Theoretical Biophysics
-
Quantum Theory and Molecular Dynamics

6. Vorlesung

Pawel Romanczuk
WS 2017/18

http://lab.romanczuk.de/teaching

Zusammenfassung letzte VL

- **Streuzuständ**e
  - Potentialschwelle
  - Potentialbarriere/Tunneleffekt
- **Endlicher Potentialtopf**
  - Gebundene Zustände
  - Streuung

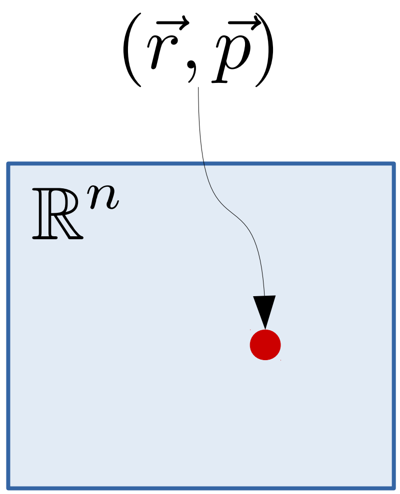
Formalismus der Quantentheorie

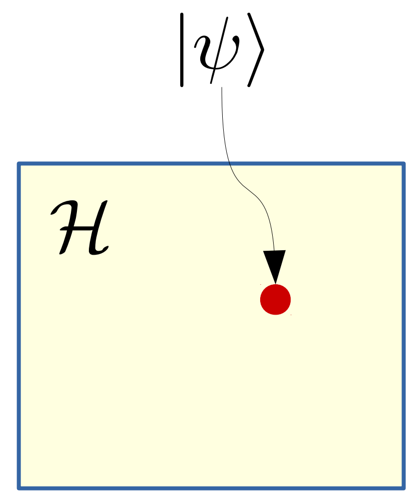
- In den vergangenen VL-en haben wir einige einfache quantenmechanische Modellsysteme kennengelernt, und erste Erfahrungen mit Wellenfunktionen und Operatoren gemacht.
- Allgemeine Eigenschaften der Quantentheorie, wie z.B. die Orthogonalität von Eigenfunktionen, ergeben sich direkt aus der grundlegenden mathematischen Struktur der Theorie (Operatorentheorie auf dem Hilbertraum) .
- Im folgenden wollen wir diesen Formalismus kurz kennenlernen, mit Rückgriffen auf die Inhalte der letzten Vorlesungen und Analogien zur linearen Algebra (streng genommen handelt es sich um eine Generalisierung der bekannten linearen Algebra)
- Kennenlerenen der sogenannten Dirac-Notation (Bra-Ket Notation)

Zustandsraum → Hilbertraum

klassisch: $\mathbb{R}^n$ als Vektorraum der physikalischen Zustände

QM: Die Zustände „leben“ in einem potentiell unendlich dimensionalen Vektorraum komplexer Funktionen
→ **Hilbertraum**





QM: Zwei 'Vektoren' im Hilbertraum die sich um einen konstanten skalaren Faktor unterscheiden, entsprechen dem gleichen physikalischen Zustand

$$|\psi\rangle \leftrightarrow a\,|\psi\rangle$$

Wellenfunktionen als Elemente des Hilbertraum

Der Hilbertraum ist im allgemeinen ein unendlichdimensionaler Vektorraum.

Die Vektoren sind jetzt Funktionen, definiert im Intervall [a,b].

Die Menge aller quadratintegrablen Funktionen

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

bildet den Hilbertraum.

Also sind Wellenfunktionen Elemente des Hilbertraums.

Eigenschaften - Hilbertraum

Sei $\mathcal{H}$ ein komplexer, linearer Vektorraum $\quad |\alpha\rangle\,, |\beta\rangle\,, |\gamma\rangle \in \mathcal{H} \quad c \in \mathbb{C}$

Dann gelten folgende Beziehungen:

- Addition: $$|\alpha\rangle + |\beta\rangle = |\beta\rangle + |\alpha\rangle \equiv |\alpha + \beta\rangle \in \mathcal{H}$$
- Multiplikation: $$c\,|\alpha\rangle = |\alpha\rangle\,c \equiv |c\alpha\rangle \in \mathcal{H}$$
- Assoziativität: $$|\alpha\rangle + (|\beta\rangle + |\gamma\rangle) = (|\alpha\rangle + |\beta\rangle) + |\gamma\rangle$$
- Nullvektor: $$\exists\,|\emptyset\rangle \in \mathcal{H} \text{ mit } \;|\alpha\rangle + |\emptyset\rangle = |\alpha\rangle$$ $$c\,|\emptyset\rangle = |\emptyset\rangle$$
- Inverse bezüglich Addition: $$\forall\,|\alpha\rangle\,\exists\,|-\alpha\rangle\;\text{ mit }\;|\alpha\rangle + |-\alpha\rangle = |\emptyset\rangle$$
- Distributivität: $$c(|\alpha\rangle + |\beta\rangle) = c\,|\alpha\rangle + c\,|\beta\rangle$$ $$(c_1 + c_2)\,|\alpha\rangle = c_1\,|\alpha\rangle + c_2\,|\alpha\rangle$$

