

8. Messung von Observablen in der Quantenmechanik.

Die Heisenberg'sche Unschärferelation

Am Messprozess sind beteiligt: Das Messobjekt
 Die Messapparatur
 Der Beobachter

Die Messung ist dann, grob gesagt, eine wechselseitige Beeinflussung zwischen Messobjekt, Messapparatur und Beobachter.

Klassische Physik: Diese Wechselwirkung kann vernachlässigbar klein gemacht werden.

Quantenmechanik: Die Wechselwirkung zwischen Messobjekt und Messapparatur ist nicht vernachlässigbar. Das Einschalten der häufig makroskopischen Messapparatur führt zu einer unkontrollierten Störung des häufig mikroskopischen Messobjekts. Die Messung ändert den Zustand des Messobjekts → Zustandsreduktion (3. Postulat), d.h. bei unmittelbar anschließender zweiter Messung befindet sich das Messobjekt in der Regel in einem anderen Zustand als vor der Messung.

- **Kombinierte Messung zweier Observablen A und B**

Es sei $\hat{A}|\psi_n\rangle = a_n|\psi_n\rangle$ und $\hat{B}|\phi_n\rangle = b_n|\phi_n\rangle$. Wir unterscheiden folgende zwei Fälle:

1. Fall: Die den Observablen A und B zugeordneten Operatoren \hat{A} und \hat{B} sind vertauschbar $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Dann besitzen sie einen gemeinsamen VONS, $\{|\psi_n\rangle\}$.

Eine A-Messung im Zustand $|\psi\rangle$ ergibt den Messwert a_n mit Prob ($a = a_n$) = $|\langle\psi_n|\psi\rangle|^2$ und reduziert $|\psi\rangle$ (vor der Messung) auf den zu a_n korrespondierenden Eigenzustand $|\psi_n\rangle$ des Operators \hat{A} .

Eine sofort anschließende B-Messung ergibt mit Sicherheit den Wert b_n , denn

$$\text{Prob} (b = b_n | a = a_n) = |\langle\psi_n|\psi_n\rangle|^2 = 1 .$$

2. Fall: $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, d.h., \hat{A} und \hat{B} besitzen unterschiedliche VONS, $\{|\psi_n\rangle\}$ bzw. $\{|\phi_n\rangle\}$.

Nach der A-Messung befindet sich das Messobjekt nicht in einem Eigenzustand von \hat{B} .

Deshalb ist $\text{Prob}(b = b_n | a = a_n) = |\langle \phi_n | \psi_n \rangle|^2 \neq 1$.

Schlussfolgerungen aus diesem Gedankenexperiment: 1) Werden zwei Observable zeitnah in unterschiedlicher Reihenfolge gemessen, kann das Ergebnis unterschiedlich sein.

2) Zwei Observable sind in der Quantenmechanik nicht gleichzeitig scharf messbar, wenn die zugeordneten Operatoren \hat{A} und \hat{B} nicht kommutieren.

Diese Schlussfolgerungen aus dem Gedankenexperiment einer kombinierten Messung von zwei Observablen A und B werden durch die Angabe folgender objektiven unteren Schranke für die Streuung der Messwerte quantifiziert:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right| \rightarrow \text{verallgemeinerte Heisenberg'sche Unschärferelation.}$$

Unter der Streuung der Messwerte sind deren mittlere quadratische Schwankungen um den quantenmechanischen Erwartungswert im Zustand $|\psi\rangle$ zu verstehen, also z.B. für die Observable A der Ausdruck

$$\Delta A := \sqrt{\langle (\Delta \hat{A})^2 \rangle} = \sqrt{\langle (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle \psi | (\hat{A} - \langle \hat{A} \rangle)^2 | \psi \rangle} = \sqrt{\langle \psi | \hat{A}^2 | \psi \rangle - (\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle)^2}.$$

Noch einmal: Die durch die Unschärferelation gegebene Schranke ist objektiver Natur, insbesondere kann sie durch noch so geniale Messapparaturen nicht unterschritten werden.

