

Quantenmechanik in der Sprache der Linearen Algebra

Die folgenden Ausführungen entstammen dem Buch **D.J. Griffiths: Quantenmechanik** (2. Auflage, Pearson 2012). Sie sind aber leicht überarbeitet und auf diese Weise zielgerichtet auf den Unterricht in unserem EF zugeschnitten.

1 Der Hilbert-Raum

Die Menge aller **quadratintegralen Funktionen** $f(x)$ über einem bestimmten Intervall $[a; b]$, für die gilt¹

$$\int_a^b |f(x)|^2 dx < \infty \quad , \quad (1)$$

bildet einen *Vektorraum*. Die Mathematiker nennen ihn $L_2(a, b)$, die Physiker sprechen vom **Hilbert-Raum**. In der Quantenmechanik gilt demnach:

Wellenfunktionen leben im Hilbert-Raum.

Wir definieren das **innere Produkt** $\langle f|g \rangle$ oder **Skalarprodukt zweier (komplexer) Funktionen** $f(x)$ und $g(x)$ folgendermassen:

$$\langle f|g \rangle = \int_a^b f(x)^* g(x) dx \quad (2)$$

Dabei gilt die Identität:

$$\langle g|f \rangle = \langle f|g \rangle^* \quad (3)$$

Darüber hinaus ist das innere Produkt von $f(x)$ *mit sich selbst*

$$\langle f|f \rangle = \int_a^b f(x)^* f(x) dx = \int_a^b |f(x)|^2 dx \quad (4)$$

stets *reell* und nicht-negativ; *null* ist es nur für $f(x) = 0$.

Eine Funktion heisst **normiert**, wenn ihr inneres Produkt mit sich selbst 1 ist; zwei Funktionen heissen **orthogonal**, wenn ihr inneres Produkt 0 ist; und eine *Menge* von Funktionen heisst **orthonormal**, wenn sie normiert und paarweise orthogonal sind:

$$\langle f_m|f_n \rangle = \delta_{mn} \quad (5)$$

Schliesslich heisst ein Satz von Funktionen $\{f_n(x)\}$ **vollständig**, wenn eine beliebige *andere Funktion* (im Hilbert-Raum) sich als eine *Linearkombination* von ihnen darstellen lässt:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n f_n(x) \quad (6)$$

Wenn die Funktionen $\{f_n(x)\}$ orthonormal sind, sind die Koeffizienten in (6) durch

$$c_n = \langle f_n|f \rangle \quad (7)$$

gegeben. (Z.B. bilden die stationären Zustände des unendlich tiefen Potentialtopfs einen vollständigen orthonormalen Satz von Funktionen über dem Intervall $[0; a]$.)

¹Bei unseren quantenmechanischen Betrachtungen waren die Grenzen fast immer $\pm\infty$, aber wir können das Ganze hier auch ohne Weiteres etwas allgemeiner betrachten.

2 Observable und hermitesche Operatoren

Im Zustand $|\Psi\rangle$ lässt sich der Erwartungswert einer *Observablen* $Q(x, p)$ sehr geschickt in einer Schreibweise ausdrücken, die das innere Produkt ausnützt:

$$\langle Q \rangle = \int \Psi^* \hat{Q} \Psi \, dx = \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle \quad (8)$$

Nun muss aber das Ergebnis einer Messung immer *reell* sein und daher gilt für den *Mittelwert* vieler Messungen erst recht:

$$\langle Q \rangle = \langle Q \rangle^* \quad (9)$$

Doch das Konjugiert-Komplexe eines inneren Produkts dreht die Reihenfolge um (vgl. Gleichung (3)), also gilt:

$$\langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle = \langle \hat{Q} | \Psi | \Psi \rangle \quad (10)$$

und zwar für beliebige Wellenfunktionen Ψ . Also haben Operatoren, die Observable repräsentieren, die ganz spezielle Eigenschaft, dass

$$\langle f | \hat{Q} | f \rangle = \langle \hat{Q} | f | f \rangle \quad \text{für alle } f(x). \quad (11)$$

Wir nennen solche Operatoren **hermitesch**. Man kann zeigen, dass aus (11) für hermitesche Operatoren sogar folgt:

$$\langle f | \hat{Q} | g \rangle = \langle \hat{Q} | f | g \rangle \quad \text{für alle } f(x) \text{ und alle } g(x). \quad (12)$$

Der wesentliche Punkt ist, dass ein hermitescher Operator mit demselben Ergebnis entweder auf den ersten oder den zweiten Teil eines inneren Produkts angewendet werden kann, und dass hermitesche Operatoren ganz selbstverständlich in der Quantenmechanik auftauchen, weil ihre Erwartungswerte reell sind:

Observable werden durch hermitesche Operatoren repräsentiert.