Dimension Hilbertraum

Die Menge von Vektoren $\{|\alpha_i\rangle\}$ heißt linear unabhängig falls $\sum_{i=1}^{n} c_i\,|\alpha_i\rangle = |\emptyset\rangle$ nur durch $c_i = 0$ für alle *i* erfüllt ist.

Die Dimension von $\mathcal{H}$ ist die maximale Anzahl linear unabhängiger Vektoren in $\mathcal{H}$.

Analog zum $\mathbb{R}^2$

linear abhängig linear unabhängig

Im $\mathbb{R}^n$ gibt es maximal n-linear unabhängige Vektoren. Im allgemeinen kann aber $\mathcal{H}$ unendlich dimensional sein, daher auch unendlich viele unabhängige Vektoren.

Skalarprodukt

Der Hilbertraum $\mathcal{H}$ ist ein unitärer Vektorraum.

Einem paar von Vektoren $|\alpha\rangle\,, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$ ist ein Skalarprodukt zugeordnet

$$\langle\alpha|\beta\rangle \in \mathbb{C}$$

mit folgenden Eigenschaften:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\beta|\alpha\rangle^*$$ (Index * bedeutet komplex konjugiert)

$$\langle\alpha|c_1\beta_1 + c_2\beta_2\rangle = c_1\,\langle\alpha|\beta_1\rangle + c_2\,\langle\alpha|\beta_2\rangle$$

$$\langle c\alpha|\beta\rangle = c^*\,\langle\alpha|\beta\rangle = \langle\alpha|c^*\beta\rangle$$

$$\langle\alpha|\alpha\rangle \geq 0\;\forall\,|\alpha\rangle \in \mathcal{H}\;\mathrm{und}\,\langle\alpha|\alpha\rangle = 0 \Leftrightarrow |\alpha\rangle = |\emptyset\rangle$$

Für komplexe Funktionen → Skalarprodukt als Faltung:

$$\langle f|g\rangle = \int_\Omega dz\; f^*(z)g(z)$$

Orthogonalität und Norm

1) Zwei Vektoren $|\alpha\rangle\,, |\beta\rangle \in \mathcal{H}$ heißen orthogonal wenn $\langle\alpha|\beta\rangle = 0$

2) Die Norm von $|\alpha\rangle \in \mathcal{H}$ wird durch das Skalarprodukt bestimmt:

$$\|\alpha\| = \sqrt{\langle\alpha|\alpha\rangle} \geq 0$$

Die Norm erfüllt

- die Schwartz'sche Ungleichung $|\langle\alpha|\beta\rangle| \leq \|\alpha\|\|\beta\|$
- Dreiecksungleichung $\|\alpha\| - \|\beta\| \leq \|\alpha + \beta\| \leq \|\alpha\| + \|\beta\|$

Orthonormalbasis

Für endlich dimensionale $\mathcal{H}$ mit Dimension n existiert eine vollständige Orthonormalbasis $|\alpha_1\rangle, |\alpha_2\rangle, \ldots, |\alpha_n\rangle$ mit $\langle\alpha_i|\alpha_j\rangle = \delta_{ij}$

Jeder beliebige Vektor $|\beta\rangle \in \mathcal{H}$ kann als linear Kombination von Basisvektoren dargestellt werden:

$$|\beta\rangle = c_1 |\alpha_1\rangle + c_2 |\alpha_2\rangle + \ldots c_n |\alpha_n\rangle$$

mit $c_i = \langle\alpha_i|\beta\rangle$

$$\Rightarrow \quad |\beta\rangle = \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i\rangle \langle\alpha_i|\beta\rangle \quad \Rightarrow \quad \mathbb{1} = \sum_{i=1}^{n} |\alpha_i\rangle \langle\alpha_i|$$

Vollständigkeit und Separabilität

- $\mathcal{H}$ ist vollständig: Jede Cauchy-Folge $|\alpha_n\rangle$ konvergiert in $\mathcal{H}$.

