

KAPITEL III

Wellenmechanik

Dieses Kapitel befasst sich mit der quantenmechanischen Beschreibung der Zeit- und Raumentwicklung eines „Teilchens“ mit Masse m .

Dabei bezeichnet der letztere Begriff einen Körper, dessen innere Struktur während der Entwicklung nicht ändert. Somit soll es sich nicht unbedingt ein Elementarteilchen wie z.B. ein Elektron sein, sondern könnte ein Atom oder ein Molekül sein — bei mehr makroskopischen Körpern wird unwahrscheinlich, dass die innere Struktur konstant bleibt. Dazu werden die möglichen inneren Freiheitsgrade des Teilchens, wie z.B. dessen Spin, in diesem Kapitel nicht berücksichtigt

Schließlich kann das Teilchen elektrisch geladen sein und sich in einem elektrischen Feld befinden; es darf aber kein magnetisches Feld vorhanden sein.

III.1 Grundlagen der Wellenmechanik

III.1.1 Wellenfunktion in Ortsdarstellung

III.1.1 a Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Basierend auf einem Vorschlag von Louis de Broglie^(v) wird jedem Teilchen eine zugehörige *Materiewelle* zugeordnet. Konkret wird der (Bewegungs-)Zustand des Teilchens mathematisch durch eine komplexwertige Funktion

$$\psi(t, \vec{r}) \quad (\text{III.1a})$$

von der Zeit $t \in \mathbb{R}$ und dem Ortsvektor $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ beschrieben, dessen *Wellenfunktion* — oder genauer, aus Gründen die hiernach weiter erklärt werden, *Wellenfunktion in Ortsdarstellung*.

Wenn das Teilchen sich in einem konservativen Kraftfeld befindet, in dem seine potentielle Energie $V(t, \vec{r})$ ist, genügt es der *zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung* (oder *Wellengleichung*)

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r}) + V(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}), \quad (\text{III.1b})$$

wobei Δ den Laplace-Operator bezeichnet.

Bemerkungen:

- * $V(t, \vec{r})$ wird meistens *Potential* genannt.
- * Hiernach wird $V(t, \vec{r})$ immer reellwertig sein. Für manche physikalische Situationen werden aber Potentiale mit einem Imaginärteil benutzt.
- * Da die Schrödinger-Gleichung (III.1b) linear ist, wird jede lineare Superposition von Wellenfunktionen eines gegebenen Systems auch eine (mögliche) Wellenfunktion sein.

^(v)L. DE BROGLIE, 1892–1987

III.1.1 b Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion

Die physikalische Interpretation der Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ wird durch die *Bornsche*^(w) *Regel* gegeben:

$$\begin{aligned} &\text{Die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen zur Zeit } t \text{ im infinitesimalen Volumenelement} \\ &\text{d}^3\vec{r} \text{ um den Ort } \vec{r} \text{ zu finden, ist} \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

$$\varrho_\psi(t, \vec{r}) \text{ d}^3\vec{r} = |\psi(t, \vec{r})|^2 \text{ d}^3\vec{r}.$$

Anders gesagt ist $\varrho_\psi(t, \vec{r}) \equiv |\psi(t, \vec{r})|^2$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen zur Zeit t am Ort \vec{r} zu finden.

Bemerkung: Zwei Wellenfunktionen, die sich nur um einen konstanten Phasenfaktor unterscheiden — wie $\psi(t, \vec{r})$ und $e^{i\delta}\psi(t, \vec{r})$ mit $\delta \in \mathbb{R}$ —, beschreiben den gleichen physikalischen Zustand des Teilchens: beide erfüllen gleichzeitig die Schrödinger-Gleichung (III.1b) und führen zur gleichen Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(t, \vec{r})|^2$.

Aus der Bornschen Wahrscheinlichkeitsinterpretation folgt, dass das Betragsquadrat der Wellenfunktion die Gleichung

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(t, \vec{r})|^2 \text{ d}^3\vec{r} = 1 \quad (\text{III.3})$$

erfüllen sollte, entsprechend der Normierung einer Wahrscheinlichkeitsdichte. Somit muss die Funktion $\psi(t, \vec{r})$ für jeden $t \in \mathbb{R}$ *quadratintegrabel* bezüglich \vec{r} sein: $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Dazu soll die Norm $\|\psi\|_{L^2}$ laut Gl. (III.3) gleich 1 sein: wenn diese Norm endlich und ungleich Null ist, wird ψ als *normierbar* bezeichnet, denn sie kann einfach reskaliert werden, um die Normierungsbedingung zu erfüllen.

