

4. Quantenmechanische Erwartungswerte

Nach der statistischen Interpretation der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsamplitude ist $w(x, t) = |\psi(x, t)|^2$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eines Teilchens bei eindimensionaler Bewegung in x-Richtung. Demnach ist

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, x \cdot |\psi(x, t)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^*(x, t) \cdot x \cdot \psi(x, t).$$

die mittlere Koordinate eines Teilchens mit der Wellenfunktion $\psi(x, t)$.

Die Notation $\langle \dots \rangle$ steht für den quantenmechanischen Erwartungswert im "Zustand" $\psi(x, t)$.

Der quantenmechanische Erwartungswert einer von x abhängigen Größe $f(x)$ im Zustand $\psi(x, t)$ ist analog

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^*(x) \cdot f(x) \cdot \psi(x).$$

1. Frage: Wie berechnet sich der mittlere Impuls des Teilchens?

Dazu benötigen wir offensichtlich die Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{w}(p, t)$ dafür, dass der Impuls p zum Zeitpunkt $t \in (t, t + dt)$ den Wert $p \in (p, p + dp)$ annimmt.

Zur Bestimmung von $\tilde{w}(p, t)$ betrachten wir die Fourier-Transformierte $\phi(p, t)$ der Wellenfunktion $\psi(x, t)$ (vgl. Fourier-Transformation/-Integral auf dem ersten Übungsblatt; $k = p/\hbar$)

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \, \phi(p, t) e^{i\frac{p}{\hbar}x} \quad \text{bzw.} \quad \phi(p, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi(x, t) e^{-i\frac{p}{\hbar}x}. \quad (4.1a/b)$$

Es gilt

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dp \, |\phi(p, t)|^2 &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \, \phi^* \phi = \int_{-\infty}^{\infty} dp \, \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^* e^{i\frac{p}{\hbar}x}}_{\phi^*(p,t)} \cdot \underbrace{\phi}_{\psi(x,t)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^* \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \, \phi e^{i\frac{p}{\hbar}x} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \, \psi^* \psi = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, |\psi(x, t)|^2 = 1. \end{aligned}$$

Die Relation $\int_{-\infty}^{\infty} dp |\phi(p, t)|^2 = 1$ (das Parseval'sche Theorem der Fourier-Transformation) legt nahe, $|\phi(p, t)|^2$ als die gesuchte aufzufassen. Für den quantenmechanischen Erwartungswert des Impulses im Zustand $\phi(p, t)$ ergibt sich also

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp p |\phi(p, t)|^2 .$$

2. Frage: Kann man den quantenmechanischen Erwartungswert $\langle p \rangle$ auch durch die "ursprüngliche" Wellenfunktion $\psi(x, t)$ ausdrücken ?

Wir haben (t-Abhängigkeit unterdrückt)

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dp p |\phi(p, t)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) p \phi^*(p) = \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) p \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) e^{\frac{i}{\hbar} px}}_{\phi^*(p)} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp p \phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} px} = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} px}}_{\psi(x), (4.1a)} , \end{aligned}$$

wobei wir die Reihenfolge der Integration über x und p vertauscht und das Integral über p durch Ableitung nach x auf $\psi(x)$ zurückgeführt haben. Infolgedessen gilt

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{p} \psi(x) \quad \text{mit} \quad \hat{p} := -i\hbar \frac{d}{dx} .$$

Analog finden wir

$$\langle p^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp p^n |\phi(p, t)|^2 = \dots = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) \hat{p}^n \psi(x) \quad \text{und}$$

$$\langle f(p) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dp g(p) |\phi(p, t)|^2 = \dots = \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi^*(x) g(\hat{p}) \psi(x) ,$$

wenn wir voraussetzen, dass die Funktion $g(p)$ in eine Taylor-Reihe entwickelbar ist.

Beachte: 1) $\psi(x, t)$ und $\phi(p, t)$ enthalten die gleichen (vollständigen) Informationen über den Zustand des Teilchens (des betrachteten quantenmechanischen Systems); sie können als

unterschiedliche Darstellungen der Wellenfunktionen/Wahrscheinlichkeitsamplituden aufgefasst werden.