Der Beweis basiert darauf, dass \hat{A} und \hat{B} hermitesche Operatoren sind. Mit \hat{A} und \hat{B} sind auch $\Delta \hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$ und $\Delta \hat{B} = \hat{B} - \langle \hat{B} \rangle$ hermitesch. Wir führen den (nichthermiteschen)

Operator $\hat{Q} := \Delta \hat{A} - i\lambda \Delta \hat{B}$, λ reell ein, und betrachten die Funktion

$$f(\lambda) = \langle \psi | \hat{Q}^\dagger \hat{Q} | \psi \rangle = \langle \hat{Q} \psi | \hat{Q} \psi \rangle =: f(\lambda) \geq 0 \text{ für alle } \lambda.$$

Als quantenmechanischer Erwartungswert des hermiteschen Operators $\hat{Q}^+\hat{Q}$ ist $f(\lambda)$ positiv definit. Wir haben

$$f(\lambda) = \langle (\Delta\hat{A} + i\lambda\Delta\hat{B}) (\Delta\hat{A} - i\lambda\Delta\hat{B}) \rangle = \underbrace{\langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle}_{\alpha > 0} + i\lambda \underbrace{\langle \Delta\hat{B}\Delta\hat{A} - \Delta\hat{A}\Delta\hat{B} \rangle}_{\beta := \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle} + \lambda^2 \underbrace{\langle (\Delta\hat{B})^2 \rangle}_{\gamma > 0} =$$

$$=: \alpha - i\beta\lambda + \gamma\lambda^2.$$

Die Größen α und γ sind positiv reell, denn für jeden hermiteschen Operator \hat{F} gilt

$$\langle \hat{F}^2 \rangle = \langle \psi | \hat{F} \hat{F} | \psi \rangle = \langle \hat{F}^+ \psi | \hat{F} \psi \rangle = \langle \hat{F} \psi | \hat{F} \psi \rangle \geq 0.$$

Dagegen ist β rein imaginär, weil β^2 negativ ist

$$\beta^2 = \langle [\Delta\hat{A}, \Delta\hat{B}] \rangle^2 = \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2 = -\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \langle [\hat{B}, \hat{A}] \rangle = -\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^* = -|\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2 \leq 0.$$

Dabei haben wir im vorletzten Schritt verwendet, dass für hermitesche Operatoren

$$\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^* = \langle [\hat{B}, \hat{A}] \rangle \text{ gilt, denn}$$

$$\begin{aligned} \langle [\hat{B}, \hat{A}] \rangle &= \langle \hat{B}\hat{A} \rangle - \langle \hat{A}\hat{B} \rangle = \langle \psi | \hat{B}\hat{A} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{A}\hat{B} | \psi \rangle = \langle \hat{A} \hat{B} \psi | \psi \rangle - \langle \hat{B} \hat{A} \psi | \psi \rangle = \\ &= \langle \psi | \hat{A} \hat{B} \psi \rangle^* - \langle \psi | \hat{B} \hat{A} \psi \rangle^* = \langle \psi | \hat{A} \hat{B} - \hat{B} \hat{A} | \psi \rangle^* = \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^*. \end{aligned}$$

Die positiv definite Funktion $f(\lambda) = \alpha - i\beta\lambda + \gamma\lambda^2$ besitzt bei $\lambda = \lambda_{\min} = \frac{i\beta}{2\gamma}$ ein lokales

Minimum, denn $f'(\lambda_{\min}) = 2\gamma\lambda_{\min} - i\beta = 0$ und $f''|_{\lambda_{\min}} = 2\gamma > 0$. Der Funktionswert an der

Stelle λ_{\min} ist gleich $f\left(\frac{i\beta}{2\gamma}\right) = \alpha - i\beta\frac{i\beta}{2\gamma} + \gamma\left(\frac{i\beta}{2\gamma}\right)^2 = \alpha + \frac{\beta^2}{4\gamma} \geq 0$. Nach Multiplikation mit $\gamma > 0$

folgt daraus $\alpha\gamma \geq -\frac{\beta^2}{4}$, also $\langle (\Delta\hat{A})^2 \rangle \cdot \langle (\Delta\hat{B})^2 \rangle \geq \frac{1}{4} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|^2$, d.h. wie behauptet

$$\underline{\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|} \quad \text{für } \hat{A} = \hat{A}^+, \hat{B} = \hat{B}^+ .$$

Merke: Sind \hat{A} und \hat{B} hermitesch, dann ist $[\hat{A}, \hat{B}]^+ = [\hat{B}, \hat{A}] = -[\hat{A}, \hat{B}]$: Nicht $[\hat{A}, \hat{B}]$ sondern $i[\hat{A}, \hat{B}]$ ist hermitesch. Deshalb ist der quantenmechanische Erwartungswert i.a. nicht reell.

- **Energie-Zeit-Unschärfe** $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$

Die Zeit ist in der Quantenmechanik ein Parameter, der nicht als Eigenwert eines Operators \hat{t} aufgefasst werden kann.

Es gibt verschieden Möglichkeiten, die Energie-Zeit-Unschärfe an Beispielen verständlich zu machen.

A: Wir beschreiben das freie Teilchen durch einen Wellenzug (Wellenpaket) der Länge Δx .

