

2 Elemente der Quantenmechanik

Wie auch andere naturwissenschaftliche Teilgebiete lässt sich die Quantenmechanik aus einer kleinen Anzahl von Axiomen oder Postulaten aufbauen. Diese Postulate können nicht „abgeleitet“ werden. Sie werden allein durch die Tatsache gerechtfertigt, dass sämtliche aus ihnen „mathematisch sauber“ abgeleiteten Folgerungen mit der Erfahrung übereinstimmen, d.h. keinen Widerspruch ergeben. Wir geben *eine* mögliche Formulierung für die Postulate der Quantenmechanik an; in der Literatur findet man eine Reihe von Modifikationen. Zunächst führen wir den Hilbert-Raum ein, den Zustandsraum der quantenmechanischen Zustände gebundener Systeme, sowie lineare Operatoren, die auf diesem Raum definiert sind. Dann befassen wir uns mit dem Messproblem für einzelne bzw. mehrere Observable.

Nur für relativ einfache Systeme ist die Schrödinger-Gleichung geschlossen lösbar; die wesentlichsten haben wir bereits behandelt. Schon mit dem Aufbau einer konsistenten Theorie wurden deshalb *Näherungsmethoden* entwickelt (bzw. aus der Mathematik übernommen), die erst die quantenmechanische bzw. quantenchemische Behandlung komplizierterer Systeme ermöglichen. Zu diesen gehören insbesondere alle Mehrelektronenatome, Moleküle und Festkörper. Wir erläutern die zwei wesentlichen Näherungsansätze, Störungstheorie und Variationsrechnung, mit denen in den folgenden Kapiteln gearbeitet wird.

Von der zeitabhängigen Theorie stellen wir zunächst nur wenige Aspekte vor. Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Ableitung der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen stationären Zuständen unter dem Einfluss zeitabhängiger Störungen, die zur Formulierung von Auswahlregeln für spektroskopische Übergänge führt.

Literaturempfehlungen: [1] bis [5] und [7] (auch [9] bis [13a], [13e], [14] und [17]).

2.1 Quantenmechanische Zustände und Operatoren

2.1.1 Quantenmechanische Zustände

Aufgabe der *klassischen Mechanik* ist es, durch Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen und Vorgabe gewisser Anfangsbedingungen die zukünftige Bewegung $\vec{r} = \vec{r}(t)$ des betrachteten Systems zu berechnen. Alle Aussagen über das System zu einem bestimmten Zeitpunkt lassen sich daraus ableiten (vgl. Abschn. 1.1.1). Alle Aussagen über ein *quantenmechanisches* System zu einem bestimmten Zeitpunkt sind ableitbar aus der *Zustandsfunktion* bzw. dem *Zustandsvektor* ψ des Systems. Je nach der verwendeten „Darstellung“

hat man es mit Zustandsfunktionen oder mit Zustandsvektoren zu tun (vgl. Abschn. 1.1.5). Zustandsfunktionen bzw. -vektoren sind im allgemeinen komplex; für Vektoren bedeutet dies, dass die einzelnen Komponenten komplex sein können. Für die Eigenschaften der quantenmechanischen Zustände ist es unwesentlich, ob man sie durch Funktionen oder Vektoren beschreibt. Wir lösen uns im folgenden von dieser Unterscheidung: ψ bezeichne ganz abstrakt einen *Zustand*.

Die Zustände eines quantenmechanischen Systems bilden eine lineare Mannigfaltigkeit, d.h., es gilt das *Superpositionsprinzip*: Sind ψ_1 und ψ_2 Zustände des betrachteten Systems, so ist auch jede Linearkombination („Superposition“) $c_1\psi_1 + c_2\psi_2$ mit beliebigen komplexen Koeffizienten c_1, c_2 Zustand des Systems. Dies gilt natürlich auch für Linearkombinationen aus mehr als zwei Zuständen.

Das Superpositionsprinzip ist Kern der Aussage von

Postulat 1: Die Zustände eines quantenmechanischen Systems sind Elemente eines komplexen *Hilbert-Raums*.

Bevor wir uns näher mit den Eigenschaften eines Hilbert-Raums befassen, betrachten wir als vorbereitendes Beispiel den n -dimensionalen Vektorraum.