2) I.a. $\langle f(x) \rangle \neq f(\langle x \rangle)$ und $\langle f(p) \rangle \neq f(\langle p \rangle)$.

Im dreidimensionalen Fall wird aus $x \rightarrow \underline{r}$, aus $p \rightarrow \underline{p}$, aus $dx \rightarrow d^3r$ und aus $dp \rightarrow d^3p$. Die analoge Rechnung führt auf

$$\langle \underline{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\underline{x} \psi^*(\underline{x}) \hat{\underline{p}} \psi(\underline{x}) \quad \text{mit} \quad \hat{\underline{p}} := -i\hbar \underline{\nabla} = \frac{\hbar}{i} \underline{\nabla}. \quad (4.2)$$

Wir nennen den Operator $\hat{\underline{p}}$ den **Impulsoperator** des Teilchens.

Verallgemeinerung: Den quantenmechanischen Erwartungswert einer klassischen Phasenraumvariablen/Observablen $Q(\underline{p}, \underline{r}, t)$ schreiben wir in der Form

$$\langle Q \rangle = \int d^3r \psi^*(\underline{r}, t) \hat{Q} \psi(\underline{r}, t) \quad \text{wobei} \quad \hat{Q} = Q(\underline{r}, -i\hbar \underline{\nabla}, t) . \quad (4.3)$$

Dieser Erwartungswert bezieht sich stets auf einen bestimmten Zustand des betrachteten quantenmechanischen Systems beschrieben durch die Wellenfunktion $\psi(\underline{r}, t)$. \hat{Q} ist der Operator, der der Observablen $Q(\underline{p}, \underline{r}, t)$ in der Quantenmechanik zugeordnet wird (\rightarrow s.u.).

□ Beispiele:

A) Wellenfunktion $\psi(\underline{r}, t)$, Wahrscheinlichkeitsdichte $\psi(\underline{r}, t) \cdot \psi^*(\underline{r}, t) d^3r$, "Ortsdarstellung"

Observable \rightarrow Operator

Ort \underline{r} \rightarrow $\hat{\underline{r}} = \underline{r}$

Impuls \underline{p} \rightarrow $\hat{\underline{p}} = -i\hbar \underline{\nabla}$

potenzielle Energie $U(\underline{r})$ \rightarrow $U(\underline{r})$

Energie $H(\underline{p}, \underline{r}, t)$ \rightarrow \hat{H} Hamilton-Operator

Teilchen im Kraftfeld $U(\underline{r})$ \rightarrow $\hat{H} = -\frac{(-i\hbar \underline{\nabla})^2}{2m} + U(\underline{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\underline{r}, t)$

$$Q(\underline{p}, \underline{r}, t) \quad \rightarrow \quad \hat{Q} = Q(-i\hbar \underline{\nabla}, \underline{r}, t) \text{ (Symmetrisierungsregel berücksichtigen)}$$

$$\text{Drehimpuls } \underline{L}(\underline{p}, \underline{r}) = \underline{r} \times \underline{p} \quad \rightarrow \quad \hat{L} = \frac{1}{2}(\hat{\underline{r}} \times \hat{\underline{p}} + \hat{\underline{p}} \times \hat{\underline{r}}) = -\frac{i\hbar}{2}(\underline{r} \times \underline{\nabla} + \underline{\nabla} \times \underline{r})$$

B) Wellenfunktion $\phi(\underline{p}, t)$, Wahrscheinlichkeitsdichte $\phi(\underline{p}, t) \cdot \phi^*(\underline{p}, t) \cdot d^3p$, "Impulsdarstellung"

Observable \rightarrow Operator

$$\text{Ort } \underline{r} \quad \rightarrow \quad \hat{\underline{r}} = i\hbar \underline{\nabla}_p = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z} \right)^T$$

$$\text{Impuls } \underline{p} \quad \rightarrow \quad \hat{\underline{p}} = \underline{p}$$

$$Q(\underline{p}, \underline{r}, t) \quad \rightarrow \quad \hat{Q} = Q(\underline{p}, i\hbar \underline{\nabla}_p, t)$$