Für die Strecke Δx benötigt das Teilchen die Zeit $\Delta t \sim \frac{\Delta x}{\langle p \rangle / m}$. Wegen $E \sim \frac{p^2}{2m}$ ist die

Energie-Unschärfe etwa $\Delta E \sim \frac{\langle p \rangle \Delta p}{m}$. Daraus folgt unter Verwendung der Orts- Impuls-

$$\text{Unschärfe } \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{x}, \hat{p}] \rangle \right| = \frac{1}{2} |i\hbar| = \frac{\hbar}{2}$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \frac{\langle p \rangle \Delta p}{m} \cdot \frac{\Delta x}{\langle p \rangle / m} = \Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} .$$

B: Angenommen, \hat{A} und \hat{H} sind nicht explizit zeitabhängig. Dann ist

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle + i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{A} \rangle = \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle .$$

Aus der verallgemeinerten Unschärferelation folgt

$$\Delta A \cdot \Delta H \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{H}] \rangle \right| = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle \right| \quad \text{bzw.} \quad \Delta H \cdot \frac{\Delta A}{\left| \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle \right|} \geq \frac{\hbar}{2} .$$

Wir führen nun für die Observable A das Zeitintervall Δt ein, indem sich der quantenmechanische Erwartungswert $\langle \hat{A} \rangle$ gerade um die mittlere quadratische Schwankung ΔA

verschiebt, d.h. $\Delta t := \frac{\Delta A}{\left| \frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle \right|}$. Da \hat{H} die Energie E repräsentiert, "folgt" $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$.

Befindet sich ein quantenmechanisches System im Eigenzustand des zeitunabhängigen \hat{H} , also in einem stationären Zustand, dann ist $\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = 0$ und Δt divergiert. Das steht nicht im Widerspruch zu $\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$, da in diesem Zustand E scharf, also $\Delta E = 0$ ist.

Wir werden auf die Energie-Zeit-Unschärfe $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar/2$ im Kapitel zeitabhängige Störungstheorie zurückkommen, wenn wir den Zusammenhang zwischen der Lebensdauer angeregter Zustände und den Breiten der Spektrallinien emittierter Photonen diskutieren.

- Als Beispiel für Anwendungen bzw. Konsequenzen der Unschärferelation betrachten wir noch einmal die Energie des Grundzustandes beim 1D harmonischen Oszillator

klassisch: $E = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2$, "Grundzustand" $E = 0$ ist möglich.

quantenmechanisch: $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$, $n = 0, 1, 2, \dots$, also $E_n = \frac{\hbar\omega}{2} \neq 0$.

Frage: Wieso? Antwort: $E = 0$ impliziert $x = 0$ und $p = 0$, die wegen der Unschärferelation aber gar nicht gleichzeitig scharf gemessen werden können.

Im Detail: Die zu E_0 korrespondierende Wellenfunktion des Grundzustands

$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$ ist gerade, d.h., wir haben $\langle \hat{p} \rangle = \langle \hat{x} \rangle = 0$.

Aus $\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ folgt deshalb $\langle \hat{p}^2 \rangle \langle \hat{x}^2 \rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}$, also für die Energie die untere Schranke

$$E = \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \langle \hat{x}^2 \rangle \geq \frac{\langle \hat{p}^2 \rangle}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \frac{1}{\langle \hat{p}^2 \rangle} \frac{\hbar^2}{4} \quad (\text{H}). \text{ Ableitung nach } \langle \hat{p}^2 \rangle \text{ liefert als Bedingung}$$

$$\text{für das Energieminimum } \frac{1}{2m} - \frac{m\omega^2 \hbar^2}{8} \frac{1}{\langle \hat{p}^2 \rangle^2} = 0, \text{ d.h., } \langle \hat{p}^2 \rangle_{\min} = \frac{m\omega \hbar}{2}.$$

$$\text{Eingesetzt in (H) folgt } E_{\min} = \frac{m\omega \hbar}{2} \frac{1}{2m} + \frac{m\omega^2 \hbar^2}{8} \frac{2}{m\omega \hbar} = \frac{\omega \hbar}{2}.$$

Schlussfolgerung: Die Grundzustandsenergie des 1D harmonischen Oszillators ist der kleinste Wert der Energie, der mit der Unschärferelation vereinbar ist.

9. Bewegung im Zentralfeld

Motivation: Wir werden im nächsten Kapitel sehen, dass das 2-Körper-Problem mit abstandsabhängiger Wechselwirkung auch in der Quantenmechanik auf die Bewegung in einem effektiven Zentralfeld reduziert werden kann.