3 Determinierte Zustände

Wenn Sie eine Observable Q an einem Ensemble von identisch präparierten Systemen messen, die sich alle im selben Zustand Ψ befinden, erhalten sie normalerweise nicht bei jeder Messung dasselbe Ergebnis – dies ist die Unbestimmtheit (Unschärfe) der Quantenmechanik.

Frage: Kann man möglicherweise einen Zustand so präparieren, dass *jede* Messung von Q mit Sicherheit denselben Wert (wir nennen ihn q) ergibt? Damit hätten wir, wenn Sie so wollen, einen **determinierten Zustand** für die Observable Q . (Wir kennen sogar schon ein Beispiel: Stationäre Zustände sind determinierte Zustände des Hamilton-Operators \hat{H} ; eine Messung der Gesamtenergie an einem Teilchen im stationären Zustand Ψ_n ergibt mit Sicherheit die entsprechende "erlaubte" Energie E_n .)

Antwort: In einem determinierten Zustand müsste die Standardabweichung von Q null sein, mit anderen Worten

$$\sigma^2 = \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle = \langle \Psi | (\hat{Q} - q)^2 | \Psi \rangle = \langle (\hat{Q} - q) \Psi | (\hat{Q} - q) \Psi \rangle \stackrel{!}{=} 0 \quad (13)$$

Erläuterung: Wenn jede der Messungen q ergibt, dann ist q natürlich auch ihr Mittelwert: $\langle Q \rangle = q$. Um einen Faktor in den ersten Term des inneren Produkts zu schieben, habe ich außerdem benutzt, dass \hat{Q} (und damit auch $\hat{Q} - q$) ein hermitescher Operator ist.

Aber die einzige Funktion, deren inneres Produkt mit sich selbst verschwindet, ist 0, also

$$(\hat{Q} - q) \Psi = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \hat{Q} \Psi = q \Psi \quad (14)$$

Dies ist die sogenannte **Eigenwertgleichung** für den Operator \hat{Q} . Ψ ist eine **Eigenfunktion** von \hat{Q} und q ist der zugehörige **Eigenwert**. Demnach gilt:

Determinierte Zustände sind Eigenfunktionen von \hat{Q} .

Die Messung von Q an einem solchen Zustand ergibt mit Sicherheit den Eigenwert q .

Machen Sie sich klar, dass der Eigenwert eine Zahl ist (kein Operator, keine Funktion). Man kann eine beliebige Eigenfunktion mit einer Konstante multiplizieren, und sie bleibt immer noch eine Eigenfunktion mit demselben Eigenwert. Die Nullfunktion 0 gilt nicht als Eigenfunktion (sie ist per Definition ausgeschlossen, sonst wäre nämlich jede Zahl ein Eigenwert, denn es gilt $\hat{Q}0 = q0 = 0$ für einen beliebigen linearen Operator \hat{Q} und für alle q). Allerdings kann null sehr wohl ein Eigenwert sein.

Die Menge aller Eigenwerte eines Operators wird dessen **Spektrum** genannt. Manchmal haben zwei (oder mehr) linear unabhängige Eigenfunktionen denselben Eigenwert; in diesem Fall nennt man das Spektrum **entartet**.

Beispielsweise sind die determinierten Zustände der Gesamtenergie Eigenfunktionen des Hamilton-Operators:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V \quad (15)$$

und das ist genau die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung. In diesem Zusammenhang verwenden wir den Buchstaben E für den Eigenwert und das kleine Psi (ψ) für die Eigenfunktion (wenn Sie mögen, können Sie den Faktor $e^{-iEt/\hbar}$ dazufügen und erhalten Ψ ; doch es bleibt dann immer noch eine Eigenfunktion von \hat{H}).

