$. Damit wird die Eigenwertgleichung:

$$\hat{S}_z |sm_s\rangle = m_s \hbar |sm_s\rangle$$

Überlagerung und Erwartungswerte

Nehmen wir an, ein physikalisches System befinde sich nicht in einem Eigenzustand des Operators \hat{A} . Der Zustand sei also eine Überlagerung von Eigenzuständen $|f_i\rangle$ dieses Operators:

$$|\psi\rangle = \sum c_i |f_i\rangle. \quad (2.27)$$

Wenn wir jetzt die Observable \hat{A} viele Male messen (wie man das in einem richtigen Experiment ja macht), dann ist das Resultat jeder einzelnen Messung ein Eigenwert α_i von \hat{A} . Die Wahrscheinlichkeit, diesen Eigenwert α_i zu detektieren ist gegeben durch die Wahrscheinlichkeitsamplitude c_i .

Daher wird der Mittelwert des Operators, also das Resultat vieler Messungen am gleichen Zustand $|\psi\rangle$, gegeben durch den sogenannte

$$\text{Erwartungswert} \quad \langle \hat{A} \rangle \equiv \sum |c_i|^2 \alpha_i = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle. \quad (2.28)$$

Die letztere Gleichheit ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle &= \left\langle \sum_i c_i f_i | \hat{A} \sum_k c_k f_k \right\rangle = \left\langle \sum_i c_i f_i | \sum_k c_k \hat{A} f_k \right\rangle = \\ &= \sum_i \sum_k \alpha_k c_i^* c_k \langle f_i | f_k \rangle = \sum_i \sum_k \alpha_k c_i^* c_k \delta_{ik} = \sum_i \alpha_i |c_i|^2 \end{aligned}$$

2.4.2 Repräsentationen

Schrödinger-Repräsentation

Hier sind die Operatoren *Differenzialoperatoren*. Die Zustände sind die *Wellenfunktionen*. Das Skalarprodukt ist ein Integral nach (2.24) und die Orthogonalität der Basiszustände wird durch (2.25) beschrieben. Schließlich definiert man für Operatoren

$$\text{Matrizelemente} \quad A_{ik} \equiv \langle f_i | \hat{A} f_k \rangle = \int f_i^*(\mathbf{r}) \hat{A} f_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.29)$$

Heisenberg-Repräsentation

Die Operatoren sind Matrizen. Ein Operator \hat{A} wird durch seine Matrixelemente A_{ik} beschrieben. Die Zustände werden durch die Komponenten von

$$\begin{aligned} \textbf{Vektoren im Hilbertraum} \quad |f\rangle &= \mathbf{f} = b_1 \mathbf{f}_1 + b_2 \mathbf{f}_2 + b_3 \mathbf{f}_3 + \dots \\ |g\rangle &= \mathbf{g} = c_1 \mathbf{f}_1 + c_2 \mathbf{f}_2 + c_3 \mathbf{f}_3 + \dots \end{aligned}$$

beschrieben. Das Skalarprodukt ist hier, wie in der linearen Algebra, gegeben durch:

$$\langle f|g\rangle = \sum b_i^* c_i \quad (2.30)$$

Beide Repräsentationen sind physikalisch und mathematisch äquivalent.

2.4.3 Gleichzeitige Messung von zwei Observablen

Wir können \hat{A} und \hat{B} simultan messen, wenn und nur wenn

$$\hat{A}|\varphi_i\rangle = \alpha_i |\varphi_i\rangle \quad \text{und zugleich} \quad \hat{B}|\varphi_i\rangle = \beta_i |\varphi_i\rangle . \quad (2.31)$$

Also muss gelten

$$\hat{A}\hat{B}|\varphi_i\rangle = \hat{A}\beta_i |\varphi_i\rangle = \beta_i \hat{A}|\varphi_i\rangle = \beta_i \alpha_i |\varphi_i\rangle = \hat{B}\hat{A}|\varphi_i\rangle . \quad (2.32)$$

Wir sagen, dass eine **gleichzeitige Messung von \hat{A} und \hat{B} nur möglich** ist, wenn die

$$\textbf{Operatoren kommutieren:} \quad \hat{A}\hat{B} = \hat{B}\hat{A}, \quad (2.33)$$

bzw. wenn der

$$\textbf{Kommutator} \quad \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \textbf{ verschwindet} . \quad (2.34)$$

2.4.4 Operatoren für den Ort, Impuls und Energie

Will man aus klassischen Größen quantenmechanische machen, so substituiert man die klassischen Größen nach folgendem

$$\textbf{Substitutionsrezept} \quad \mathbf{r} \longrightarrow \mathbf{r} \quad \text{und} \quad p_i \longrightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} = \hat{p}_i \quad (2.35)$$

$$\text{bzw.} \quad \mathbf{p} \longrightarrow \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i\hbar \nabla = \hat{\mathbf{p}} .$$

Daraus folgt alles andere. Insbesondere wird aus der klassischen Hamilton'schen Gesamtenergie

$$H_{klass} = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = W_{kin} + V \quad \text{mit} \quad p^2 = \mathbf{p} \cdot \mathbf{p}$$

Atome, Moleküle und optische Physik 1

Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie

Hertel, I.V.; Schulz, C.-P.

2008, XVII, 511 S., Softcover

ISBN: 978-3-662-46807-4