Dagegen können nicht-normierbare Funktionen wie $\psi(t, \vec{r}) = 0$ oder solche mit $\|\psi\|_{L^2} = \infty$ den physikalischen Zustand eines Teilchens nicht darstellen, auch wenn sie der Schrödinger-Gleichung genügen.

Bemerkungen:

* Wegen der Normierungsbedingung (III.3) muss eine „gültige“ Wellenfunktion schnell genug im Unendlichen abnehmen. Aus $\text{d}^3\vec{r} = r^2 \text{ dr d}^2\Omega$ mit $r \equiv |\vec{r}|$ und dem Raumwinkelelement $\text{d}^2\Omega$ folgt die notwendige Bedingung

$$\lim_{|\vec{r}| \rightarrow \infty} |\vec{r}|^3 |\psi(t, \vec{r})|^2 = 0. \quad (\text{III.4})$$

* Die Bornsche Regel (III.2) oder äquivalent die Normierungsbedingung (III.3) zeigen, dass die Wellenfunktion in Ortsdarstellung $\psi(t, \vec{r})$ die physikalische Dimension $[\psi] = \text{L}^{-3/2}$ hat.

* $|\psi(t, \vec{r})|^2$ wird auch (etwas ungenau) *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* genannt.

III.1.1 c Wahrscheinlichkeitsstromdichte

Mithilfe der Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ kann man neben der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\varrho_\psi(t, \vec{r}) \equiv |\psi(t, \vec{r})|^2 \quad (\text{III.5a})$$

kann man noch eine *Wahrscheinlichkeitsstromdichte*

$$\vec{j}_\psi(t, \vec{r}) \equiv \frac{\hbar}{m} \text{Im} \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) \right] \quad (\text{III.5b})$$

definieren, wobei Im den Imaginärteil bezeichnet.

^(w)M. BORN, 1882–1970

Dann genügen ϱ_ψ und \vec{j}_ψ einer *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial \varrho_\psi(t, \vec{r})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\psi(t, \vec{r}) = 0. \quad (\text{III.6})$$

Diese partielle Differentialgleichung drückt lokal die Erhaltung der gesamten Wahrscheinlichkeit, d.h. deren Normierung auf 1, aus.

Aus Gl. (III.6) folgt nämlich nach Integration über $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \frac{\partial \varrho_\psi(t, \vec{r})}{\partial t} d^3\vec{r} = - \int_{\mathbb{R}^3} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r}.$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung kann man Ableitung nach der Zeit und Integration über \vec{r} austauschen. Dann kann das Integral auf der rechten mit dem Gaußschen Integralsatz transformiert werden:

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \varrho_\psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} \right) = - \int_{\mathbb{R}^3} \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_\psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = - \int_{\partial\mathbb{R}^3} \vec{j}_\psi(t, \vec{r}) \cdot d^2\vec{S},$$

wobei $\partial\mathbb{R}^3$ etwas salopp den „Rand“ von \mathbb{R}^3 bezeichnet. Um die Normierbarkeit von $\psi(t, \vec{r})$ zu gewährleisten, soll die Wellenfunktion der Bedingung (III.4) genügen. Diese führt dazu, dass $\psi(t, \vec{r})^*$ und $\vec{\nabla}\psi(t, \vec{r})$ schnell genug im Limes $|\vec{r}| \rightarrow \infty$ abnehmen, damit das Oberflächenintegral von $\vec{j}(t, \vec{r})$ Null ist. Somit gilt

$$\frac{d}{dt} \left(\int_{\mathbb{R}^3} \varrho_\psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} \right) = 0,$$

d.h. das Integral von $\varrho_\psi(t, \vec{r})$ über \mathbb{R}^3 ist zeitunabhängig — laut Gl. (III.3) bleibt es immer gleich 1.

Herleitung der Gl. (III.6):

Die Produktregel ergibt zuerst

$$\frac{\partial |\psi(t, \vec{r})|^2}{\partial t} = \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial t} \psi(t, \vec{r}),$$

wobei die Zeitableitungen unter Nutzung der komplex konjugierten zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung⁽¹⁵⁾

$$-i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r})^* + V(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r})^*$$

und der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (III.1b) selber ersetzt werden können:

$$\begin{aligned} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial t} + \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial t} \psi(t, \vec{r}) &= \psi(t, \vec{r})^* \left[\frac{i\hbar}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r}) + \frac{1}{i\hbar} V(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r}) \right] \\ &\quad + \left[-\frac{i\hbar}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r})^* - \frac{1}{i\hbar} V(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r})^* \right] \psi(t, \vec{r}), \end{aligned}$$

d.h. nach Vereinfachung

$$\frac{\partial |\psi(t, \vec{r})|^2}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi(t, \vec{r})^* \Delta \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \Delta \psi(t, \vec{r})^* \right]. \quad (\text{III.7})$$