2.1.2 Der n -dimensionale Vektorraum

Die Gesamtheit aller Vektoren mit n komplexen Komponenten bildet einen *Raum*, den *komplexen n -dimensionalen Vektorraum* $\mathcal{C}_n$. Der $\mathcal{C}_n$ ist die direkte Verallgemeinerung des bekannten reellen dreidimensionalen Vektorraums $\mathcal{R}_3$ aus allen Vektoren mit drei reellen Komponenten.

Der komplexe n -dimensionale Vektorraum $\mathcal{C}_n$ ist ein *linearer Raum*. Dies bedeutet:

1. Sind $\vec{a} = (a_1, \dots, a_n)$ und $\vec{b} = (b_1, \dots, b_n)$ Vektoren des $\mathcal{C}_n$, so ist auch die Summe $\vec{a} + \vec{b} = \vec{b} + \vec{a} = (a_1 + b_1, \dots, a_n + b_n)$ Vektor des $\mathcal{C}_n$.
2. Ist $\vec{a} = (a_1, \dots, a_n)$ Vektor des $\mathcal{C}_n$, so ist auch jedes Vielfache $\alpha\vec{a} = (\alpha a_1, \dots, \alpha a_n)$ mit beliebigem komplexem α Vektor des $\mathcal{C}_n$.

1. und 2. lassen sich zum Superpositionsprinzip zusammenfassen: Sind $\vec{a}$ und $\vec{b}$ Vektoren des $\mathcal{C}_n$, so ist auch jede Linearkombination $\alpha\vec{a} + \beta\vec{b}$ mit beliebigen komplexen Koeffizienten α, β Vektor des $\mathcal{C}_n$. Weiter gelten in $\mathcal{C}_n$ die Beziehungen

$$\alpha(\vec{a} + \vec{b}) = \alpha\vec{a} + \alpha\vec{b}, \quad (2.1)$$

$$(\alpha + \beta)\vec{a} = \alpha\vec{a} + \beta\vec{a}, \quad (2.2)$$

$$(\alpha\beta)\vec{a} = \alpha(\beta\vec{a}). \quad (2.3)$$

Durch Vielfachbildung $\alpha\vec{a}$ mit $\alpha = 0$ kann man den *Nullvektor* definieren:

$$0\vec{a} = \vec{0}. \quad (2.4)$$

$\vec{0}$ ist ein Vektor, dessen Komponenten sämtlich Null sind.

In $\mathcal{C}_n$ ist ein *skalares Produkt* erklärt. Dies bedeutet, dass je zwei Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ durch

$$\vec{a}\vec{b} = \sum_{k=1}^n a_k^* b_k \quad (2.5)$$

eine komplexe Zahl, das Skalarprodukt, zugeordnet ist.¹ Das Skalarprodukt hat folgende Eigenschaften:

$$\vec{a}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2) = \vec{a}\vec{b}_1 + \vec{a}\vec{b}_2, \quad (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)\vec{b} = \vec{a}_1\vec{b} + \vec{a}_2\vec{b}, \quad (2.6)$$

$$\vec{a}(\beta\vec{b}) = \beta(\vec{a}\vec{b}), \quad (\alpha\vec{a})\vec{b} = \alpha^*(\vec{a}\vec{b}), \quad (2.7)$$

$$\vec{a}\vec{b} = (\vec{b}\vec{a})^*, \quad (2.8)$$

wie man mit Hilfe von (2.5) leicht nachprüft. Da stets $\vec{a}\vec{a} \geq 0$ ist, lässt sich mit

$$\sqrt{\vec{a}\vec{a}} = \sqrt{\sum_{k=1}^n a_k^* a_k} = \sqrt{\sum_{k=1}^n |a_k|^2} = |\vec{a}| \quad (2.9)$$

der *Betrag* des Vektors $\vec{a}$ definieren.