4 Eigenfkt. eines hermiteschen Operators mit diskretem Spektrum

Nach dem letzten Abschnitt richtet sich unser Interesse auf die *Eigenfunktionen hermitescher Operatoren* (physikalisch: auf die determinierten Zustände von Observablen). Wir unterscheiden zwei Kategorien:

- Wenn das Spektrum **diskret** ist (d.h., die Eigenwerte sind voneinander getrennt), dann liegen die Eigenfunktionen im Hilbert-Raum und bilden physikalisch realisierbare Zustände.
- Wenn das Spektrum dagegen **kontinuierlich** ist (d.h., die Eigenwerte erstrecken sich über einen ganzen Bereich), dann sind die Eigenfunktionen nicht normierbar, und sie repräsentieren keine mögliche Wellenfunktion (allerdings können ihre *Linearkombinationen* sehr wohl normierbar sein; dies ist aber notwendigerweise mit einer Verschmierung der Eigenwerte verbunden).

Einige Operatoren haben ausschließlich ein diskretes Spektrum (beispielsweise der Hamilton-Operator für den unendlich tiefen Potentialtopf), bei anderen ist das Spektrum ausschließlich kontinuierlich (beispielsweise beim Hamilton-Operator für das freie Teilchen), und einige Operatoren haben sowohl ein diskretes als auch ein kontinuierliches Teilspektrum (beispielsweise der Hamilton-Operator für den endlich tiefen Potentialtopf).

Der diskrete Fall ist leichter zu behandeln, weil die maßgeblichen inneren Produkte garantiert existieren – damit haben wir ein ganz ähnliches Problem wie in der endlich-dimensionalen Theorie (die Eigenvektoren einer hermiteschen *Matrix*). Zur Beschreibung des Spins benötigen wir nur diesen diskreten Fall, weshalb wir uns im Weiteren darauf beschränken.

Mathematisch haben die normierbaren Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators zwei wichtige Eigenschaften:

Zwei Eigenschaften normierbarer Eigenfunktionen eines hermiteschen Operators

1. Die Eigenwerte sind **reell**.
2. Eigenfunktionen, die zu unterschiedlichen Eigenwerten gehören, sind **orthogonal**.

Als Repetition der linearen Algebra wollen wir diese beiden Eigenschaften kurz beweisen:

1. Es sei

$$\widehat{Q}f = qf$$

(d.h., $f(x)$ ist eine Eigenfunktion von \widehat{Q} mit Eigenwert q) und es gilt²

$$\langle f|\widehat{Q}f\rangle = \langle \widehat{Q}f|f\rangle$$

(d.h., \widehat{Q} ist hermitesch). Dann gilt:

$$\langle f|\widehat{Q}f\rangle = \langle f|qf\rangle = q\langle f|f\rangle \quad \text{und} \quad \langle \widehat{Q}f|f\rangle = \langle qf|f\rangle = q^*\langle f|f\rangle$$

also: $q\langle f|f\rangle = q^*\langle f|f\rangle$

(q ist eine Zahl, die man vor das innere Produkt ziehen kann, und weil die erste Funktion in dem inneren Produkt konjugiert-komplex ist, muss das auch für das q auf der rechts auf der oberen Zeile gelten). Aber $\langle f|f\rangle$ kann nicht null sein (denn $f(x) = 0$ ist keine zulässige Eigenfunktion), also gilt $q = q^*$, und somit ist q reell. q.e.d.

2. Es sei

$$\widehat{Q}f = qf \quad \text{und} \quad \widehat{Q}g = q'g$$

und \widehat{Q} ist hermitesch. Dann gilt $\langle f|\widehat{Q}g\rangle = \langle \widehat{Q}f|g\rangle$ und damit

$$q'\langle f|g\rangle = q\langle f|g\rangle$$

(wieder existieren die inneren Produkte, weil die Eigenfunktionen nach Voraussetzung im Hilbert-Raum liegen). Doch weil q gemäss 1. reell ist, folgt weiter:

$$q'\langle f|g\rangle = q\langle f|g\rangle \quad \Leftrightarrow \quad (q' - q)\langle f|g\rangle = 0 \quad \stackrel{q' \neq q}{\Rightarrow} \quad \langle f|g\rangle = 0$$

Damit sind f und g orthogonal, wenn sie zu unterschiedlichen Eigenwerten q und q' gehören. q.e.d.

Das ist der Grund dafür, dass die stationären Zustände beispielsweise des unendlich tiefen Potentialtopfs orthogonal sind – sie sind Eigenfunktionen des Hamilton-Operators mit eindeutigen und unterschiedlichen Eigenwerten. Aber diese Eigenschaft ist keine nur ihnen oder auch nur ausschließlich dem Hamilton-Operator eigene Besonderheit, dasselbe gilt für determinierte Zustände von *beliebigen* Observablen.