\rightarrow selbständig durchdenken und analog zur Vorgehensweise oben herleiten

Die stationäre Schrödinger-Gleichung für die Bewegung eines Teilchens im Kraftfeld $U(\underline{r}, t)$ lautet unter Verwendung des Hamilton-Operators \hat{H} in kompakter Schreibweise

$$\hat{H}\psi(\underline{r}) = E\psi(\underline{r}) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\underline{r}, t).$$

Mathematisch gesehen ist das die Eigenwertgleichung für den Hamilton-Operator \hat{H} . Die Wellenfunktionen $\psi(\underline{r})$ sind also die Eigenfunktionen des Hamilton-Operators und die Energieniveaus E die dazugehörigen Eigenwerte.

Vermutung: In der Quantenmechanik werden wir der klassischen Observablen $Q(\underline{p}, \underline{r}, t)$ den Operator $\hat{Q} = Q(-i\hbar \underline{\nabla}, \underline{r}, t)$ zuordnen. Wir werden sehen, dass die Eigenwerte q_n die möglichen Messwerte der Observablen Q in einem durch ψ_n beschriebenen Zustand entsprechend $\hat{Q}\psi_n = q_n\psi_n$ sind.

- Impuls: $\hat{\underline{p}} = -i\hbar \underline{\nabla}$, $\hat{\underline{p}}\psi(\underline{r}) = \hbar \underline{k}\psi(\underline{r})$ mit Eigenfunktionen $\psi(\underline{r}) \sim e^{i\underline{k}\underline{r}}$ und Eigenwerten $\underline{p} = \hbar \underline{k}$, freies Teilchen
- Energie: $\hat{H}\psi(\underline{r}) = E\psi(\underline{r})$, s.o.
- analog $\hat{L}, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{T}$ usw.

- **Einschub: Korrespondenz zwischen klassischer Mechanik und Schrödinger'scher Wellenmechanik im Lichte der Hamilton-Jacobi-Theorie**

Bevor wir uns in Kapitel 5 der axiomatischen Formulierung der Quantenmechanik im Hilbert-Raum zuwenden, diskutieren wir zum Abschluss eine Möglichkeit, die klassische Mechanik als Grenzfall der in den ersten vier Kapiteln behandelten Wellenmechanik nach Erwin Schrödinger, Nils Bohr und Max Born aufzufassen.

Dazu betrachten wir wieder die Bewegung eines Teilchens in einem Potentialfeld $U(\underline{r}, t)$, die vollständig durch die Hamilton-Funktion $H = \underline{p}^2 / 2m + U(\underline{r}, t)$ gegeben ist. In der klassischen Mechanik kann die Bahnkurve des Teilchens aus der Hamilton-Jacobi-Gleichung

$$-\frac{\partial S}{\partial t} = H(\underline{r}, \underline{\nabla} S, t) = \frac{1}{2m} (\underline{\nabla} S)^2 + U(\underline{r}, t)$$

ermittelt werden (vgl. Skript Mechanik).

In der Quantenmechanik ist die Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\underline{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\underline{r}, t), \quad \hat{H} = H(\hat{\underline{r}}, \hat{\underline{p}}, t) \stackrel{\substack{\hat{\underline{r}} = \underline{r}, \hat{\underline{p}} = -i\hbar \underline{\nabla} \\ \text{Bohr'sches Kor-} \\ \text{respondenzprinzip}}}{=} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\underline{r}, t) \quad (\text{H1})$$

für die Wellenfunktion $\Psi(\underline{r}, t)$ mit dem Hamilton-Operator \hat{H} zu lösen.