In $\mathcal{C}_n$ gibt es maximal n *linear unabhängige Vektoren*. n linear unabhängige Vektoren bilden eine *Basis* in $\mathcal{C}_n$, d.h., jeder beliebige Vektor des $\mathcal{C}_n$ lässt sich nach dieser Basis entwickeln. Von besonderer Bedeutung sind *Orthonormalbasen*. Eine Orthonormalbasis besteht aus n zueinander orthogonalen normierten Einheitsvektoren $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \dots, \vec{e}_n$; $\vec{e}_k \vec{e}_l = \delta_{kl}$ ($k, l = 1, \dots, n$). Für die Entwicklung eines Vektors $\vec{a}$ nach einer solchen Basis hat man also

$$\vec{a} = \sum_{k=1}^n a_k \vec{e}_k. \quad (2.10)$$

Die Entwicklungskoeffizienten a_k ($k = 1, \dots, n$) sind die *Komponenten* des Vektors $\vec{a}$ bezüglich dieser Basis. Sie ergeben sich durch Multiplikation von (2.10) mit $\vec{e}_l$:

$$\vec{e}_l \vec{a} = \vec{e}_l \sum_{k=1}^n a_k \vec{e}_k = \sum_{k=1}^n a_k \vec{e}_l \vec{e}_k = \sum_{k=1}^n a_k \delta_{lk} = a_l. \quad (2.11)$$

Die Komponente a_k der Entwicklung (2.10) ist der *Richtungscosinus* von $\vec{a}$ bezüglich $\vec{e}_k$, denn es gilt

$$a_k = \vec{e}_k \vec{a} = |\vec{e}_k| |\vec{a}| \cos(\vec{e}_k, \vec{a}) = |\vec{a}| \cos(\vec{e}_k, \vec{a}). \quad (2.12)$$

$a_k \vec{e}_k$ ist die Projektion von $\vec{a}$ auf den Einheitsvektor $\vec{e}_k$ (selbst also ein Vektor), a_k ist damit der Betrag dieser Projektion (Bild 2.1a).

¹(2.5) ist die Verallgemeinerung des „üblichen“ Skalarprodukts auf den Fall, dass die Komponenten komplex sein können.

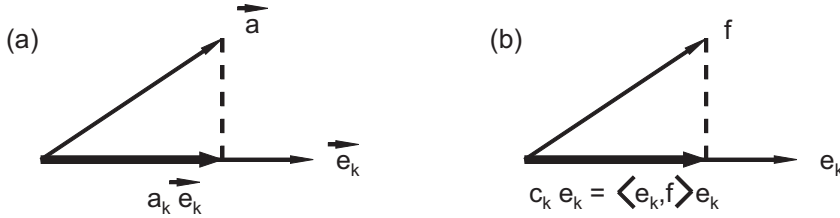


Bild 2.1 Projektion eines Vektors $\vec{a}$ auf einen Basisvektor $\vec{e}_k$ in C_n (a) und schematische Projektion eines Elements f auf ein Basiselement e_k in $\mathcal{H}$ (b).

2.1.3 Der Hilbert-Raum

Der Hilbert-Raum $\mathcal{H}$, der Zustandsraum der Quantenmechanik, ist eine Verallgemeinerung des komplexen n -dimensionalen Vektorraums C_n . Wir betrachten $\mathcal{H}$ zunächst als abstrakten Raum, ohne an konkrete Realisierungen zu denken.

$\mathcal{H}$ ist ein linearer Raum. Die folgenden beiden Bedingungen sind erfüllt:²

1. Sind f und g Elemente aus $\mathcal{H}$, so ist auch die Summe $f + g = g + f$ Element aus $\mathcal{H}$.
2. Ist f Element aus $\mathcal{H}$, so ist auch jedes Vielfache αf mit beliebigem komplexem α Element aus $\mathcal{H}$.

Weiter gilt

$$\alpha(f + g) = \alpha f + \alpha g, \quad (2.13)$$

$$(\alpha + \beta)f = \alpha f + \beta f, \quad (2.14)$$

$$(\alpha\beta)f = \alpha(\beta f). \quad (2.15)$$

Die Vielfachbildung αf mit $\alpha = 0$ definiert das *Nullelement* O in $\mathcal{H}$:

$$0f = O. \quad (2.16)$$

In $\mathcal{H}$ ist ein *skalares Produkt* erklärt. Je zwei Elementen f und g aus $\mathcal{H}$ wird eine komplexe Zahl $\langle f, g \rangle$ zugeordnet³ mit den Eigenschaften

$$\langle f, g_1 + g_2 \rangle = \langle f, g_1 \rangle + \langle f, g_2 \rangle, \quad \langle f_1 + f_2, g \rangle = \langle f_1, g \rangle + \langle f_2, g \rangle, \quad (2.17)$$

$$\langle f, \beta g \rangle = \beta \langle f, g \rangle, \quad \langle \alpha f, g \rangle = \alpha^* \langle f, g \rangle, \quad (2.18)$$