Leider verrät uns 2. nichts über die entarteten Zustände ($q = q'$). Wenn jedoch zwei (oder mehr) Eigenfunktionen denselben Eigenwert haben, dann ist auch eine beliebige Linearkombination von ihnen eine Eigenfunktion mit demselben Eigenwert, und wir können mithilfe des Gram-Schmidt'schen Orthogonalisierungsverfahrens orthogonale Eigenfunktionen innerhalb jedes entarteten Unterraums *konstruieren*. Es ist – Gott sei dank! – praktisch nie nötig, das auch explizit durchzuziehen, aber es ist immer zumindest im Prinzip möglich. Daher kann man *selbst im Fall von Entartung* die Eigenfunktionen als orthogonal *ansetzen*, und beim weiteren Aufbau der Quantenmechanik werden wir davon ausgehen, das sei so geschehen.

²An dieser Stelle verlangen wir, dass die Eigenfunktionen im Hilbert-Raum liegen – andernfalls könnte das innere Produkt unter Umständen gar nicht existieren.

5 Die verallgemeinerte statistische Interpretation

Wir haben bereits gesehen, wie man die Wahrscheinlichkeit dafür berechnet, ein Teilchen an einem bestimmten Ort zu finden, und wie man den Erwartungswert für eine beliebige messbare Größe bestimmt. Am Beispiel des unendlich tiefen Potentialtopfs haben wir gelernt, wie man die möglichen Ergebnisse einer Energiemessung bestimmt. Nun sind wir genügend gerüstet, dass ich die verallgemeinerte statistische Interpretation darlegen kann, die all dies zusammenfasst und es Ihnen gestatten wird, die möglichen Ergebnisse einer beliebigen Messung und deren Wahrscheinlichkeiten zu berechnen. Zusammen mit der Schrödinger-Gleichung (die Ihnen verrät, wie sich die Wellenfunktion mit der Zeit entwickelt) ist das die Grundlage der Quantenmechanik.

Verallgemeinerte statistische Interpretation: Wenn Sie eine Observable $Q(x, p)$ an einem Teilchen im Zustand $\Psi(x, t)$ (resp. $|\Psi\rangle$) messen, erhalten Sie mit Bestimmtheit *einen* der Eigenwerte des hermiteschen Operators $\hat{Q}(x, -i\hbar \frac{d}{dx})$. Im Falle eines diskreten Spektrums erhält man den bestimmten Eigenwert q_n , der mit der orthonormierten Eigenfunktion $f_n(x)$ verbunden ist, mit der Wahrscheinlichkeit

$$|c_n|^2 \quad \text{mit} \quad c_n = \langle f_n | \Psi \rangle \quad (16)$$

Bei einer Messung "kollabiert" die Wellenfunktion zum entsprechenden Eigenzustand.

Diese statistische Interpretation unterscheidet sich vollständig von allem, dem wir in der klassischen Physik begegnet sind. Ein etwas anderer Blickwinkel macht dies vielleicht etwas einleuchtender: Die Eigenfunktionen des Operators einer Observablen sind *vollständig*, also lässt sich die Wellenfunktion als Linearkombination von ihnen schreiben:

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n f_n(x) \quad (17)$$

Da die Eigenfunktionen orthonormal sind, erhält man die Koeffizienten aus:

$$c_n = \langle f_n | \Psi \rangle = \int f_n(x)^* \Psi(x, t) dx \quad (18)$$

Qualitativ können Sie aus c_n ablesen, "wie viel f_n in Ψ enthalten ist"; angesichts dessen, dass eine Messung immer einen der Eigenwerte von \hat{Q} ergeben muss, scheint es plausibel, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, einen ganz bestimmten Eigenwert q_n zu erhalten, durch den "Gehalt an f_n " in Ψ festgelegt wird. Doch weil die Wahrscheinlichkeiten aus dem Betrag des Quadrats der Wellenfunktion berechnet werden, erhält man aus einer genauen Messung eigentlich $|c_n|^2$. Das ist die wesentliche Bürde der verallgemeinerten statistischen Interpretation.³

Natürlich muss die Gesamtwahrscheinlichkeit (summiert über alle möglichen Ergebnisse) gerade eins sein:

$$\sum_n |c_n|^2 = 1 \quad . \quad (19)$$

³Wieder einmal vermeide ich peinlich genau die allzu verbreitete Aussage " $|c_n|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Teilchen sich im Zustand f_n befindet". Das ist nämlich Unsinn. Das Teilchen ist im Zustand Ψ , Punkt. Eher kann man sagen, dass $|c_n|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass eine Messung von Q den Wert q_n ergibt. Es ist richtig, dass eine solche Messung den Zustand zur Eigenfunktion f_n kollabieren lässt; man müsste also eigentlich korrekt sagen " $|c_n|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen, dass sich *jetzt* im Zustand Ψ befindet, sich nach der Messung von Q im Zustand f_n befinden wird" – aber das ist eine völlig andere Aussage.