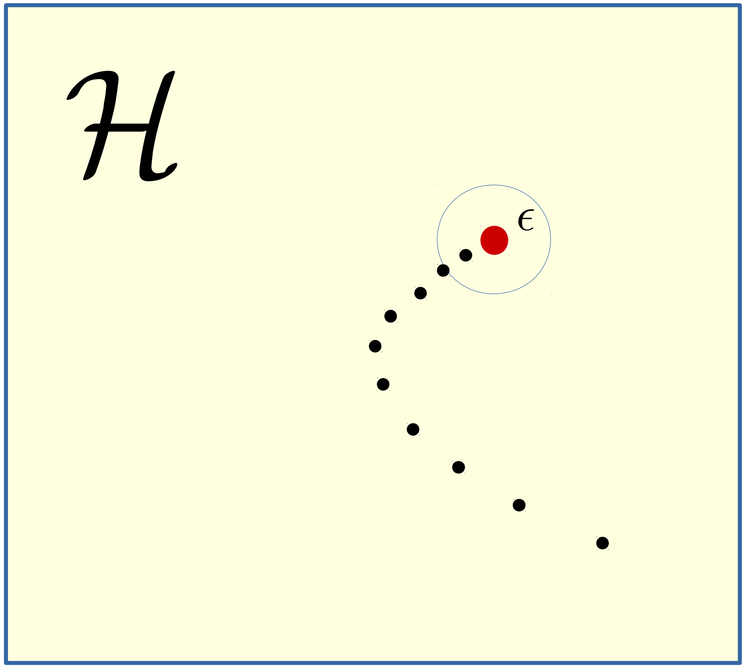
$$\forall \epsilon > 0 \quad \exists N \in \mathbb{N} \quad \forall n, m \leq N$$

$$\|\alpha_n - \alpha_m\| < \epsilon$$

$$\Downarrow$$

$$\lim_{n \to \infty} |\alpha_n\rangle = |\alpha\rangle \in \mathcal{H}$$

$\Rightarrow$ $\mathcal{H}$ hat keine „Löcher“



- $\mathcal{H}$ ist separabel: Für jedes Element $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$ existiert eine Cauchy-Folge mit $|\psi\rangle$ als Grenzvektor.

Unendlich Dimensionaler Raum

- $\mathcal{H}$ ist im allgemeinen abzählbar unendlich dimensional

- Allerdings gibt es in der QM auch endlich-dimensionale Unterräume, die dann analog zum euklidischen Räumen (siehe später QM-Drehimpulse und Spin)

- Entwicklung beliebiger Elemente

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \, |\alpha_i\rangle \qquad \langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}$$

$$c_i = \langle \alpha_i | \psi \rangle \qquad |\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i | \psi \rangle$$

$$\|\psi\|^2 = \sum_{i=1}^{\infty} |c_i|^2 < \infty \qquad \mathbb{1} = \sum_{i=1}^{\infty} |\alpha_i\rangle \langle \alpha_i|$$

Dualer Raum

$$\langle\phi| \qquad |\psi\rangle$$

„bra“ — Element von $\mathcal{H}^*$

„ket“ — Element von $\mathcal{H}$

Dualer Raum $\mathcal{H}^*$ zu $\mathcal{H}$: Die Menge aller linearen Abbildungen von $\mathcal{H}$ auf $\mathbb{C}$.

$$\langle\phi|\psi\rangle \in \mathbb{C}$$

Analogie zu Spalten- und Zeilenvektoren im $\mathbb{R}^n$:

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} = z \in \mathbb{R}$$

Uneigentliche Diracvektoren

Formal: Übergang möglich von diskreten i („eigentliche Vektoren")
zu kontinuierlichen x → „uneigentliche Vektoren"

$$|\alpha_i\rangle \to |\alpha_x\rangle$$

$$|\beta\rangle = \int dx\, |\alpha_x\rangle \langle\alpha_x|\beta\rangle \qquad\qquad \langle\alpha_x|\alpha_{x'}\rangle = \delta(x-x')$$

Erweiterter Hilbertraum → die Menge der eigentlichen und uneigentlichen Vektoren

Einheitliche Schreibweise:

$$|\beta\rangle = \sum\!\!\!\!\!\!\!\int\, |\alpha_{j/x}\rangle \langle\alpha_{j/x}|\psi\rangle$$

$$\sum\!\!\!\!\!\!\!\int = \begin{cases} \sum_j \dots & \text{für eigentliche Zustände} \\ \int dx \dots & \text{für uneigentliche Zustände} \\ \sum_j \dots + \int dx \dots & \text{für eigentliche und uneigentliche Zustände} \end{cases}$$