$$\langle f, g \rangle = \langle g, f \rangle^*. \quad (2.19)$$

Da stets $\langle f, f \rangle \geq 0$ ist ($\langle f, f \rangle = 0$ gilt dann und nur dann, wenn f das Nullelement ist, $f = O$), lässt sich durch

$$\sqrt{\langle f, f \rangle} = \|f\| \quad (2.20)$$

²Zusammengefasst ergeben sie das Superpositionsprinzip: Sind f und g Elemente aus $\mathcal{H}$, so ist auch jede Linearkombination $\alpha f + \beta g$ mit beliebigen komplexen Koeffizienten α, β Element aus $\mathcal{H}$.

³Wir verzichten in diesem Buch auf die Verwendung der für strengere Darstellungen außerordentlich praktischen Diracschen *bra-ket*-Symbolik $\langle f|g \rangle$. Wir benutzen das Symbol $\langle f, g \rangle$ lediglich als Kurzschreibweise für das allgemeine Skalarprodukt.

die *Norm* oder der *Betrag* von f definieren. Die Beziehungen (2.13) bis (2.20) sind die Verallgemeinerungen der Beziehungen (2.1) bis (2.9) für den Vektorraum.

Der Hilbert-Raum hat – wie der $\mathcal{R}_3$ bzw. der $\mathcal{C}_n$ – eine Reihe weiterer Eigenschaften.⁴ Von $\mathcal{C}_n$ unterscheidet er sich durch die Dimension unendlich.

2.1.4 Realisierungen des Hilbert-Raums

In der Quantenmechanik sind zwei Realisierungen des im vorigen Abschnitt eingeführten abstrakten Hilbert-Raums von Bedeutung.

1. *Der Hilbertsche Folgenraum* l_2 . Er besteht aus allen Folgen komplexer Zahlen $\{x_1, x_2, \dots\}$, für die

$$\sum_{k=1}^{\infty} |x_k|^2 < \infty \quad (2.21)$$

gilt. Die Folgen können als Komponenten von unendlich-dimensionalen Vektoren aufgefasst werden. Summen- und Vielfachbildung erfolgen komponentenweise wie bei endlich-dimensionalen Vektoren. Das skalare Produkt zweier Folgen $\{x_1, x_2, \dots\}$ und $\{y_1, y_2, \dots\}$ ist durch

$$\sum_{k=1}^{\infty} x_k^* y_k \quad (2.22)$$

definiert. Die Norm ergibt sich als

$$|x| = \sqrt{\sum_{k=1}^{\infty} x_k^* x_k} = \sqrt{\sum_{k=1}^{\infty} |x_k|^2}. \quad (2.23)$$

(2.21) bedeutet also, dass nur Vektoren mit endlicher Norm (2.23) (endlichem Betrag) zugelassen sind.⁵

Der Folgenraum ist die unmittelbare Verallgemeinerung des $\mathcal{C}_n$, er wurde von Hilbert selbst eingeführt. Der Folgenraum ist der Zustandsraum der Quantenmechanik, wenn die Operatoren durch Matrizen mit unendlich vielen Zeilen und Spalten dargestellt werden. Dann hat man die Zustände als unendlich-dimensionale Vektoren darzustellen.

2. *Der Hilbertsche Funktionenraum* $\mathcal{CL}_2(a, b)$. Dieser Raum besteht aus allen stetigen komplexwertigen Funktionen $f(x)$ mit dem Definitionsbereich $a \leq x \leq b$, für die

$$\int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty \quad (2.24)$$

⁴Die Räume sind *separabel* und *vollständig*, das sind Eigenschaften, die wir im folgenden nicht explizit benötigen.

⁵ $\{1, 1, 1, \dots\}$ wäre etwa ein Vektor mit unendlich vielen Komponenten, für den (2.21) nicht erfüllt ist.

gilt.⁶ Summen- und Vielfachbildung führt auf Funktionen, die wieder die Eigenschaft (2.24) erfüllen. Das skalare Produkt zweier Funktionen $f(x)$ und $g(x)$ ist durch

$$\langle f, g \rangle = \int_a^b f^*(x) g(x) dx \quad (2.25)$$

erklärt. Für die Norm hat man dann

$$\|f\| = \sqrt{\int_a^b f^*(x) f(x) dx} = \sqrt{\int_a^b |f(x)|^2 dx}. \quad (2.26)$$

(2.24) bedeutet also, dass die Norm (2.26) der Funktionen endlich sein muss. Der Hilbertsche Funktionenraum ist der Zustandsraum der Quantenmechanik, wenn die Operatoren als Differenzialoperatoren dargestellt werden.