Dabei kann man erkennen, dass sich der Term zwischen eckigen Klammern in der Form

$$\psi(t, \vec{r})^* \Delta \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \Delta \psi(t, \vec{r})^* = \vec{\nabla} \cdot \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r})^* \right]$$

umschreiben lässt. Dabei ist der zweite Term in den eckigen Klammern komplex konjugiert zum ersten, so dass deren Differenz gleich zweimal dem mit i multiplizierten Imaginärteil des ersten ist:

$$\vec{\nabla} \cdot \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r})^* \right] = 2i \vec{\nabla} \cdot \left(\text{Im} \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) \right] \right).$$

⁽¹⁵⁾Hier spielt die Reellwertigkeit des Potentials eine wichtige Rolle!

Nach Einsetzen in Gl. (III.7) ergibt sich schließlich

$$\frac{\partial |\psi(t, \vec{r})|^2}{\partial t} = -\frac{\hbar}{m} \vec{\nabla} \cdot \left(\text{Im} \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) \right] \right), \quad (\text{III.8})$$

entsprechend der gesuchten Kontinuitätsgleichung (III.6). \square

III.1.2 Operatoren

Bei gegebener Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ kann man mithilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte $|\psi(t, \vec{r})|^2$ Erwartungswerte von Funktionen des Ortsvektors (§ III.1.2 a) oder des Gradienten nach diesem Ortsvektor (§ III.1.2 b) definieren.

III.1.2 a Ortsoperator

Wenn $|\psi(t, \vec{r})|^2$ eine (auf 1 normierte) Wahrscheinlichkeitsdichte auf dem Raum \mathbb{R}^3 der Ortsvektoren, lassen sich einfach Erwartungswerte für diese Dichte definieren.

Beispielsweise wird der Erwartungswert des Ortsvektors

$$\langle \vec{r} \rangle(t) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} \vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* \vec{r} \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{III.9})$$

die mittlere Position des Teilchens zur Zeit t sein, die sich prinzipiell aus Messungen an vielen gleich präparierten Kopien des Systems bestimmen lässt. Wenn man sich nur für die x -Komponente des Ortsvektors interessiert, ist deren Erwartungswert durch

$$\langle x \rangle(t) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} x |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* x \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{III.10})$$

gegeben.

Für eine allgemeine Funktion f des Ortsvektors, die vielleicht nur einige dessen Komponenten involvieren kann, lautet der Erwartungswert

$$\langle f(\vec{r}) \rangle(t) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}) |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* f(\vec{r}) \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{III.11})$$

Insbesondere kann man neben $\langle x \rangle$ auch den Erwartungswert $\langle x^2 \rangle$ definieren, und damit noch die Varianz von x

$$(\Delta x)^2 \equiv \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (\text{III.12})$$

Dann stellt $\Delta x \geq 0$ ein Maß für die Streuung der Werte von x um den Erwartungswert $\langle x \rangle$ dar.

Bemerkung: Auch wenn die Wellenfunktion ψ per Annahme normierbar ist, d.h. $|\psi|^2$ ist integrierbar, kann das Integral, das einen bestimmten Erwartungswert angibt, nicht definiert sein.

Die zweiten, etwa längeren Ausdrücke der jeweiligen Integranden in Gl. (III.9)–(III.11) wurden eingeführt, damit die Integranden eine ähnliche Form {Zustand – Funktion – Zustand} annehmen, wie die Erwartungswerte (II.8) von Observablen im Bra-Ket-Formalismus. Dementsprechend stellt das Produkt $f(\vec{r}) \psi(t, \vec{r})$ eigentlich die Wirkung des Operators $f(\hat{\vec{r}})$ auf die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ dar, was hiernach mit der Schreibweise

$$f(\hat{\vec{r}}) \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow f(\vec{r}) \psi(t, \vec{r}) \quad (\text{III.13})$$

bezeichnet wird. Diese Korrespondenz wird in Abschn. III.2 unten weiter diskutiert.

In Analogie zu den hier eingeführten Integralen werden im nächsten Paragraphen weitere Integrale definiert, die Ableitungen von $\psi(t, \vec{r})$ nach der Ortsvariablen beinhalten, und sich auch als Erwartungswerte interpretieren lassen.