9.1 Klassische Beschreibung (nichtrelativistisch)

Im Kurs Mechanik haben wir die 3D Bewegung im Zentralfeld $U(r)$, $r = |\underline{r}|$, unter Ausnutzung von Energie- und Drehimpulserhaltung entsprechend

$$\frac{m}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\varphi}^2) + U(r) = E \quad \text{bzw.} \quad mr^2\dot{\varphi} = L \quad (9.1)$$

auf eine 1D Bewegung im effektiven Potenzial

$$U_{\text{eff}}^{\text{KM}}(r) = U(r) + \frac{L^2}{2mr^2} \quad (9.2)$$

↑
Zentralfeldbarriere

zurückgeführt. In (9.1) sind r und φ ebene Polarkoordinaten in der Bahnebene ($\underline{L} = \text{const}$) und der Koordinatenursprung liegt im Zentrum des Kraftfeldes. Die klassisch möglichen Bahnkurven sind Ellipsen für alle Werte der Energie im Intervall $E_{\text{min}} < E < 0$, Hyperbeln für positive Werte $E > 0$ (Streuung) und Kreisbahnen für $E = 0$. Aus (9.1) folgt

$$r(\varphi): \quad \varphi(r) = \varphi_0 + \int_{r_0}^r dr' \frac{L}{r'^2 \sqrt{2m[E - U_{\text{eff}}(r')]} \quad (9.3)$$

9.2 Quantenmechanische Beschreibung

Nichtrelativistisch und ohne Berücksichtigung des Spins müssen wir die stationäre Schrödinger-Gleichung lösen, die in Ortsdarstellung und bei Verwendung von sphärischen Koordinaten die Form (vgl. 7.12)

$$\hat{H}\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = E\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi), \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + U(r) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2}$$

(9.4).

Die Operatoren \hat{H}, \hat{L}^2 und \hat{L}_z haben gemeinsame Eigenfunktionen, denn

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = \frac{1}{2mr^2}[\hat{L}^2, \hat{L}^2] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] = \frac{1}{2mr^2}[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0,$$

da \hat{L}^2 und \hat{L}_z nicht auf Funktionen von r , $\frac{\partial}{\partial r}$ wirken.

- Reduktion der 3D Bewegung in $U(r)$ auf eine 1D Bewegung in $U_{\text{eff}}^{\text{QM}}(r)$

In Ortsdarstellung ist

$$\hat{H}\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = E\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) \quad (9.5)$$

zu lösen. Mit dem Ansatz Separationsansatz

$$\psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad (9.6)$$

folgt aus (9.4) nach Multiplikation mit $\frac{r^2}{R_{n\ell}Y_{\ell m}}$

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{R_{n\ell}(r)}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{n\ell}}{dr}\right) + r^2U(r) - r^2E}_{\text{unabhängig von } \vartheta \text{ und } \varphi \rightarrow -\lambda = \text{const}} + \underbrace{\frac{1}{2m}\frac{1}{Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)}\hat{L}^2Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)}_{\text{unabhängig von } r \rightarrow \lambda = \text{const}} = 0.$$

Daraus ergeben sich für den Radialanteil und den Winkelanteil der Wellenfunktion die Gleichungen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR_{n\ell}}{dr}\right) + \left[U(r) + \frac{\lambda}{r^2}\right]R_{n\ell} = ER_{n\ell} \quad \text{bzw.} \quad \hat{L}^2Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = 2m\lambda Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \quad (9.7)$$

Die rechte Gleichung (9.7) ist das Eigenwertproblem für den Operator \hat{L}^2 , das wir bereits in Kap. 7.2 gelöst haben. Deshalb ist $2m\lambda = \hbar^2 \ell(\ell+1)$, also

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} \ell(\ell+1) \quad (9.8)$$

und $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ sind die Kugelflächenfunktionen

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \underbrace{\sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}}_{\text{Normierung entsprechend (7.17)}} \underbrace{P_{\ell}^m(\cos \vartheta)}_{\vartheta - \text{Anteil}} \underbrace{\exp(im\varphi)}_{\varphi - \text{Anteil}}$$

mit $\ell = 0, 1, 2, \dots$ und $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$, vgl. (7.15).

Merke: Für alle zentralsymmetrischen Potentiale $U(r)$ stellen die Kugelflächenfunktionen $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ den Winkelanteil der Wellenfunktion.