Beide vorgestellten Räume sind Realisierungen des gleichen abstrakten Raums $\mathcal{H}$. Alle Formeln des vorigen Abschnitts lassen sich für beide Realisierungen leicht nachprüfen. Insbesondere erkennt man die Zweckmäßigkeit des abstrakten Symbols $\langle f, g \rangle$ für das Skalarprodukt. Etwa die zweite der Beziehungen (2.18) bedeutet mit (2.22) für Folgen

$$\langle \alpha \{x_k\}, \{y_k\} \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} (\alpha x_k)^* y_k = \alpha^* \langle \{x_k\}, \{y_k\} \rangle$$

und mit (2.25) für Funktionen

$$\langle \alpha f, g \rangle = \int_a^b (\alpha f(x))^* g(x) dx = \alpha^* \langle f, g \rangle.$$

Überdies braucht bei der Schreibweise $\langle f, g \rangle$ für das Skalarprodukt von Funktionen kein expliziter Bezug auf die Bezeichnung und die Anzahl der Integrationsvariablen sowie die Integrationsgrenzen genommen zu werden. Dies reduziert den Schreibaufwand für viele Formeln und Ableitungen beträchtlich.

2.1.5 Orthonormalbasen

In Verallgemeinerung der Verhältnisse in $\mathcal{C}_n$ gibt es auch in $\mathcal{H}$ *Orthonormalbasen*. Ein Element f aus $\mathcal{H}$ heißt (auf 1) *normiert*, wenn $\|f\| = \sqrt{\langle f, f \rangle} = 1$ gilt. Zwei Elemente f und g aus $\mathcal{H}$ mit $\|f\| \neq 0$ und $\|g\| \neq 0$ heißen *orthogonal*, wenn ihr Skalarprodukt verschwindet: $\langle f, g \rangle = 0$. Eine Orthonormalbasis ist dann eine Menge von Elementen $e_1, e_2, \dots$ aus $\mathcal{H}$ mit

⁶Abhängig vom konkreten Problem können die Integrationsgrenzen a und b endlich oder unendlich sein. Im allgemeinen hat man mehrere Integrationsvariable, da die zu behandelnden Systeme mehrdimensional sind. Wir bemerken, dass nicht nur die Menge aller der Funktionen, für die (2.24) im Sinne des *Riemannschen* (des „gewöhnlichen“) Integralbegriffs gilt, zum Funktionenraum $\mathcal{CL}_2(a, b)$ gehört, sondern die größere Menge aller Funktionen $f(x)$, für die (2.24) mit einem verallgemeinerten, dem *Lebesgueschen* Integralbegriff gilt.

$\langle e_k, e_l \rangle = \delta_{kl}$ ($k, l = 1, 2, \dots$), d.h., jedes Element der Basis hat die Norm 1, und je zwei Elemente sind orthogonal zueinander.

In $\mathcal{C}_n$ ist *jedes* Orthonormalsystem aus n Elementen eine Basis, d.h., jedes Element aus $\mathcal{C}_n$ lässt sich nach diesem System entwickeln. Dieser Sachverhalt lässt sich *nicht* ohne weiteres auf den unendlich-dimensionalen Raum $\mathcal{H}$ übertragen. *Nicht jedes* Orthonormalsystem aus unendlich vielen Elementen ist Basis in $\mathcal{H}$. Als Basis können nur *vollständige* Orthonormalsysteme dienen. Ein Orthonormalsystem $e_1, e_2, \dots$ heißt genau dann vollständig, wenn sich *jedes* Element f aus $\mathcal{H}$ nach diesem System entwickeln lässt:

$$f = \sum_{k=1}^{\infty} c_k e_k. \quad (2.27)$$

Die Entwicklungskoeffizienten erhält man, indem (2.27) von links skalar mit e_l multipliziert wird:⁷

$$\langle e_l, f \rangle = \left\langle e_l, \sum_{k=1}^{\infty} c_k e_k \right\rangle = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \langle e_l, e_k \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} c_k \delta_{lk} = c_l \quad (2.28)$$