Lineare Operatoren

Lineare Operatoren → lineare Abbildungen auf dem Hilbertaum

$$\hat{A}\,|\alpha\rangle = |\beta\rangle$$

Eigenschaften:

$$(\hat{A}_1 + \hat{A}_2)\,|\alpha\rangle = \hat{A}_1\,|\alpha\rangle + \hat{A}_2\,|\alpha\rangle$$

$$(\hat{A}_1 \hat{A}_2)\,|\alpha\rangle = \hat{A}_1(\hat{A}_2\,|\alpha\rangle)$$

Nulloperator: $\hat{0}\,|\alpha\rangle = |\emptyset\rangle$

Einheitsoperator: $\mathbb{1}\,|\alpha\rangle = |\alpha\rangle$

Analogie zu $\mathbb{R}^n$: Lineare Operatoren ↔ Matrizen

Adjungierte Operatoren

Adjungierter Operator zu $\hat{A}$:

$$\hat{A}^\dagger \,|\beta\rangle = |\tilde{\beta}\rangle \quad \text{mit} \quad \langle\beta|\,\hat{A}\,|\alpha\rangle = \langle\tilde{\beta}|\alpha\rangle \qquad \forall\,|\alpha\rangle$$

Es gilt:

$$\langle\beta|\,\hat{A}\,|\alpha\rangle = \langle\alpha|\,\hat{A}^\dagger\,|\beta\rangle^*$$

Der adjungierte Operator $\hat{A}^\dagger$ wirkt im $\mathcal{H}^*$ wie $\hat{A}$ in $\mathcal{H}$

$$|\tilde{\alpha}\rangle = \hat{A}\,|\alpha\rangle = |\hat{A}\alpha\rangle \quad \Leftrightarrow \quad \langle\tilde{\alpha}| = \langle\alpha|\,\hat{A}^\dagger = \langle\hat{A}\alpha|$$

Analogie zur linearen Algebra: adjungierter Operator korrespondiert zu transponierter Matrix.

Hermitische Operatoren

Hermitischer (selbt-adjungierter) Operator: $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$

$$\langle \alpha | \, \hat{A}\alpha \rangle = \langle \hat{A}\alpha \, | \alpha \rangle$$

QM: Observablen werden durch hermitesche Operatoren dargestellt.

Eigenwertproblem für hermitesche Operatoren:

$$\hat{A} \underbrace{\boxed{|a\rangle}}_{\text{Eigenvektor}} = \underbrace{\boxed{a}}_{\text{Eigenwert}} \boxed{|a\rangle}$$

Eigenschaften Hermitische Operatoren

Erwartungswerte („Messungen“) eines hermiteschen Operators sind reel :

$$\langle\alpha|\,\hat{A}\alpha\rangle^* = \langle\alpha|\,\hat{A}^\dagger\alpha\rangle = \langle\alpha|\,\hat{A}\alpha\rangle$$

Eigenwerte sind reel:

$$a = \frac{\langle a|\,\hat{A}a\rangle}{\langle a|a\rangle}$$

Die Eigenzustände sind vollständig und zueinander orthogonal (→Basis):

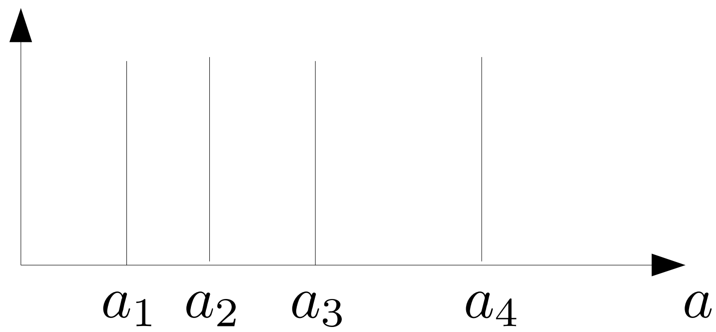
$$\hat{A}\,|a_i\rangle = a_i\,|a_i\rangle \quad \Rightarrow \quad \langle a_i|a_j\rangle = \delta_{ij}$$

Eigenvektoren $|a_i\rangle$ zu $\hat{A}$ korrespondieren zu sogenannten **determinierten Zuständen**: Die „Messung“ des Erwartungswertes ergibt immer die gleiche Zahl a_i .