Von der expliziten Form des Potentials $U(r)$ hängt lediglich der Radialanteil $R_{n\ell}(r)$ der Wellenfunktion ab. Durch die Substitution $\chi(r) := r R(r)$, also

$$R(r) = \frac{1}{r} \chi(r), \quad \frac{dR}{dr} = -\frac{1}{r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\chi}{dr}, \quad \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) = \frac{d}{dr} \left(-\chi + r \frac{d\chi}{dr} \right) = -\frac{d\chi}{dr} + \frac{d\chi}{dr} + r \frac{d^2\chi}{dr^2} = r \frac{d^2\chi}{dr^2},$$

lässt sich die linke Gleichung in (9.7) vereinfachen. Mit (9.8) folgt

$$\underline{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\chi_{n\ell}}{dr^2} + \left[U(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right] \chi_{n\ell}(r) = E \chi_{n\ell}(r), \quad \chi_{n\ell}(r) = r R_{n\ell}(r), \quad \chi(r=0) = 0.} \quad (9.9)$$

(9.9) ist die stationäre Schrödinger-Gleichung für die 1D Bewegung eines Teilchens der Masse m im effektiven Potenzial

$$\underline{U_{\text{eff}}^{\text{QM}}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2}.} \quad (9.10)$$

Damit ist die Reduktion der 3D Bewegung im Zentralfeld $U(r)$ auf eine 1D Bewegung in einem effektiven Potenzial in Analogie zur klassischen Mechanik abgeschlossen. Das Quadrat des Drehimpulses \underline{L}^2 in der Fliehkraftbarriere (9.2) ist in (9.10) durch die Eigenwerte des Operators $\hat{\underline{L}}^2$ ersetzt. Die zusätzliche Randbedingung $\chi(r=0) = 0$ in (9.9) verhindert, dass $R_{n\ell}(r)$ an der Stelle Null divergiert.

Anschaulich ist die Funktion $\chi_{n\ell}(r)$ als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in einer Kugelschale zu interpretieren: Der Ausdruck

$$|\chi_{n\ell}(r)|^2 dr = |R_{n\ell}(r)|^2 r^2 dr \underbrace{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta}_{=1 \rightarrow \text{Mittelung über alle Richtungen}} |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2$$

gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das quantenmechanische Teilchen im Abstand $r \in (r, r + dr)$ vom Kraftzentrum anzutreffen ist.

Einschub: Darstellungsunabhängige Abspaltung der Radialbewegung

Klassische Mechanik: $\underline{p} = p_r \underline{e}_r + \underline{p}_\perp$ mit $p_r = \frac{\underline{p} \cdot \underline{r}}{r}$.

Unter Berücksichtigung von $L = |\underline{r} \times \underline{p}| = r p_\perp$ folgt sofort $\underline{p}^2 = p_r^2 + \frac{L^2}{r^2}$ (A)

Quantenmechanik: Wir können den Radialimpuls $p_r = \frac{\underline{p} \cdot \underline{r}}{r}$ nicht einfach auf der Basis des

Bohr'schen Korrespondenzprinzips durch den Operator $\hat{p}_r = \frac{\hat{\underline{p}} \cdot \hat{\underline{r}}}{\hat{r}}$ ersetzen. Dieser Operator

wäre nicht einmal hermitesch, da $\hat{\underline{p}}$ und $\hat{\underline{r}}$ nicht kommutieren. Stattdessen ist die symmetrisierte Form

$$\hat{p}_r = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{\underline{r}} \cdot \hat{\underline{p}}}{\hat{r}} + \frac{\hat{\underline{p}} \cdot \hat{\underline{r}}}{\hat{r}} \right) \quad (\text{B})$$

zu verwenden. Denkbar wäre jede Kombination $\hat{p}_r = \lambda \frac{\hat{\underline{r}} \cdot \hat{\underline{p}}}{\hat{r}} + (1-\lambda) \frac{\hat{\underline{p}} \cdot \hat{\underline{r}}}{\hat{r}}$; die Forderung

$\hat{p}_r = \hat{p}_r^\dagger$ und die kanonische Vertauschungsrelation $[\hat{r}, \hat{p}_r] = i\hbar$ führen aber auf $\lambda = 1/2$ (Prüfen)

Auf der Basis von (B) erhalten wir die zu (A) äquivalente Operator-Identität $\underline{p}^2 = \hat{p}_r^2 + \frac{\hat{L}^2}{r^2}$ und damit die Schrödinger-Gleichung

$$\left[\frac{\hat{p}_r^2}{2m} + U(\hat{r}) + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m\hat{r}^2} \right] |n \ell m s\rangle = E_n |n \ell m s\rangle .$$

In Ortsdarstellung ergibt sich wieder (9.9), denn $\hat{p}_r |n \ell m s\rangle \rightarrow$

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\underline{r}}{r} (-i\hbar \underline{\nabla}) + (-i\hbar \underline{\nabla}) \frac{\underline{r}}{r} \right] \psi(\underline{r}) = -\frac{i\hbar}{2} \left[\frac{\underline{r} \underline{\nabla}}{r} + \frac{3}{r} - \frac{1}{r} + \frac{\underline{r}}{r} \underline{\nabla} \right] \psi(\underline{r}) = i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \right) \psi(\underline{r}),$$

weil $\underline{r} \underline{\nabla} = (r \underline{e}_r) \left(\underline{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \underline{e}_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \underline{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = r \underline{e}_r \underline{e}_r \frac{\partial}{\partial r} = r \frac{\partial}{\partial r}$.