(dabei haben wir die Beziehungen (2.17) und (2.18) verwendet). Die Entwicklungskoeffizienten c_k in (2.27) sind also die Skalarprodukte von e_k mit dem vorgegebenen Element f . (2.27) wird damit zu

$$f = \sum_{k=1}^{\infty} \langle e_k, f \rangle e_k. \quad (2.29)$$

Bildet man das Quadrat der Norm von f , so ergibt sich

$$\begin{aligned} \|f\|^2 &= \langle f, f \rangle = \left\langle \sum_{l=1}^{\infty} c_l e_l, \sum_{k=1}^{\infty} c_k e_k \right\rangle = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} c_l^* c_k \langle e_l, e_k \rangle \\ &= \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} c_l^* c_k \delta_{lk} = \sum_{k=1}^{\infty} |c_k|^2, \end{aligned}$$

also

$$\|f\|^2 = \sum_{k=1}^{\infty} |\langle e_k, f \rangle|^2. \quad (2.30)$$

Ist (2.30) für *jedes* f aus $\mathcal{H}$ erfüllt, so ist das System der $e_1, e_2, \dots$ ein *vollständiges* Orthonormalsystem. Die Beziehung (2.30) heißt dann *Vollständigkeitsrelation*.

In Analogie zu den Begriffen im Vektorraum (s. Abschn. 2.1.2) bezeichnet man auch für abstrakte Räume (insbesondere also auch für Funktionenräume) den Summenterm $c_k e_k = \langle e_k, f \rangle e_k$ aus der Entwicklung (2.27) bzw. (2.29) als *Projektion von f auf e_k* (Bild 2.1b).

⁷Skalare Multiplikation von rechts würde die konjugiert komplexen Koeffizienten liefern. (2.28) ist die Verallgemeinerung von (2.11).

Der Koeffizient $c_k = \langle e_k, f \rangle$ entspricht der Komponente der Entwicklung, also dem „Richtungscosinus“ (vgl. (2.12)). Damit ist (2.30) als *Satz des Pythagoras* in $\mathcal{H}$ aufzufassen.

Im Folgenraum l_2 ist durch die „Einheitsfolgen“ $\{1, 0, 0, \dots\}$, $\{0, 1, 0, \dots\}$, $\{0, 0, 1, 0, \dots\}, \dots$ eine vollständige Orthonormalbasis gegeben. Ein Beispiel für einen Funktionenraum ist der Raum, der aus allen quadratisch integrierbaren stetigen Funktionen $f(x)$ mit dem Definitionsbereich $0 \leq x \leq a$ und den Randbedingungen $f(0) = f(a) = 0$ besteht. Eine vollständige Orthonormalbasis in diesem Raum wird durch die Funktionen (1.19) gebildet (s. Abschn. 1.1.3). Jede quadratisch integrierbare stetige Funktion $f(x)$, für die $f(0) = f(a) = 0$ gilt, lässt sich nach dieser Basis entwickeln, d.h. als Reihe vom Typ (2.27) darstellen. Die Reihenentwicklung kann so als Zerlegung einer vorgegebenen Schwingungsfunktion $f(x)$ nach Sinus-Schwingungen aufgefasst werden („harmonische Analyse“). Den Begriff der Vollständigkeit macht man sich mit Hilfe folgender Überlegung plausibel: Würde in dem Orthonormalsystem etwa die Funktion y_2 fehlen, so würde das System zwar immer noch unendlich viele Funktionen enthalten, aber es wäre nicht mehr vollständig und könnte deshalb nicht mehr als Basis dienen. Es gäbe dann Funktionen im betrachteten Raum, die sich nicht nach diesem System entwickeln lassen.⁸

Ein weiteres Beispiel haben wir bereits kennengelernt: Die Hermiteschen Funktionen (1.48) sind Orthonormalbasis im Raum $\mathcal{CL}_2(-\infty, +\infty)$.