Wir verwenden den Lösungsansatz:

$$\psi(\underline{r}, t) = e^{\frac{i}{\hbar} S(\underline{r}, t)} \quad \text{mit} \quad S(\underline{r}, t) = S_0(\underline{r}, t) + i\hbar S_1(\underline{r}, t) + (i\hbar)^2 S_2(\underline{r}, t) + \dots$$

Beschränken wir uns auf den ersten und zweiten Term in der Reihenentwicklung von $S(\underline{r}, t)$ nach Potenzen von $i\hbar$ beschränken, dann ist

$$\Psi(\underline{r}, t) \cong e^{\frac{i}{\hbar}(S_0 + i\hbar S_1)} = e^{\frac{i}{\hbar}S_0 - S_1} =: a(\underline{r}, t) e^{\frac{i}{\hbar}S_0(\underline{r}, t)} \quad \text{vgl. L}^2, \text{ Bd. III, §18}$$

(H2)

In dieser Näherung sind $S_0(\underline{r}, t)$ die Phase und $a(\underline{r}, t) = \exp(-S_1)$ die Amplitude der Wellenfunktion.

(H2) eingesetzt in die Schrödinger-Gleichung (H1) ergibt unter Verwendung von

$$\begin{aligned} \underline{\nabla} \Psi &\cong e^{\frac{i}{\hbar}S_0} \left(\underline{\nabla} a + \frac{i}{\hbar} a \underline{\nabla} S_0 \right) \\ \underline{\nabla}^2 \Psi &\cong e^{\frac{i}{\hbar}S_0} \left[\underline{\nabla}^2 a + \frac{2i}{\hbar} \underline{\nabla} a \cdot \underline{\nabla} S_0 - \frac{1}{\hbar^2} a (\underline{\nabla} S_0)^2 + \frac{2i}{\hbar} a \underline{\nabla}^2 S_0 \right] \\ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &\cong e^{\frac{i}{\hbar}S_0} \left(i\hbar \frac{\partial a}{\partial t} - a \frac{\partial S_0}{\partial t} \right) \end{aligned}$$

die Relation

$$a \frac{\partial S_0}{\partial t} - i\hbar \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{a}{2m} (\underline{\nabla} S_0)^2 - \frac{i\hbar}{2m} a \underline{\nabla}^2 S_0 - \frac{i\hbar}{m} \underline{\nabla} a \cdot \underline{\nabla} S_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \underline{\nabla}^2 a + Ua = 0. \quad \text{(H3)}$$

Die Terme der Ordnung \hbar^0 in (H3) führen auf (für $a \neq 0$)

$$\frac{\partial S_0}{\partial t} + \frac{1}{2m} (\underline{\nabla} S_0)^2 + U = 0,$$

d.h., die Phase der Wellenfunktion S_0 genügt der Hamilton-Jacobi-Gleichung: Im Sinne eines formalen "Grenzübergangs" $\text{QM} \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \text{KM}$ ist die Hamilton-Jacobi-Gleichung der klassische Grenzfall der Schrödinger-Gleichung.

Die Terme der nächst höheren Ordnung \hbar^1 in (H3) ergeben $\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{1}{2m} a \underline{\nabla}^2 S_0 + \frac{1}{m} \underline{\nabla} a \cdot \underline{\nabla} S_0 = 0$.

Nach Multiplikation mit $2a$ folgt daraus die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} a^2 + \text{div} \left(a^2 \frac{\underline{\nabla} S_0}{m} \right) = 0. \quad \text{(H4)}$$

Zur Interpretation von (H3) ist es hilfreich, in der betrachteten Näherung (H2) die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(\underline{r}, t)|^2$ auszurechnen:

$$|\Psi|^2 = \Psi \Psi^* = e^{\frac{i}{\hbar}S_0 - S_1} e^{-\frac{i}{\hbar}S_0 - S_1} = e^{-2S_1} = a^2.$$

Also handelt es sich bei (H3) um die Kontinuitätsgleichung für die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte. Wir erkennen, dass die durch die Wellenfunktion beschriebene Bewegung nicht in eine Bewegung entlang einer bestimmten klassischen Bahnkurve übergeht.

Stattdessen verschiebt sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi(\underline{r}, t)|^2$ im Laufe der Zeit in Übereinstimmung mit den Gesetzen der klassischen Mechanik, denn $\frac{\nabla S_0}{m} = \frac{\underline{p}}{m}$ ist ja gerade die Geschwindigkeit des klassisch beschriebenen Teilchens.