III.1.2b Impulsoperator

Neben den Integralen des Typs (III.11) wollen wir jetzt auch Integrale der Form

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* f(\vec{\nabla}) \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r}$$

betrachten, wobei die Funktion f des Gradienten auf die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ operiert. Als erstes Beispiel untersuchen wir den Fall $f(\vec{\nabla}) = -i\hbar\vec{\nabla}$, d.h. das Integral

$$-i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{III.14})$$

Genauer werden wir unten anhand der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (III.1b) zeigen, dass dieses Integral die Gleichung

$$-i\hbar \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) d^3\vec{r} = m \frac{d}{dt} \int_{\mathbb{R}^3} \vec{r} |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = m \frac{d\langle \vec{r} \rangle(t)}{dt} \quad (\text{III.15})$$

erfüllt. Dies deutet darauf hin, das Integral (III.14) als Erwartungswert $\langle \hat{p} \rangle$ eines *Impulsoperators* \hat{p} zu interpretieren, wobei die Wirkung des letzteren auf eine Wellenfunktion durch

$$\hat{p} \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -i\hbar \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) \quad (\text{III.16})$$

gegeben ist.

Herleitung der Gl. (III.15):

Laut Gl. (III.7) und der darauffolgenden nicht-nummerierten Gleichung führt die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung zu

$$\frac{\partial |\psi(t, \vec{r})|^2}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \vec{\nabla} \cdot [\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r})^*]. \quad (\text{III.17})$$

Die Divergenz auf der rechten Seite kann als

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial z} \right] - \text{k.k.}$$

geschrieben werden, wobei k.k. für „komplex konjugiert“ steht. Alle Terme können gleich behandelt werden, so dass wir nur den ersten (und den dazu komplex konjugierten) betrachten:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right]. \quad (\text{III.18})$$

Multipliziert man diesen Term mit x und integriert man über x , so gibt eine partielle Integration

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] dx = \left[x \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx.$$

Dabei wird der integrierte Term wegen des notwendigen Verhaltens (III.4) der Wellenfunktion im Unendlichen Null sein, und es bleibt nur

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx \quad (\text{III.19})$$

übrig. Ähnlich gilt für den zu (III.18) komplex konjugierten Term

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r}) \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial x} \right] dx = - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r}) \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial x} dx.$$

Durch eine neue partielle Integration wird das Integral auf der rechten Seite weiter transformiert:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r}) \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial x} dx = \left[\psi(t, \vec{r}) \psi(t, \vec{r})^* \right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx$$

d.h.

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx \quad (\text{III.20})$$

Zusammen liefern Gl. (III.19) und (III.20)

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} - \frac{\partial \psi(t, \vec{r})^*}{\partial x} \psi(t, \vec{r}) \right] dx = -2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} dx. \quad (\text{III.21})$$

Beide Seiten dieser Gleichung können noch über y und z integriert werden.

Jetzt kann man auch den Term (III.18) mit y (or z) multiplizieren und über x integrieren:

$$\int_{-\infty}^{\infty} y \frac{\partial}{\partial x} \left[\psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right] dx = \left[y \psi(t, \vec{r})^* \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} \right]_{-\infty}^{\infty} = 0, \quad (\text{III.22})$$

wieder dank dem Verhalten von ψ im Unendlichen.

Multipliziert man nun Gl. (III.21) und (III.22) mit \vec{e}_x und die ähnlichen Ergebnisse mit den Ableitungen nach y und z mit jeweils \vec{e}_y und \vec{e}_z , so findet man

$$\int_{-\infty}^{\infty} \vec{r} \cdot \vec{\nabla} \cdot \left[\psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) - \psi(t, \vec{r}) \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r})^* \right] d^3 \vec{r} = -2 \int_{-\infty}^{\infty} \psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) d^3 \vec{r}.$$

Dabei kann die Divergenz im Integranden auf der linken Seite mithilfe der Gl. (III.17) umschreiben, was zu

$$\int \vec{r} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3 \vec{r} = -\frac{i\hbar}{m} \int \psi(t, \vec{r})^* \vec{\nabla} \psi(t, \vec{r}) d^3 \vec{r}$$

führt. Nach Austauschen der Zeitableitung und Integration über Ort ergibt sich unter Berücksichtigung der Definition (III.9) die versprochene Gl. (III.15). \square

Allgemeiner lautet die Wirkung einer (beinahe beliebigen⁽¹⁶⁾) Funktion f des Ortsoperators auf eine Wellenfunktion in Ortsdarstellung

$$f(\hat{p}) \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow f(-i\hbar \vec{\nabla}) \psi(t, \vec{r}), \quad (\text{III.23a})$$

entsprechend für den Erwartungswert zur Zeit t

$$\langle f(\hat{p}) \rangle(t) = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(t, \vec{r})^* f(-i\hbar \vec{\nabla}) \psi(t, \vec{r}) d^3 \vec{r}, \quad (\text{III.23b})$$

ähnlich der Gl. (III.11). Zum Beispiel gilt die Ortsdarstellung

$$\hat{p}^2 \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -\hbar^2 \Delta \psi(t, \vec{r}), \quad (\text{III.24})$$

wobei man erkennt, dass der Term mit dem Laplace-Operator in der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (III.1b) die Wirkung auf $\psi(t, \vec{r})$ von $\hat{p}^2/2m$ darstellt.