10. Wasserstoff-Atom (H-Atom)

Die theoretische Deutung der umfangreichen experimentellen Daten zu den Atomspektren war einer der ersten wichtigen Erfolge der Quantenmechanik.

Im Fall des H-Atom wechselwirken ein Elektron ($m_e, -e$) und ein Proton (m_p, e) über das abstandsabhängige Coulomb-Potenzial (äußere Felder werden vernachlässigt). In der Ortsdarstellung wird der Zustand des H-Atoms beschrieben durch die Wellenfunktion

$$\tilde{\Psi}(\underline{r}_e, \underline{r}_p, t) = \Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}, \quad (10.1)$$

wobei $|\Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p)|^2 d^3 r_e d^3 r_p$ die Wahrscheinlichkeit angibt, das e^- und das p in infinitesimalen Volumenelementen um die Orte \underline{r}_e bzw. \underline{r}_p zu finden.

Wie in der klassischen Mechanik, werden wir das Zwei-Körper-Problem auf eine 1D Bewegung im Zentralfeld zurückführen. Danach nutzen wir die Ergebnisse aus Kap. 9 und bestimmen die Bindungszustände im Fall des anziehenden Coulomb-Potenzials, indem wir Gleichung (9.9) für

$$U(r) = -\frac{\alpha}{r}, \quad \alpha := \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \quad (10.2)$$

lösen. Die so erhaltenen Ergebnisse entsprechen der nichtrelativistischen Behandlung des H-Atoms ohne Berücksichtigung der Spins von Elektron und Proton.

Wegen $H(\underline{p}_e, \underline{p}_p, \underline{r}_e, \underline{r}_p) = \underline{p}_e^2 / 2m_e + \underline{p}_p^2 / 2m_p + U(|\underline{r}_p - \underline{r}_e|)$ hat die zu lösende stationäre Schrödinger-Gleichung die Form

$$\hat{H}\Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p) = \tilde{E}\Psi(\underline{r}_e, \underline{r}_p), \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p}\nabla_p^2 + U(|\underline{r}_p - \underline{r}_e|). \quad (10.3)$$

10.1 Schwerpunkts- und Relativbewegung

Wie in der klassischen Mechanik führen wir Schwerpunkts- und Relativkoordinaten ein

$$\underline{\mathbf{R}} := \frac{m_e \underline{\mathbf{r}}_e + m_p \underline{\mathbf{r}}_p}{M}, \quad \underline{\mathbf{r}} := \underline{\mathbf{r}}_p - \underline{\mathbf{r}}_e. \quad (10.4)$$

Im Fall des H-Atoms ist $m_e / m_p \sim 1/2000 \sim 5 \cdot 10^{-4}$. Also ist die Gesamtmasse M in guter Näherung gleich der Protonenmasse und die reduzierte Masse μ stimmt in gleicher Näherung mit der Elektronenmasse überein

$$M := m_e + m_p = m_p \left(1 + \frac{m_e}{m_p} \right) \approx m_p, \quad \mu := \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{m_e}{\frac{m_e}{m_p} + 1} \approx m_e.$$

Aus (10.4) folgt $\underline{\nabla}_e = \frac{m_e}{M} \underline{\nabla}_R - \underline{\nabla}_r$, $\underline{\nabla}_p = \frac{m_p}{M} \underline{\nabla}_R + \underline{\nabla}_r$ und wegen $\underbrace{[\underline{\nabla}_R, \underline{\nabla}_r]} = 0$

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e}{M} \underline{\nabla}_R - \underline{\nabla}_r \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p} \left(\frac{m_p}{M} \underline{\nabla}_R + \underline{\nabla}_r \right)^2 = \\ & = \frac{\hbar^2}{2M} \underline{\nabla}_R^2 - \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p} \right) \underline{\nabla}_r^2 + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{m_e}{M} \underline{\nabla}_R \underline{\nabla}_r \right)}_{\dots\dots\dots} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_p} \left(\frac{m_p}{M} \underline{\nabla}_r \underline{\nabla}_R \right)}_{\dots\dots\dots} \end{aligned}$$

Also hat die Schrödinger-Gleichung (10.3) bei Verwendung von Schwerpunkts- und Relativkoordinaten die Form

$$\hat{H} \Psi(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) = \tilde{E} \Psi(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}), \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \underline{\nabla}_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \underline{\nabla}_r^2 + U(r).$$

