

Recap: Was bisher geschah

January 14, 2025

1 Der Formalismus der Quantenmechanik

1.1 Zustand und Hilbertraum

In der Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems durch einen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ in einem komplexen Vektorraum, dem Hilbertraum \mathcal{H} , beschrieben. Der Hilbertraum ist ein vollständiger Vektorraum mit einem inneren Produkt $\langle\phi|\psi\rangle$, und Zustandsvektoren sind in der Regel normiert ($\langle\psi|\psi\rangle = 1$). Zustände, die sich nur durch eine globale Phase $e^{i\phi}$ unterscheiden, sind physikalisch äquivalent. Jeder Zustand kann als Linearkombination einer Orthonormalbasis $\{|j\rangle\}$ des Hilbertraums dargestellt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_{j=0}^{d-1} \alpha_j |j\rangle, \quad \alpha_j \in \mathbb{C}. \quad (1)$$

1.2 Messung

Ein Operator \hat{A} ist eine lineare Abbildung, die einen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ auf einen neuen Zustandsvektor $\hat{A}|\psi\rangle$ abbildet. Hermitesche Operatoren repräsentieren physikalische Observablen und haben reale Eigenwerte. Die Eigenwerte λ_j eines hermiteschen Operators \hat{A} repräsentieren mögliche Messergebnisse. Die Eigenwertzerlegung ist:

$$\hat{A} = \sum_{j=0}^{d-1} \lambda_j \hat{P}_j, \quad \hat{P}_j = |\phi_j\rangle\langle\phi_j|, \quad (2)$$

mit den Bedingungen $\hat{P}_j \hat{P}_k = \delta_{jk} \hat{P}_j$ und $\sum_{j=0}^{d-1} \hat{P}_j = \mathbb{I}$. Bei einer projektiven Messung kollabiert der Zustand auf den Eigenzustand $|\phi_j\rangle$ mit Messergebnis λ_j , wobei die Wahrscheinlichkeit $P(\lambda_j) = |\langle\phi_j|\psi\rangle|^2$ ist. Zwei Observablen \hat{A} und \hat{B} sind gleichzeitig messbar, wenn $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Die Heisenbergsche Unschärferelation lautet:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle|. \quad (3)$$

1.3 Dynamik

Die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems wird durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle, \quad (4)$$

mit der Lösung $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\psi(0)\rangle$, wobei $\hat{U}(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ der unitäre Zeitentwicklungsoperator ist. Für stationäre Zustände gilt die zeitunabhängige Form:

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad (5)$$

Im Schrödinger-Bild verändern sich die Zustandsvektoren mit der Zeit, während die Operatoren zeitunabhängig bleiben. Im Gegensatz dazu sind im Heisenberg-Bild die Operatoren zeitabhängig, und die Zustände bleiben konstant.

1.4 Dichteoperatoren

Dichteoperatoren $\hat{\rho}$ ermöglichen die Beschreibung von gemischten Zuständen. Für reine Zustände gilt $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$, für gemischte Zustände eine gewichtete Summe:

$$\hat{\rho} = \sum_j p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|, \quad (6)$$

wobei p_j die Wahrscheinlichkeiten sind. Es gilt: $\hat{\rho} = \hat{\rho}^\dagger$, $\text{Tr}(\hat{\rho}) = 1$, und $\hat{\rho} \geq 0$. Messungen an gemischten Zuständen werden durch Wahrscheinlichkeiten $p(a) = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{P}_a)$ beschrieben, mit $\hat{P}_a = |\phi_a\rangle\langle\phi_a|$ als Projektor auf den Eigenraum des Operators \hat{A} . Die Dynamik des Dichteoperators wird durch die von-Neumann-Gleichung beschrieben:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (7)$$

2 Mathematische Methoden

2.1 Lineare Algebra

In endlichdimensionalen Hilberträumen bestehen konkrete Rechnungen praktisch immer aus linearer Algebra: Zustände werden als Vektoren oder Matrizen dargestellt, Operatoren als Matrizen, Kompositionen sind Matrixmultiplikationen. Die Grundlagen der linearen Algebra sollten ihr sicher beherrschen (Eigenwerte und Eigenvektoren finden, Diagonalisierung von Matrizen, etc.).