III.1.2c Fundamentaler Kommutator

Die Ortsdarstellungen (III.13) mit $f(\hat{r}) = \hat{x}$ und (III.23a) mit $f(\hat{p}) = \hat{p}_x$ lauten

$$\hat{x} \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow x \psi(t, \vec{r}) \quad \text{und} \quad \hat{p}_x \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x}.$$

Ausgehend davon folgert man

$$\hat{x} \hat{p}_x \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -i\hbar x \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x}$$

und

$$\hat{p}_x \hat{x} \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} [x \psi(t, \vec{r})] = -i\hbar x \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial x} - i\hbar \psi(t, \vec{r}),$$

⁽¹⁶⁾ f sollte sich als Reihe von sukzessiven Potenzen deren Argument entwickeln lassen, um dem Ausdruck $f(-i\hbar \vec{\nabla})$ Sinn zu geben. Beispielsweise kann f ein Polynom oder die Exponentialfunktion sein.

und daher für den Kommutator von \hat{x} mit \hat{p}_x

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] \psi(t, \vec{r}) \rightsquigarrow i\hbar \psi(t, \vec{r}). \quad (\text{III.25})$$

Diese Ortsdarstellung deutet darauf hin, dass die allgemeine Vertauschungsrelation der beiden Observablen durch den *fundamentalen Kommutator*

$$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \hat{1}_{\mathcal{H}}. \quad (\text{III.26})$$

gegeben ist. Ähnliche Beziehungen gelten für die Komponenten von $\hat{\vec{r}}$ und $\hat{\vec{p}}$ entlang der y - und z -Richtungen, und man prüft einfach die allgemeinere Relation

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij} \hat{1}_{\mathcal{H}} \quad \text{für } i, j = 1, 2, 3. \quad (\text{III.27})$$

Bemerkungen:

* Der Kommutator (III.26) wurde hier heuristisch gefunden. Stattdessen konnte man ihn postulieren, und dann untersuchen, wie die Ortsdarstellung des darin auftretenden Operator \hat{p}_x aussieht. Auf diese Weise werden wir in Abschn. ?? den Generator von Raumverschiebungen in x -Richtung einführen und finden, dass er genau der Vertauschungsrelation (III.26) genügt.

* Weitere Folgerungen des fundamentalen Kommutators werden im § III.2.4 a unten diskutiert.

III.1.3 Stationäre Schrödinger-Gleichung

Wenn das Potential V nicht von der Zeit abhängt, was hiernach immer der Fall sein wird, lohnt es sich, die sog. *stationäre Schrödinger-Gleichung*

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_E(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r}) \quad (\text{III.28})$$

ins Betracht zu ziehen und deren Lösungen — d.h. Paare aus einer reellen⁽¹⁷⁾ Zahl E und einer Funktion ψ_E , die Gl. (III.28) erfüllen — zu bestimmen.

Dann ist nämlich

$$\psi(t, \vec{r}) = \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{III.29})$$

eine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für das Potential $V(\vec{r})$.

Die Zeitableitung der Wellenfunktion (III.29) lautet nämlich

$$\frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \psi(t, \vec{r}),$$

so dass die Multiplikation der Gl. (III.28) durch den Faktor $e^{-iEt/\hbar}$ genau die Schrödinger-Gleichung (III.1b) ergibt. \square

Laut den Gl. (III.13) mit $f(\vec{r}) = V(\vec{r})$ und (III.24) ist der Term auf der linken Seite der Gl. (III.28) die Ortsdarstellung von $\hat{H} \psi_E(r)$ mit dem Hamilton-Operator $\hat{H} = \hat{\vec{p}}^2/2m + V(\vec{r})$. Daher stellt die stationäre Schrödinger-Gleichung (III.28) das Eigenwertproblem für den Hamilton-Operator dar, wie in § II.4.2 d schon diskutiert wurde. Daraus folgt eine Orthogonalitätsrelation für die *Energieeigenfunktionen* $\{\psi_E\}$, die im Abschn. III.2.5 unten gegeben wird.

Wiederum bilden die möglichen Werte von E das *Energiespektrum* des Problems unter Betrachtung. Dabei können verschiedene Situationen auftreten, die wir jetzt detaillierter diskutieren.

⁽¹⁷⁾Wenn das Potential $V(\vec{r})$ reellwertig ist.