Mit dem Separationsansatz $\Psi(\underline{\mathbf{R}}, \underline{\mathbf{r}}) = \psi_R(\underline{\mathbf{R}}) \psi(r)$ folgt

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})}_{\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) \text{ unabh. von } \mathbf{r} \rightarrow \text{setze gleich } E_R} + \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r})}_{\psi(\mathbf{r}) \text{ unabh. von } \mathbf{R} \rightarrow \text{setze gleich } E} = \tilde{E} \quad \text{wobei } \tilde{E} =: E_R + E .$$

Der erste Term führt auf die Gleichung $-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) = E_R \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})$ mit der Lösung

$$\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}}{\hbar}} . \quad (10.5)$$

Dabei ist $E_R = \frac{\mathbf{P}^2}{2M}$ und $\mathbf{P} = M \dot{\mathbf{R}}$ der Gesamtimpulses $\hat{\mathbf{P}}$ ("freies Teilchen").

Der zweite Term führt auf die Schrödinger-Gleichung der Relativbewegung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (10.6)$$

die in sphärischen Koordinaten die Form (9.4) annimmt.

FAZIT: Wie in der klassischen Mechanik entkoppelt die freie (da keine äußeren Felder) Translationsbewegung des Schwerpunkts von der potentialabhängigen Relativbewegung. Die Wechselwirkung zwischen Proton und Elektron kann als Bewegung eines fiktiven Teilchens mit der Masse μ im zentralsymmetrischen Potenzial (10.2) beschrieben werden. Damit sind die Resultate aus Kapitel 9 für die Winkelanteile der Wellenfunktion übertragbar.

10.2 Energiespektrum des H-Atoms

Wir wissen aus Kap. 9, dass bei Verwendung von der Symmetrie des Problems angepassten

sphärischen Koordinaten $\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{n\ell m}(r, \vartheta, \varphi) = \frac{\chi_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ gilt, wobei $\chi_{n\ell}(r)$ Lösung

der Gleichung, vgl. (9.9)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_{n\ell}}{dr^2} + \left[-\frac{\alpha}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2} \right] \chi_{n\ell}(r) = E \chi_{n\ell}(r), \quad \chi_{n\ell}(r=0) = 0 \quad (10.7)$$

ist. Diese Gleichung beschreibt die eindimensionale Bewegung im effektiven Potenzial

$$U_{\text{eff}}^{\text{QM}}(r) = -\frac{\alpha}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2\mu r^2}, \quad \alpha > 0. \quad (10.8)$$

Diskrete Energieniveaus erwarten wir im Fall $E < 0$ (klassische Bewegung finit).

Zur Lösung von Glg. (10.7) führen wir die neue unabhängige Variable ζ und den E-abhängigen Parameter β ein

$$\zeta := \left(-\frac{8\mu E}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} r, \quad \beta := \frac{\alpha}{4E} \frac{\sqrt{-8\mu E}}{\hbar} = \sqrt{-\frac{8\mu}{16E}} \frac{\alpha}{\hbar} = \sqrt{-\frac{\mu}{2E}} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}. \quad (10.9)$$

Das führt über (Strich für Ableitungen nach ζ)

$$\chi' = \left(F' - \frac{F}{2} \right) e^{-\frac{\zeta}{2}}, \quad \chi'' = F'' e^{-\frac{\zeta}{2}} - \frac{F'}{2} e^{-\frac{\zeta}{2}} - \frac{F'}{2} e^{-\frac{\zeta}{2}} + \frac{F}{4} e^{-\frac{\zeta}{2}} = (F'' - F' + \frac{F}{4}) e^{-\frac{\zeta}{2}}$$

auf die Gleichung

$$\chi''(\zeta) - \frac{\ell(\ell+1)}{\zeta^2} \chi(\zeta) + \left(\frac{\beta}{\zeta} - \frac{1}{4} \right) \chi(\zeta) = 0, \quad (10.10)$$

die wir analog zur Vorgehensweise im Fall des harmonischen Oszillators mit der Sommerfeld'schen Polynommethode lösen:

$$1) \text{ Asymptote für } \zeta \rightarrow \infty: \chi''(\zeta) - \frac{1}{4} \chi(\zeta) = 0 \rightarrow \chi(\zeta) \sim e^{-\frac{\zeta}{2}} \text{ (Lösung } e^{\frac{\zeta}{2}} \text{ nicht normierbar)}$$

$$2) \text{ Abspaltung der Asymptote: } \chi(\zeta) = F(\zeta) e^{-\frac{\zeta}{2}} \rightarrow F'' - F' - \ell(\ell+1) \frac{F}{\zeta^2} + \beta \frac{F}{\zeta} = 0$$

$$3) \text{ Potenzreihenansatz: } F(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^k. \quad (10.11)$$