2.2 (Funktional-) Analysis

In unendlichdimensionalen Hilberträumen (meistens $L^2(\mathbb{R})$ oder $L^2(\mathbb{R}^3)$) wird der Zustand eines Systems durch eine Funktion beschrieben, sodass konkrete Rechnungen größtenteils aus Analysis bestehen (Ausnahmen sind die Systeme, für die es einen alternativen algebraischen Lösungsweg gibt, z.B. der harmonische Oszillator). Oft ist die zugrundeliegende Mathematik die Funktionalanalysis, aber dort setzen wir *keine* Vorkenntnisse voraus.

2.3 Dirac-Notation

Die Dirac- bzw. Braket-Notation erlaubt es, Rechnungen basisunabhängig und in kompakter Schreibweise durchzuführen. Im Umgang mit der Notation solltet ihr gut geübt sein.

2.4 Wahrscheinlichkeitstheorie

Quantenmechanik ist eine probabilistische Theorie, deren Vorhersagen aus Wahrscheinlichkeiten möglicher Messergebnisse bestehen. Die einfachsten Definitionen aus der Wahrscheinlichkeitstheorie solltet ihr daher kennen (Wahrscheinlichkeitsverteilung, Erwartungswert und Varianz, bedingte Wahrscheinlichkeit, Satz der totalen Wahrscheinlichkeit).

3 Verschiedene Hilberträume

3.1 Endlich-dimensionaler Hilbertraum

Der Hilbertraum beschreibt die Kinematik eines Systems, also die Menge der möglichen Zustände, die das System einnehmen kann.

3.1.1 Qubit Räume

Der Hilbertraum eines einfachen Systems, welches nur endlich viele Basiszustände einnehmen kann, ist \mathbb{C}^k , wobei k die Anzahl der orthogonalen Zustände angibt. Für ein Qubit ist \mathbb{C}^2 mit Standardbasis

$$|0\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |1\rangle \hat{=} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Diese Zustände sind orthogonal, und wir haben das Standard-Skalarprodukt

$$(a^* \langle 0| + b^* \langle 1|)(c |0\rangle + d |1\rangle) \hat{=} (a^* \quad b^*) \begin{pmatrix} c \\ d \end{pmatrix} = a^* c + b^* d \quad (9)$$

Wichtige Operatoren auf diesem Raum sind die Pauli-Matrizen, die gegeben sind durch

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

Diese haben die Eigenwerte ± 1 und erfüllen die Algebra

$$[\sigma_i, \sigma_j] := 2i\epsilon_{i,j,k}\sigma_k, \{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}, \quad (11)$$

wobei $[a, b] = ab - ba$, $\{a, b\} = ab + ba$ gilt.

3.2 Quadratintegrale Funktionen

Für Systeme, deren Lokalisation im Raum wichtig ist, bspw. ein Elektron im dreidimensionalen Raum, ist der Hilbertraum der Raum der quadratintegrierbaren Funktionen $L^2(\mathbb{R}^d)$, wobei d die Dimension des Raumes ist, in dem sich das System befindet. Ein Elektron hat also eine Wellenfunktion $\psi(x) \in L^2(\mathbb{R}^3)$, wobei wir das Skalarprodukt

$$\langle g|f \rangle = \int d^3x g^*(x)f(x) \quad (12)$$

definieren. Ein wichtiger Operator in diesem Hilbertraum ist der Multiplikationsoperator \hat{X}_i mit dem kanonisch konjugierten Impuls \hat{P}_j . Diese erfüllen die kanonischen Vertauschungsrelationen

$$[\hat{x}_i, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{i,j} \quad (13)$$

Der Ortsoperator hat delta-funktionsnormiert Eigenvektoren

$$\begin{aligned} \hat{x}_i |\vec{x}\rangle &= x_i |\vec{x}\rangle, \\ \langle \vec{x}|\vec{x}'\rangle &= \delta(\vec{x} - \vec{x}'). \end{aligned} \quad (14)$$

und für einen allgemeinen Zustand $|f\rangle$ ist die Wellenfunktion gegeben durch

$$f(\vec{x}) = \langle \vec{x}|f \rangle. \quad (15)$$

Damit haben wir folgende Wirkung von Impuls und Ortsoperator

$$\langle \vec{x}|\hat{x}_i|f \rangle = x_i f(\vec{x}), \quad \langle \vec{x}|\hat{p}_i|f \rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} f(\vec{x}) \quad (16)$$