Energiespektrum

Um für die Physik akzeptabel zu sein, müssen die Eigenfunktionen der stationären Schrödinger-Gleichung (III.28) gewisse Bedingungen erfüllen, z.B. im Limes $|\vec{r}| \rightarrow \infty$. Wie wir in späteren Kapiteln an Beispielen sehen werden, führt das zu Einschränkungen der möglichen Werte von E .

Allgemein teilt sich das Energiespektrum, d.h. die Menge der Energieeigenwerte $\{E\}$, in zwei verschiedene Untermengen, und zwar in einen diskreten und einen kontinuierlichen Anteil, wobei die zugehörigen Eigenfunktionen unterschiedliche Eigenschaften haben.

- Der diskrete Anteil des Spektrums besteht aus endlich oder abzählbar vielen Energieeigenwerten $\{E_n\}$. Die zugehörigen Eigenfunktionen ψ_{E_n} sind quadratintegabel, d.h. normierbar. Daher nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $|\psi_{E_n}(\vec{r})|^2$ signifikante Werte nur in abgegrenzten Bereichen von \mathbb{R}^3 an, so dass die Wellenfunktion einen räumlich lokalisierten Zustand darstellt. Deshalb werden die diskreten Eigenzustände als *gebundene Zustände* oder *Bindungszustände* bezeichnet.
- Daneben kann das Energiespektrum ganze Intervalle von \mathbb{R} enthalten, entsprechend dessen kontinuierlichen Anteil — der nicht unbedingt zusammenhängen ist, vgl. die Bandstruktur in Abschn. IV.3. Die Eigenfunktionen ψ_E mit einer Energie E in diesem kontinuierlichen Anteil des Spektrums sind im Allgemeinen nicht normierbar, $\|\psi_E\|_{L^2} = \infty$, und die zugehörige Wahrscheinlichkeitsstromdichte \vec{j}_ψ verschwindet nicht im Unendlichen: solche Eigenfunktionen beschreiben Teilchen, die auf das Potential einfallen oder weg davon auslaufen, und werden daher *Streuzustände* genannt.

Um diese Zustände mathematisch präziser zu beschreiben, sollte man zuerst mit einem endlichen Raumvolumen \mathcal{V} arbeiten und die stationäre Schrödinger-Gleichung in \mathcal{V} (mit gewissen Randbedingungen) zu lösen. Dann findet man nur „diskrete Energieeigenwerte“, mit normierbaren Eigenfunktionen. Wenn man das Volumen \mathcal{V} wachsen lässt, kommen einige dieser Eigenwerte immer näher aneinander: der Abstand zwischen einem Eigenwert und dem nächsten verschwindet im Limes $\mathcal{V} \rightarrow \mathbb{R}^3$, d.h. die Eigenwerte bilden ein Kontinuum, und gleichzeitig divergiert die L^2 -Norm der zugehörigen Eigenfunktionen.

Bemerkung: Einige Potentiale führen zu einem rein diskreten Energiespektrum — z.B. das unendliche Kastenpotential (Abschn. IV.2, ??) oder der harmonische Oszillator (Abschn. IV.4, ??) —, andere zu einem teils diskreten und teils kontinuierlichen Spektrum, wie das endliche Kastenpotential (Abschn. IV.1, ??) oder das (anziehende) Coulomb-Potential (Abschn. ??). Schließlich ist ein rein kontinuierliches Energiespektrum auch möglich, z.B. für freie Teilchen (Abschn. III.3) oder im Fall eines abstoßenden Potentials.

III.2 Zusammenhang mit dem allgemeinen Formalismus

In diesem Abschnitt wird argumentiert, dass die im Abschn. (III.1) eingeführte Wellenmechanik ein Sonderfall des Formalismus des Kap. II ist. Insbesondere soll die Bedeutung der mit \rightsquigarrow bezeichneten Korrespondenz klarer werden.

Somit ist das Ziel dieses Abschnitts, die Bewegung eines Teilchens anhand des Hilbert-Raum-Formalismus zu beschreiben. Da die Position im dreidimensionalen Raum \mathcal{E}_3 nach Einführung eines euklidischen Koordinatensystems einen beliebigen Wert $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ annehmen kann, sollte der Hilbert-Raum \mathcal{H} der Zustände des Teilchens unendlichdimensional sein.

III.2.1 Ortsoperator

Da die Position \vec{r} des Teilchens prinzipiell messbar ist, soll auf dem Hilbert-Raum \mathcal{H} dessen Zustände eine zugehörige Observable vorhanden sein, und zwar der *Ortsoperator* \hat{r} . Wiederum werden mit den kartesischen Komponenten (x, y, z) Observablen $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ assoziiert.