2.1.6 Lineare Operatoren

Eine erste Einführung des Operatorbegriffs haben wir bereits in Abschnitt 1.3.1 gegeben. Jetzt gehen wir etwas gründlicher vor. Operatoren sind Vorschriften, die die Elemente eines Raums $\mathcal{K}_1$ auf die Elemente eines Raums $\mathcal{K}_2$ abbilden. Wir schreiben dafür ganz allgemein (vgl. (1.51))

$$\mathbf{A} f = g, \quad (2.31)$$

wobei f Element aus $\mathcal{K}_1$ und g Element aus $\mathcal{K}_2$ ist. Die Menge der Elemente des Raums $\mathcal{K}_1$, für die der Operator $\mathbf{A}$ erklärt ist („auf die er wirken kann“), heißt *Definitionsbereich*, die Menge der Elemente des Raums $\mathcal{K}_2$, auf die er abbilden kann („die sich bei der Wirkung ergeben können“), heißt *Wertevorrat* von $\mathbf{A}$. Die beiden Räume können identisch sein. In unserem Fall betrachten wir meist Abbildungen des Hilbert-Raums $\mathcal{H}$ in sich. Definitionsbereich bzw. Wertevorrat kann der Gesamttraum, aber auch nur ein Teil dieses Raums sein.

Operatoren sind ihrerseits selbst Funktionen: sie ordnen den Elementen f ihres Definitionsbereichs die Elemente g ihres Wertevorrats zu. Bei Differenzialoperatoren besteht der Definitionsbereich aus allen (bezüglich dieses Operators) differenzierbaren Funktionen. Definitionsbereich eines multiplikativen Operators ist der Gesamttraum. Der Wertevorrat des Nulloperators besteht aus einem einzigen Element, dem Nullelement.

⁸Eine solche Funktion wäre etwa y_2 , die ja die Randbedingungen erfüllt, also im betrachteten Raum liegt, sich aber nicht nach dem System $y_1, y_3, y_4, \dots$ entwickeln lässt.

Ein Operator $\mathbf{A}$ heißt *linearer Operator*, wenn für alle Elemente f und g des Definitionsbereichs und beliebige komplexe Zahlen α, β gilt:

$$1. \quad \mathbf{A}(f + g) = \mathbf{A}f + \mathbf{A}g, \quad (2.32)$$

$$2. \quad \mathbf{A}(\alpha f) = \alpha \mathbf{A}f. \quad (2.33)$$

(2.32) und (2.33) lassen sich zusammenfassen zu

$$\mathbf{A}(\alpha f + \beta g) = \alpha \mathbf{A}f + \beta \mathbf{A}g. \quad (2.34)$$

Differenzial- und Integraloperatoren sind linear, auch Multiplikationen mit Konstanten oder Funktionen.⁹ Etwa für den Operator $\mathbf{A} = d/dx$ bedeutet (2.34) die Gültigkeit von

$$\frac{d}{dx}(\alpha f + \beta g) = \alpha \frac{d}{dx}f + \beta \frac{d}{dx}g.$$

In der Quantentheorie hat man es praktisch ausschließlich mit linearen Operatoren zu tun. Wir betrachten im folgenden nur solche.

Wir formulieren die wichtigsten Rechenregeln für lineare Operatoren. Es sind dies die Multiplikation eines Operators $\mathbf{A}$ mit einer Konstanten c , die Summe und das Produkt zweier Operatoren $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$:

$$\begin{aligned} (c\mathbf{A})f &= \mathbf{A}(cf), \\ (\mathbf{A} + \mathbf{B})f &= \mathbf{A}f + \mathbf{B}f, \\ (\mathbf{AB})f &= \mathbf{A}(\mathbf{B}f). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Bei der Summenbildung in (2.35) kann die Reihenfolge der Summanden vertauscht werden, d.h., es gilt das Kommutativgesetz:

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})f = \mathbf{A}f + \mathbf{B}f = \mathbf{B}f + \mathbf{A}f = (\mathbf{B} + \mathbf{A})f.$$

Dagegen ist die Produktbildung *nicht* kommutativ, man hat streng darauf zu achten, dass *erst* der *rechte* Faktor des Produkts auf das rechts von ihm stehende Element angewandt wird und *danach* erst der *linke* Faktor auf das Ergebnis der Wirkung des rechten Faktors. Im allgemeinen gilt

$$(\mathbf{AB})f = \mathbf{A}(\mathbf{B}f) \neq \mathbf{B}(\mathbf{A}f) = (\mathbf{BA})f$$

oder

$$(\mathbf{AB})f - (\mathbf{BA})f = (\mathbf{AB} - \mathbf{BA})f \neq 0$$

(wobei 0 das Nullelement bezeichnet). Spielt das Element f , auf das die Operatoren wirken, keine explizite Rolle in der jeweiligen Formel, so kann man es weglassen und sich auf kurze *Operatorengleichungen* beschränken:¹⁰

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A}, \quad (2.36)$$

$$\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}, \quad (\mathbf{AB} - \mathbf{BA}) = [\mathbf{A}, \mathbf{B}] \neq 0. \quad (2.37)$$

⁹Ein Beispiel für einen nichtlinearen Operator ist der Wurzeloperator $\mathbf{A} = \sqrt{}$. Für ihn ist (2.34) nicht erfüllt: $\sqrt{(\alpha f + \beta g)} \neq \alpha \sqrt{f} + \beta \sqrt{g}$.