Spektrum eines Hermiteschen Operators

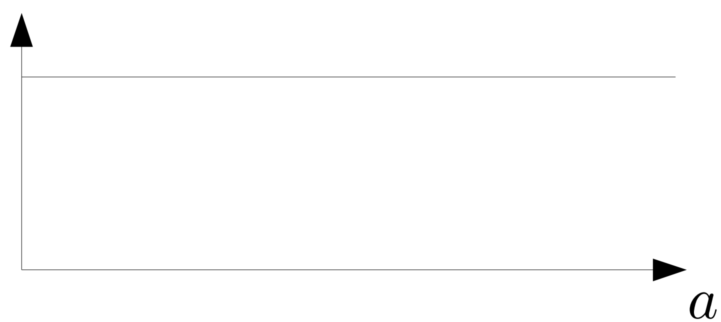
Die Menge aller Eigenwerte eines hermiteschen Operators bezeichnet man als dessen Spektrum.

- diskret



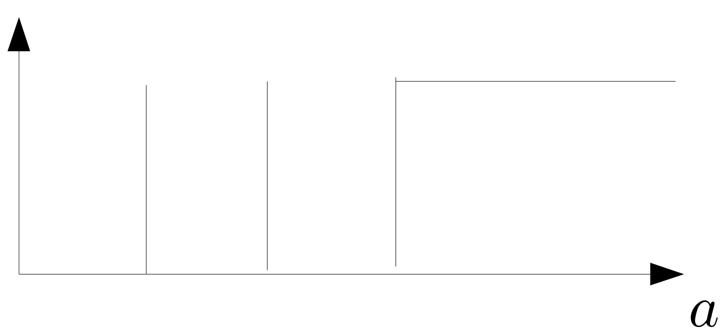
Beispiel: $\hat{H}$
unendl. Potentialtopf, harm. Oszillator

- kontinuierlich



Beispiel: $\hat{H}$
freies Teilchen

- diskret+ kontinuierlich



Beispiel: $\hat{H}$
endl. Potentialtopf

Paar wichtige Operatorentypen

Projektionsoperator:

$$\hat{P}_{|\alpha\rangle} := |\alpha\rangle\langle\alpha|$$

Projiziert einen beliebigen Zustand auf einen anderen:

$$\hat{P}_{|\alpha\rangle}|\beta\rangle = |\alpha\rangle\langle\alpha|\beta\rangle$$

Projektion über eine vollständiges Set von Eigenfunktionen:

$$\mathbb{1} = \sum\!\!\!\!\!\!\!\int \hat{P}_{|\alpha\rangle_{i/x}} = \sum\!\!\!\!\!\!\!\int |\alpha_{i/x}\rangle\langle\alpha_{i/x}|$$

Inverser Operator zu $\hat{A}$:

$$\hat{A}^{-1}\hat{A} = \hat{A}\hat{A}^{-1} = \mathbb{1}$$

Paar wichtige Operatorentypen

Unitäre Operatoren: $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$ bzw. $\hat{U}^\dagger \hat{U} = \hat{U}\hat{U}^\dagger = \mathbb{1}$

häufig dargestellt mit Hilfe eines hermiteschen Operators $\hat{A}$: $\hat{U} = e^{i\hat{A}}$

Sie definieren **unitäre Transformationen**: $|\tilde{\psi}\rangle = \hat{U}\,|\psi\rangle$

$$\hat{\tilde{A}} = \hat{U}\,\hat{A}\hat{U}^\dagger$$

Unitäre Transformationen lassen Skalarprodukte, Erwartungswerte, und Eigenwerte unverändert.

$$\langle\tilde{\psi}|\tilde{\phi}\rangle = \langle\psi|\,\hat{U}^\dagger\hat{U}\,|\phi\rangle$$

$$\langle\tilde{\psi}|\hat{A}\tilde{\phi}\rangle = \langle\psi|\,\hat{U}^\dagger\hat{U}\,\hat{A}\hat{U}^\dagger\hat{U}\,|\phi\rangle$$

Unitäre Transformationen lassen die Physik unverändert!

Beispiel aus der linearen Algebra: Rotation des Raumes um einen festen Winkel (Rotationsmatrix) is eine unitäre Transformation.

Matrixdarstellung eines Operators

Gegeben sei eine abzählbare Orthonormalbasis $\{|\alpha_i\rangle, i = 1, 2, \ldots\}$

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^{\infty} |\alpha_i\rangle \boxed{\langle\alpha_i|\psi\rangle} \rightarrow \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \end{pmatrix}$$

$$\boxed{\psi_i}$$

Dann können wir einen Operator als Matrix in der Basis $\{|\alpha_i\rangle\}$ darstellen:

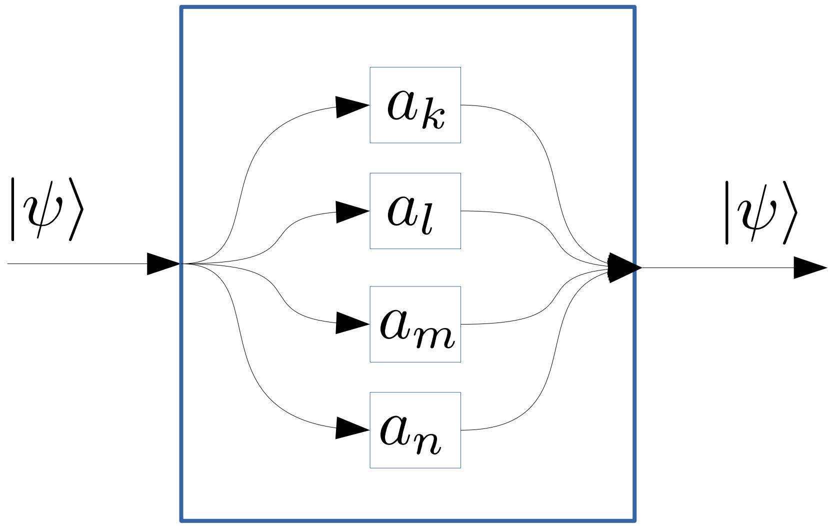
$$\hat{A} = \mathbb{1}\ \hat{A}\ \mathbb{1} = \sum_{i,j} |\alpha_i\rangle \langle\alpha_i| \hat{A} |\alpha_j\rangle \langle\alpha_j|$$

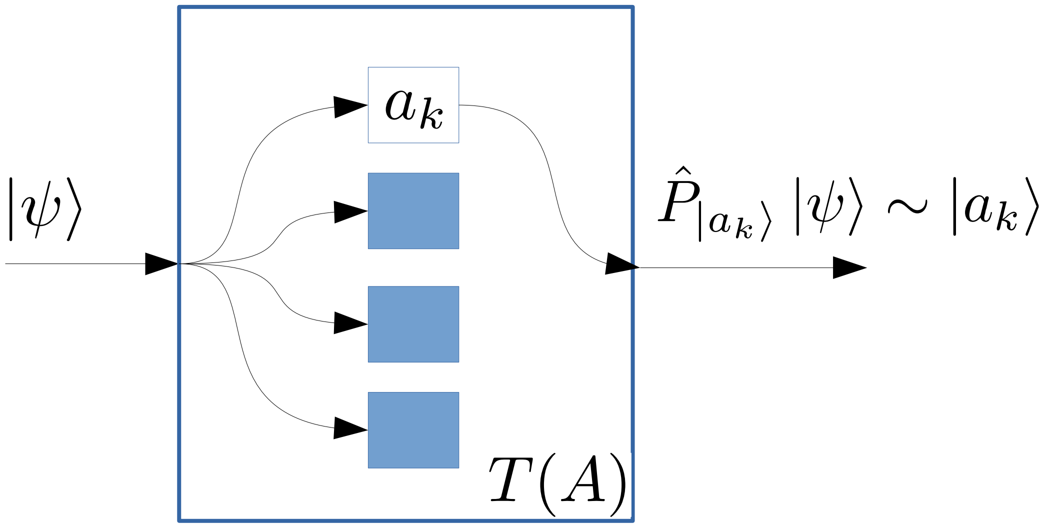
$$\boxed{A_{ij} = \langle\alpha_i| \hat{A} |\alpha_j\rangle}$$

$$A_{ij} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1l} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & & \\ A_{31} & A_{32} & \cdots & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \\ A_{k1} & & & A_{kl} & \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix}$$

Der Messprozess als „Determinator“

Gedankenexperiment → Messung von $\hat{A}$: Die Messaparatur ist ein „Trenner“ mit Blenden der den Zustand auf die Eigenzustände projiziert