Seien $\{|\vec{r}'\rangle\}$ die Eigenvektoren von \hat{r} , definiert durch die Eigenwertgleichung

$$\hat{r}|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'|\vec{r}'\rangle \quad \text{für } \vec{r}' \in \mathbb{R}^3. \quad (\text{III.30})$$

Da \vec{r}' Werte in einer kontinuierlichen Menge annimmt, existieren überabzählbar viele Eigenvektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$.

Um weiterzugehen, muss man annehmen, dass die Eigenvektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$ eine vollständige Familie bilden, so dass jeder Zustandsvektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ als Linearkombination der $\{|\vec{r}'\rangle\}$ geschrieben werden kann. Das heißt, dass die Vollständigkeitsrelation

$$\hat{1}_{\mathcal{H}} = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| d^3\vec{r}' \quad (\text{III.31})$$

gelten soll, wobei die diskrete Summe der Gl. (I.59) durch ein Integral ersetzt wird.

Aus dieser Vollständigkeitsrelation folgt, dass die physikalische Dimension eines Eigenkets des Ortsoperators $[|\vec{r}'\rangle] = \text{L}^{-3/2}$ ist, damit der Identitätsoperator dimensionslos ist.

Demzufolge darf die gewünschte Orthogonalität zweier Eigenkets $|\vec{r}'\rangle, |\vec{r}''\rangle$ des Ortsoperators nicht der Form $\langle \vec{r}'' | \vec{r}' \rangle = \delta_{\vec{r}'', \vec{r}'}$ sein: die linke Seite dieser zwar plausiblen „Gleichung“ hat die physikalische Dimension L^{-3} , während die rechte Seite eine dimensionslose Zahl ist. Hier lautet die Orthogonalitätsbedingung

$$\langle \vec{r}'' | \vec{r}' \rangle = \delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}') \quad \text{für } \vec{r}', \vec{r}'' \in \mathbb{R}^3 \quad (\text{III.32})$$

mit der dreidimensionalen Dirac-Distribution $\delta^{(3)}$. Man prüft sofort, dass diese Beziehung vereinbar mit der Vollständigkeitsrelation (III.31) ist, wenn man die letztere auf $\langle \vec{r}'' |$ anwendet.

Die Relation (III.32) zeigt auch, dass der Eigenvektor $|\vec{r}'\rangle$ nicht auf 1 normierbar ist. Daher sind die $\{|\vec{r}'\rangle\}$ streng genommen nicht Vektoren von \mathcal{H} , sondern von einer Erweiterung davon. Dies bedeutet, dass jeder Vektor $|\vec{r}'\rangle$ *keinen* physikalisch realisierbaren Zustand beschreibt.

Aus diesem Grund werden die Vektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$ — und ähnliche Vektoren, wie die im § III.3.1 b diskutierten Eigenvektoren des Impulsoperators — manchmal *uneigentliche Zustandsvektoren* genannt.⁽¹⁸⁾

III.2.2 Wellenfunktion in Ortsdarstellung

Unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation (III.31) lässt sich ein beliebiger Zustandsvektor $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ in der Form

$$|\psi\rangle = \left(\int_{\mathbb{R}^3} |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}'| d^3\vec{r}' \right) |\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{r}'\rangle \langle \vec{r}' | \psi \rangle d^3\vec{r}'$$

schreiben. In Analogie mit dem Postulat (II.9) sollte dann $|\langle \vec{r}' | \psi \rangle|^2 d^3\vec{r}'$ die Wahrscheinlichkeit sein, in einer Messung der Position am Zustand $|\psi\rangle$ einen Wert im Volumenelement $d^3\vec{r}'$ um den Punkt \vec{r}' zu finden. Definiert man die *Wellenfunktion in Ortsdarstellung* als

$$\psi(\vec{r}') \equiv \langle \vec{r}' | \psi \rangle \quad (\text{III.33a})$$

so lautet diese Zerlegung noch

$$|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi(\vec{r}') |\vec{r}'\rangle d^3\vec{r}' \quad (\text{III.33b})$$

⁽¹⁸⁾Vgl. z.B. Pade, *Quantenmechanik zu Fuß*, Band 1 [5] Kap. 12.1.

und die probabilistische Interpretation (III.2) des Betragsquadrats der Wellenfunktion folgt natürlich aus den Grundpostulaten — die aber noch etwa verallgemeinert werden, um Observablen mit einem kontinuierlichen Spektrum zu berücksichtigen.

Bemerkung: Damit die Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion in Ortsdarstellung gilt, soll $|\psi(\vec{r}')|^2$ integrierbar sein. Daher ist eine Linearkombination (III.33b) der Eigenvektoren $\{|\vec{r}'\rangle\}$ nur dann ein physikalisch akzeptablen Zustandsvektor, wenn die „Koeffizienten“ $\psi(\vec{r}')$ der Bedingung $\psi \in L^2(\mathbb{R}^3)$ genügen. Dazu darf ψ nicht identisch Null sein.