¹⁰Etwa (2.36) steht also für den Sachverhalt, daß $(\mathbf{A} + \mathbf{B})f = (\mathbf{B} + \mathbf{A})f$ gilt für alle f , die sowohl zum Definitionsbereich von $\mathbf{A}$ als auch von $\mathbf{B}$ gehören.

In (2.37) wurde für $\mathbf{AB} - \mathbf{BA}$ das Symbol $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]$ eingeführt. Der Operator

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA} \quad (2.38)$$

heißt *Kommutator* der Operatoren $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$. Der Kommutator (2.38) ist im allgemeinen nicht gleich dem Nulloperator $\mathbf{0}$. Man sagt, die Operatoren $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$ sind *vertauschbar* oder *kommutieren*, wenn $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{0}$ ist, sie sind *nicht vertauschbar* oder *kommutieren nicht*, wenn $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] \neq \mathbf{0}$ ist.

Die kommutativen Eigenschaften linearer Operatoren werden sofort plausibel, wenn man daran denkt, dass die zunächst abstrakt eingeführten Operatoren durch quadratische Matrizen dargestellt werden können. Aus der Matrizenrechnung weiß man, dass für solche Matrizen zwar die Addition, nicht aber die Multiplikation kommutativ ist.

2.1.7 Die Operatoren für die Observablen

In der Quantenmechanik wird jeder Observablen ein linearer Operator zugeordnet. Bei „klassischen“ Observablen (Energie, Drehimpuls usw.) geht man dabei wie folgt vor (vgl. Abschn. 1.3.1): Man drückt die Observablen als Funktionen von Ort und Impuls aus (was immer möglich ist) und ersetzt die Ortskomponenten durch die Komponenten des Ortsoperators und die Impulskomponenten durch die Komponenten des Impulsoperators. Man hat also nur die konkrete Gestalt der Orts- und Impulsoperatoren vorzugeben.

Für unsere Zwecke ist es üblich, den Ortskomponenten multiplikative Operatoren und den Impulskomponenten Differenzialoperatoren zuzuordnen, wie wir das bereits in (1.52) getan haben, also

$$x \rightarrow \mathbf{x} = x \quad \text{und} \quad p_x \rightarrow \mathbf{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad (2.39)$$

(analog für die anderen Komponenten). Daraus ergab sich die „übliche“ Form der Energie- und Drehimpulsoperatoren (s. Abschn. 1.3.1).

Wir zeigen, dass Orts- und Impulsoperatoren zur gleichen Komponente nicht kommutieren. Es gilt¹¹

$$\begin{aligned} \mathbf{x}\mathbf{p}_x f(x) &= x \frac{\hbar}{i} f'(x), \\ \mathbf{p}_x \mathbf{x} f(x) &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (x f(x)) = x \frac{\hbar}{i} f'(x) + \frac{\hbar}{i} f(x) \end{aligned}$$

(mit $f'(x) = \partial f(x)/\partial x$). Man hat also

$$[\mathbf{p}_x, \mathbf{x}] = \frac{\hbar}{i}. \quad (2.40)$$

Orts- und Impulsoperatoren zu unterschiedlichen Komponenten dagegen kommutieren, wie man leicht nachprüft. (2.40) ist nun aber nicht etwa „zufällige“ Folge der Wahl (2.39) für

¹¹Wir achten auf die Reihenfolge der Wirkung der Operatoren; bei der Wirkung von $\mathbf{p}_x$ auf $\mathbf{x} f(x)$ ist die Produktregel der Differenziation anzuwenden.



<http://www.springer.com/978-3-658-09409-6>

Quantentheorie der Moleküle

Eine Einführung

Reinhold, J.

2015, XII, 338 S. 119 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-09409-6