3.3 Tensorprodukte

Die mathematische Operation zwei Systeme beschrieben durch Hilberträume $\mathcal{H}_1, \mathcal{H}_2$ zu einem neuen System zusammenzufügen ist gegeben durch das Tensorprodukt $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$. Wenn $\{|n\rangle_1\}$ eine Basis für \mathcal{H}_1 ist und $\{|k\rangle_2\}$ eine Basis für \mathcal{H}_2 , dann ist eine Basis für $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ durch $\{|n\rangle_1 \otimes |k\rangle_2\}$ gegeben. Der allgemeinste Vektor in diesem gemeinsamen Hilbertraum ist durch

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{d_1-1} \sum_{k=0}^{d_2-1} \psi_{n,k} |n\rangle_1 \otimes |k\rangle_2 \quad (17)$$

gegeben, wobei d_i die Dimension von \mathcal{H}_i ist und man häufig

$$|n\rangle_1 \otimes |k\rangle_2 = |n, k\rangle \quad (18)$$

schreibt. Die Dimensionen können endlich oder unendlich sein. Operatoren \hat{O} auf \mathcal{H}_1 werden durch die Einbettung

$$\begin{aligned} \hat{O} \otimes 1 |\psi\rangle &= \sum_{n,k} \psi_{n,k} (\hat{O} |n\rangle_1) \otimes |k\rangle_2 \\ &= \sum_{n,k,l} \psi_{n,k} O_{nl} |l\rangle_1 \otimes |k\rangle_2, \end{aligned} \quad (19)$$

beschrieben, wobei

$$O_{n,l} = \langle l|O|n \rangle. \quad (20)$$

4 Lösungen der Schrödingergleichung

4.1 Freie Teilchen

In einer Dimension ist das freie Teilchen:

- **Hilbertraum** $L^2(\mathbb{R})$
- **Hamiltonoperator** $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \cong \frac{\hat{p}^2}{2m}$
- **Lösungsansatz** $\psi = e^{ikx}$ führt zu $H\psi = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \psi$.
- **Energieeigenwerte** $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.
- **Wellenfunktion** $\psi = \int dx e^{ikx} g(x)$, wobei $\|\psi\|^2 = \int dx |g(x)|^2 < \infty$, oder gleich 1 im Falle einer normierten Wellenfunktion.

Die Eigenfunktionen $\psi_k = e^{ikx}$ sind nicht normierbar, da $\|\psi_k\|^2 = \int dx |e^{ikx}|^2 = \int dx 1 = \infty$. Eine "physikalische Wellenfunktion" muss deshalb durch eine Gewichtung $g(x)$ ausgedrückt werden, damit die Wellenfunktion normierbar ist.

In drei Dimensionen ist:

- **Hilbertraum** $L^2(\mathbb{R}^3)$
- **Hamiltonoperator** $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \cong \frac{\hat{p}^2}{2m}$, wo $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}$. Es ist $-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ in drei Dimensionen. $\vec{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$.
- **Lösungsansatz** $\psi = e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$ für $\vec{k}, \vec{x} \in \mathbb{R}^3$.
- **Schrödingergleichung** Durch Einsetzen des Ansatzes erhalten wir $\frac{\hbar(\vec{k} \cdot \vec{k})}{2m} \psi_k = E\psi_k$. Wir müssen die Wellenfunktion normieren!
- **Energieeigenwerte** $E_k = \frac{\hbar^2 \|\vec{k}\|^2}{2m}$, wobei $\|\vec{k}\|^2 = (\vec{k} \cdot \vec{k})$ ist.
- **Wellenfunktion** $\psi = \int dx e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} g(\vec{x})$, wobei $\|\psi\|^2 = \int dx |g(x)|^2 < \infty$, oder gleich 1 im Falle einer normierten Wellenfunktion. Die Funktion $g : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, bzw. $g \in L(\mathbb{R}^3)$.

Die Funktion von $g(\vec{x})$ ist analog wie oben zu verstehen.