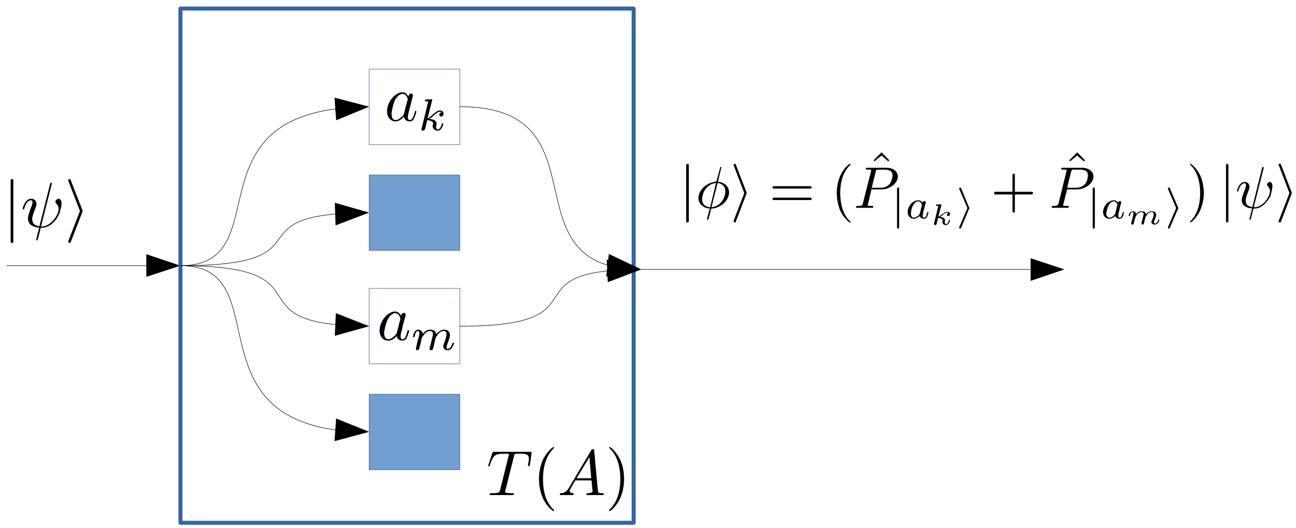


- alle Blenden offen
  → keine Messung

- nur ein Blende geöffnet
- Messung von $\hat{A}$
- Messergebnis a_k
- Zustand wurde präpariert als $|a_k\rangle$