6 Inkompatible Observable

Zwei Observablen Q_1 und Q_2 , deren Operatoren \hat{Q}_1 und \hat{Q}_2 *nicht kommutieren*, bezeichnen wir als **inkompatible Observable**:

$$\text{inkompatible Observable: } [\hat{Q}_1, \hat{Q}_2] = \hat{Q}_1\hat{Q}_2 - \hat{Q}_2\hat{Q}_1 \neq 0 \quad (20)$$

Inkompatible Observable haben keine gemeinsamen Eigenfunktionen – zumindest können sie keinen *vollständigen* Satz von gemeinsamen Eigenfunktionen haben. Dagegen erlauben *kompatible* (d.h. kommutierende) Observable einen *vollständigen* Satz von gleichzeitigen Eigenfunktionen.⁴ Beispielsweise sind im Wasserstoffatom die Hamilton-Funktion, der Drehimpulsbetrag und die z -Komponente des Drehimpulses miteinander kompatible Observable, und es lassen sich gemeinsame Eigenfunktionen für alle drei konstruieren. Aber es gibt keine Eigenfunktion des Ortes, die auch eine Eigenfunktion des Impulses ist, weil diese Operatoren *inkompatibel* sind.

Man kann zeigen, dass die Inkompatibilität zweier Observablen mit einer *Unschärferelation* für diese zwei Observablen verknüpft ist. Überlegen wir nochmals, wie sich eine solche Unschärferelation im Labor Geltung verschafft – *warum* sollte man denn nicht (beispielsweise) sowohl Ort als auch Impuls eines Teilchens bestimmen können? Sie können natürlich den Ort des Teilchens messen, aber durch den Akt der Messung kollabiert die Wellenfunktion zu einer schmalen Spitze, die notwendigerweise einen breiten Bereich an Wellenlängen (und damit Impulsen) in ihrer Fourier-Zerlegung enthält. Wenn Sie dann den Impuls messen, kollabiert der Zustand zu einer langen sinusförmigen Welle mit einer (jetzt) wohldefinierten Wellenlänge – aber das Teilchen befindet sich dann nicht mehr unbedingt an dem Ort, den Sie in der ersten Messung bestimmt haben.⁵ Das Problem ist dabei einfach, dass die zweite Messung das Ergebnis der ersten hinfällig macht. Nur wenn die Wellenfunktion für beide Observable gleichzeitig ein Eigenzustand ist, kann man eine zweite Messung ohne Störung des Teilchenzustands durchführen (der zweite Kollaps der Wellenfunktion ändert in diesem Fall nichts). Doch das ist nur möglich, wenn die beiden Observablen kompatibel sind.

⁴Dies entspricht dem Befund, dass nichtkommutierende Matrizen nicht gleichzeitig diagonalisiert werden können (d. h. sie können nicht beide mit derselben Ähnlichkeitstransformation auf Diagonalf orm gebracht werden), wogegen kommutierende hermitesche Matrizen sich sehr wohl gleichzeitig diagonalisieren lassen.

⁵Niels Bohr hat sich sehr darum bemüht, den *Mechanismus* ausfindig zu machen, durch den die Messung beispielsweise von x den vorher existierenden Wert von p zerstört. Die Krux bei der Sache ist, dass man, um den Ort eines Teilchens bestimmen zu können, irgendwie nach dem Teilchen "stochern" muss – beispielsweise mit einem Lichtstrahl. Doch diese Photonen übertragen einen Impuls auf das Teilchen, dessen Größe Sie nicht beeinflussen können. Sie kennen dann zwar den Ort des Teilchens, aber den Impuls eben nicht mehr. Bohrs berühmte Debatten mit Einstein enthalten einige reizvolle Beispiele, die im Einzelnen zeigen, wie experimentelle Nebenbedingungen der Unschärferelation Geltung verschaffen. Einen begeisterten Bericht finden Sie in Bohrs Artikel in *Albert Einstein: Philosopher-Scientist*, Hrsg. P.A. Schilpp, Tudor, New York (1949).