Insbesondere definiert die Wahl $\psi(\vec{r}') = \delta^{(3)}(\vec{r}' - \vec{r}_0)$ mit $\vec{r}_0 \in \mathbb{R}^3$, die zu $|\psi\rangle = |\vec{r}_0\rangle$ führt, keinen gültigen Zustandsvektor, wie schon oben angemerkt wurde, denn $\delta^{(3)} \notin L^2(\mathbb{R}^3)$.

III.2.3 Skalarprodukt und Matrixelemente

Seien $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$ zwei Zustandsvektoren des Hilbert-Raums \mathcal{H} . Unter Nutzung der Vollständigkeitsrelation (III.31) lautet deren Skalarprodukt

$$\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \langle\psi_2|\int_{\mathbb{R}^3}|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|d^3\vec{r}'|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\langle\psi_2|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\psi_1\rangle d^3\vec{r}'.$$

Indem das Matrixelement $\langle\psi_2|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\psi_1\rangle$ nun als Produkt zweier Skalarprodukte interpretiert wird, die sich laut der Definition (III.33a) durch jeweilige Wellenfunktionen in Ortsdarstellung ausdrücken lassen, gilt

$$\langle\psi_2|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\psi_2(\vec{r}')^*\psi_1(\vec{r}')d^3\vec{r}'. \quad (\text{III.34})$$

Dieses Integral wird *Überlappungsintegral* genannt.

Bemerkung: Dass das Integral auf der rechten Seite von Gl. (III.34) ein hermitesches Skalarprodukt auf dem Hilbert-Raum $L^2(\mathbb{R}^3)$ der quadratintegrierbaren Funktionen auf \mathbb{R}^3 definiert, ist sofort bewiesen.

Sei nun \hat{A} ein Operator auf \mathcal{H} . Um dessen Matrixelement $\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle$ zu bestimmen, kann man die Vollständigkeitsrelation (III.31) zweimal benutzen:

$$\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\langle\psi_2|\vec{r}''\rangle\langle\vec{r}''|\hat{A}|\vec{r}'\rangle\langle\vec{r}'|\psi_1\rangle d^3\vec{r}'' d^3\vec{r}'.$$

Unter Einführung der Wellenfunktionen in Ortsdarstellung (III.33b) lautet dies noch

$$\langle\psi_2|\hat{A}|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\psi_2(\vec{r}'')^*\langle\vec{r}''|\hat{A}|\vec{r}'\rangle\psi_1(\vec{r}')d^3\vec{r}'' d^3\vec{r}'. \quad (\text{III.35})$$

Insbesondere gilt im Fall $\hat{A} = \hat{r}$ dank der Eigenwertgleichung (III.30) $\hat{r}|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'|\vec{r}'\rangle$ und daher

$$\langle\vec{r}''|\hat{r}|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'\langle\vec{r}''|\vec{r}'\rangle = \vec{r}'\delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}'), \quad (\text{III.36})$$

wobei die zweite Gleichung aus der Orthogonalitätsbedingung (III.32) folgt. Daher lautet Gl. (III.35)

$$\langle\psi_2|\hat{r}|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\psi_2(\vec{r}'')^*\psi_1(\vec{r}')\vec{r}'\delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}')d^3\vec{r}'' d^3\vec{r}'.$$

d.h. nach Integration über \vec{r}''

$$\langle\psi_2|\hat{r}|\psi_1\rangle = \int_{\mathbb{R}^3}\vec{r}'\psi_2(\vec{r}')^*\psi_1(\vec{r}')d^3\vec{r}'. \quad (\text{III.37})$$

Im Fall $|\psi_2\rangle = |\psi_1\rangle = |\psi\rangle$ findet man für den Erwartungswert des Ortsoperators im Zustand $|\psi\rangle$ genau den Ausdruck (III.9), der im Rahmen der Wellenmechanik gefunden wurde.

Allgemeiner gilt für den Operator $\hat{A} = f(\hat{\vec{r}})$ mit einer Funktion f

$$\langle \vec{r}'' | f(\hat{\vec{r}}) | \vec{r}' \rangle = f(\vec{r}') \delta^{(3)}(\vec{r}'' - \vec{r}') \quad (\text{III.38})$$

bzw.

$$\langle \psi_2 | f(\hat{\vec{r}}) | \psi_1 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}') \psi_2(\vec{r}')^* \psi_1(\vec{r}') d^3\vec{r}', \quad (\text{III.39})$$

was die Gl. (III.11) verallgemeinert.