4.2 Teilchen in der Box

In einer ein-dimensionalen Box der Breite a :

- **Hilbertraum** $L^2(\mathbb{R})$
- **Hamiltonoperator** $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, wo $V(x) = \begin{cases} 0 & x \leq a, x \geq 0 \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$

- **Randbedingungen** Ein Ansatz $\psi(x)$ muss $\psi(a) = \psi(0) = 0$ aufgrund der Stetigkeit der Wellenfunktion erfüllen. Zudem gilt $\psi(x) = 0$ außerhalb von $x \in [0, a]$.
- **Lösungen** $\psi_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}\right)$.
- **Energieeigenwerte** $E_k = \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2ma^2}$ aus den Randbedingungen.

Die Wellenfunktionen sind normiert, da auf kompaktem Intervall.

4.3 Harmonischer Oszillator

- **Hilbertraum** $L^2(\mathbb{R})$
- **Hamiltonoperator** $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$, wo $V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$.
- **Randbedingungen** $\psi(x) \rightarrow 0$ für $x \rightarrow \infty$.
- **Lösungen** Definiere $\hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}}(a - a^\dagger)$, $\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger)$. Es ist $a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle$, $a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle$. Definiere $N = a^\dagger a$. Hier ist $H |n\rangle = E_n |n\rangle$.
- **Energieeigenwerte** $E_n = \frac{\hbar\omega}{2}(2n+1)$.

4.4 Radialsymmetrische Potentiale

Falls $V(\vec{x})$ nur von $\|\vec{x}\|$ abhängt, ist das Problem *radialsymmetrisch*. Mit dem Separationsansatz $\psi(r, \theta, \varphi) = \phi(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ und dem Laplace Operator $\Delta = \frac{1}{r}\partial_r^2(r) - \frac{1}{r^2}\mathbb{L}^2$. Es gilt $\mathbb{L}^2(Y_{l,m}) = l(l+1)Y_{l,m}$. Dies sind die Eigenfunktionen des Winkelteils des Laplace-Operators in Kugelkoordinaten. Der Hilbertraum ist $L^2(\mathbb{R}^3)$, wobei wir die Identifikation (*Kugelkoordinaten*) vornehmen:

$$L^2(\mathbb{R}^3) = L^2(\mathbb{R}^+) \otimes L^2(S^2). \quad (21)$$

Hier beschreibt $S^2 = \{\vec{x} \in \mathbb{R}^3, \|\vec{x}\| = 1\}$, also die Kugeloberfläche in drei Dimensionen. Damit gilt die radiale Schrödingergleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr} \partial_r^2(r\phi(r)) + \frac{\hbar^2}{2mr^2}(l(l+1))(\phi(r)) + V(r)\phi(r) = E\phi(r). \quad (22)$$

Wir können

- Das **freie Teilchen**: $V(r) = 0$
- Der **unendlich tiefe sphärisch symmetrische Potentialtopf**: $V(x) = \begin{cases} 0 & r \leq a \\ \infty & \text{sonst.} \end{cases}$
- Der **endlich tiefe sphärisch symmetrische Potentialtopf**: $V(x) = \begin{cases} 0 & r \leq a \\ V_0 & r > a. \end{cases}$
- Der **radialsymmetrische harmonische Oszillator** $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$.

- Das **Zentralpotential** $V(r) = \frac{q}{r}$, wobei q eine Ladung darstellt ($q = e$ im Falle des Protons im Wasserstoffatom).

4.5 Wasserstoffatom

Die Schrödingergleichung im Fall $V(r) = \frac{e}{r}$ beschreibt ein Elektron im Coulombpotential des Atomkerns. Das Problem kann als Analogon des *Keplerproblems* der klassischen Mechanik verstanden werden (*Zweikörperproblem*). Wir wählen $\Psi_{nlm} = R_{nl}Y_{lm}(\theta, \varphi)$ als Separationsansatz. Die Lösungen sind:

$$R_{nl}(r) = \sqrt{\frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho). \quad (23)$$

Hier ist $\rho = \frac{2Zr}{na_0}$ und $a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}$ der *Bohr'sche Radius*. $L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)$ beschreibt die zugeordneten Laguerre Polynome.