Der Messprozess als „Determinator“

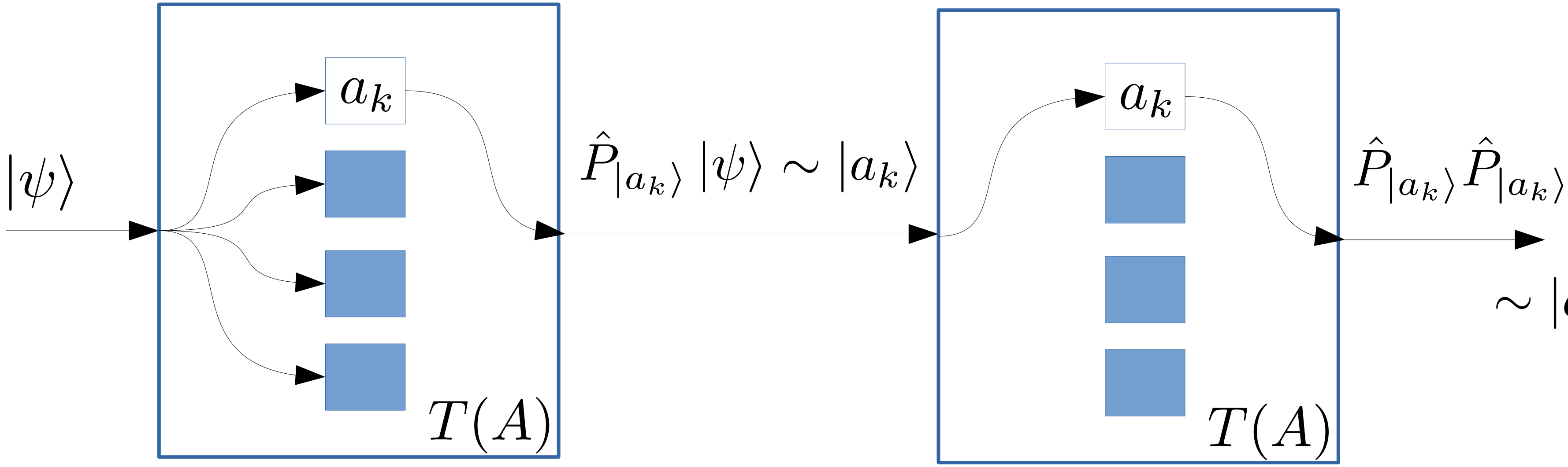
Trenner mit zwei geöffneten Blenden



Endzustand: Überlagerung zweier Eigenzustände

Der Messprozess als „Determinator“

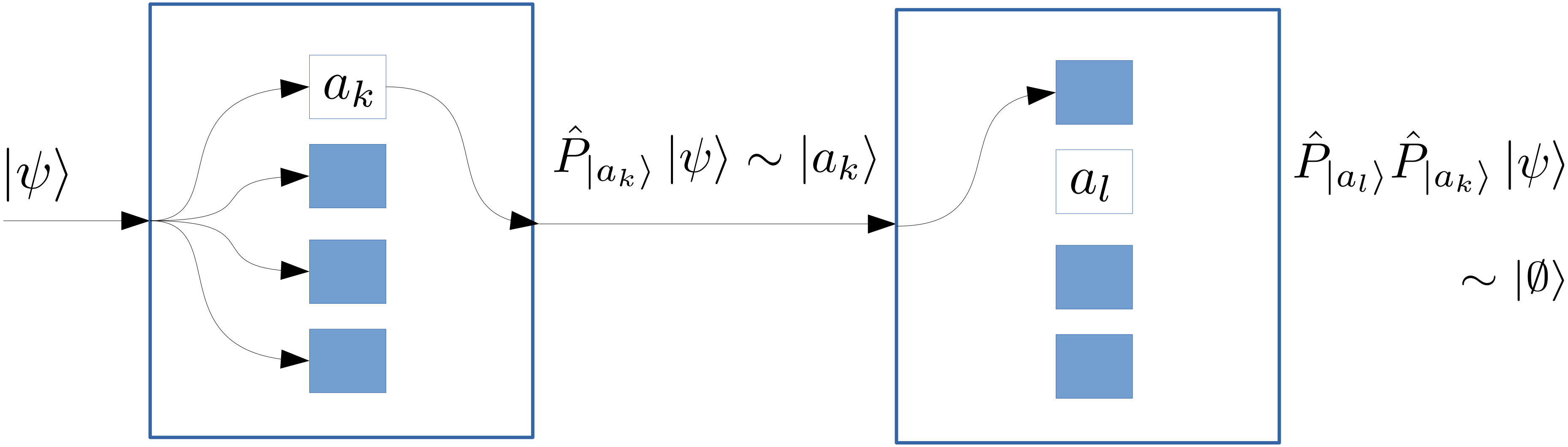
Wiederholte Messung der Observable $\hat{A}$



Die gleiche Blende geöffnet („veträglich“) → liefert das gleiche Ergebnis

Der Messprozess als „Determinator“

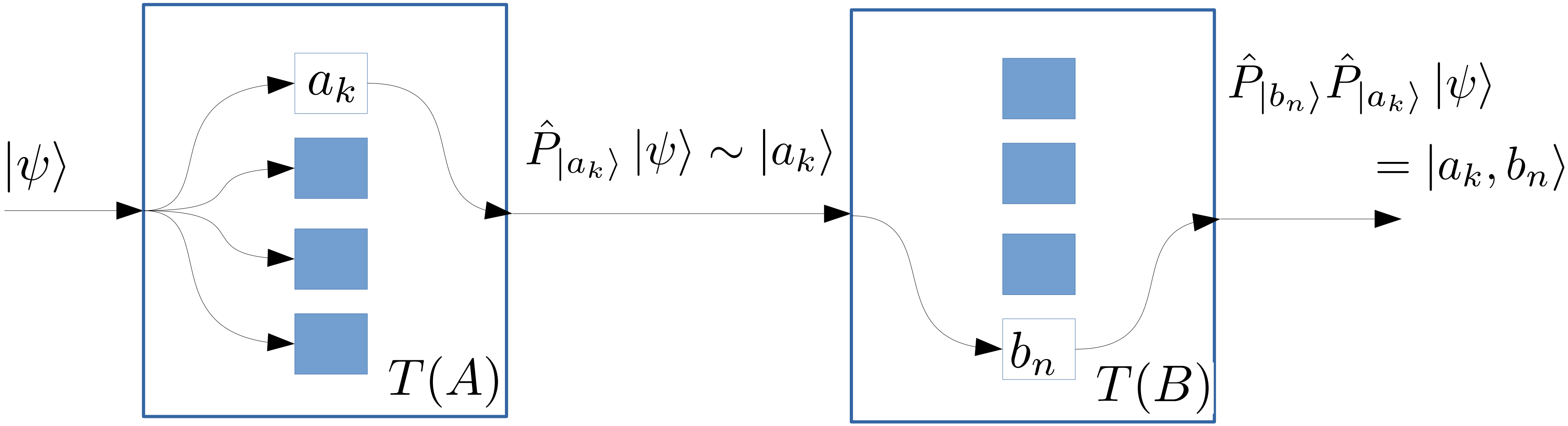
Wiederholte Messung der Observable $\hat{A}$



Verschiedene Blenden geöffnet („unveträglich“) → Nullzustand

Messung zweier verträglicher Observablen

Hinteinanderschaltung von Messung zweier simultan messbarer Observablen $\hat{A}$ und $\hat{B}$



Observablen sind verträglich, wenn die entsprechenden Operatoren kommutieren

$$[\hat{A}, \hat{B}] = 0$$

Schaltet man alle möglichen verträglichen Trenner hintereinander erhält man einen sogenannten **reinen Zustand.**