Mit

$$F'(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \zeta^{k-1}, \quad F''(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} k(k-1) a_k \zeta^{k-2} = \sum_{k=1}^{\infty} (k+1)k a_{k+1} \zeta^{k-1},$$

$$= \frac{F}{\zeta^2} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^{k-2} = \frac{a_1}{\zeta} + \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1} \zeta^{k-1} \quad \text{und} \quad \frac{F}{\zeta} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^k$$

folgt

$$\sum_{k=1}^{\infty} (k+1)k a_{k+1} \zeta^{k-1} - \sum_{k=1}^{\infty} k a_k \zeta^{k-1} - \ell(\ell+1) \frac{a_1}{\zeta} - \ell(\ell+1) \sum_{k=1}^{\infty} a_{k+1} \zeta^{k-1} + \beta \sum_{k=1}^{\infty} a_k \zeta^{k-1} = 0$$

bzw.

$$-\ell(\ell+1) \frac{a_1}{\zeta} + \sum_{k=1}^{\infty} \zeta^{k-1} [(k+1)k a_{k+1} - k a_k - \ell(\ell+1) a_{k+1} + \beta a_k] = 0.$$

4) Rekursionsformel: Offensichtlich ist der Ansatz (10.11) nur dann Lösung von (10.10), wenn die Koeffizienten a_k der Potenzreihe der Rekursionsformel

$$a_{k+1} = \frac{k-\beta}{k(k+1)-\ell(\ell+1)} a_k \quad \text{und} \quad a_1 = 0, \quad \text{falls} \quad \ell \neq 0 \tag{10.12}$$

genügen. Aus der Rekursionsformel folgern wir:

(i) Es muss $a_\ell = 0$ gelten, denn für $a_\ell \neq 0$ würden $a_{\ell+1}, a_{\ell+2}$ usw. divergieren und die Wellenfunktion wäre nicht normierbar. Also ist $a_{\ell-1} = a_{\ell-2} = \dots = a_0 = 0$.

(ii) Für große k ist $a_{k+1} \cong \frac{1}{k} a_k$ also $a_k \cong \frac{1}{k!}$. Damit wüchse $F(\zeta)$ asymptotisch wie e^ζ ,

woraus sich $\chi(\zeta \rightarrow \infty) \sim e^{\frac{\zeta}{2}}$ ergäbe, d.h., die Normierungsbedingung erneut verletzt wäre.

Also muss die Potenzreihe bei einem bestimmten $k > \ell$ abbrechen. Für diese natürliche Zahl $k = n$ muss gelten

$$\underline{k = n = \beta > \ell} \quad . \tag{10.13}$$

Für die Wellenfunktion bedeutet (10.13)

$$F(\zeta) \rightarrow F_{n\ell}(\zeta) = \sum_{k=\ell+1}^n a_k \zeta^k \quad \text{mit } \beta = n > \ell \quad \text{und Rekursionsformel (10.12)} \quad (10.14)$$

Außerdem stellt die Forderung $k = n$ unter Berücksichtigung der Definition von β in (10.9) eine **Quantisierungsbedingung für die Energie des Elektrons** dar

$$E_{n(\ell)} = -\frac{\mu e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = \ell + 1, \ell + 2, \dots \quad \text{und } \ell = 0, 1, 2, \dots \quad (10.15)$$

→ diskretes Energiespektrum. Die Energieeigenwerte/Energieniveaus hängen nur von der → **Hauptquantenzahl n** ab. Zu vorgegebenem n sind die Bahndrehimpulsquantenzahlen → **Nebenquantenzahlen** $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ möglich. Jedem ℓ -Wert entsprechen $2\ell + 1$ verschiedene Werte der → **Magnetquantenzahl m** . Daraus ergibt sich eine n^2 -fache Entartung der Energieniveaus im H-Atom, denn (arithmetische Reihe)

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n \frac{b_0 + b_{n-1}}{2} = n \frac{1 + 2(n-1) + 1}{2} = n^2. \quad (10.16)$$

Unter Berücksichtigung der Spin-Entartung des Elektrons ($s = \frac{1}{2}$) von $2s + 1 = 2$ ist jedes Energieniveau $g_n = 2n^2$ -fach entartet.

Das Energiespektrum (10.15) ist auch für andere zentralsymmetrische "Ein-Elektronen-probleme" gültig, wenn die Protonenladung e durch die Kernladung Ze ersetzt wird. Die Kernladungszahl ist $Z_{\text{H}} = 1$ für Wasserstoff, $Z_{\text{He}^+} = 2$ für das Heliumion, $Z_{\text{Li}^{2+}} = 3$ für das zweifach ionisierte Lithium-Atom usw.