

Theoretical Biophysics

-

Quantum Theory and Molecular Dynamics

2. Vorlesung

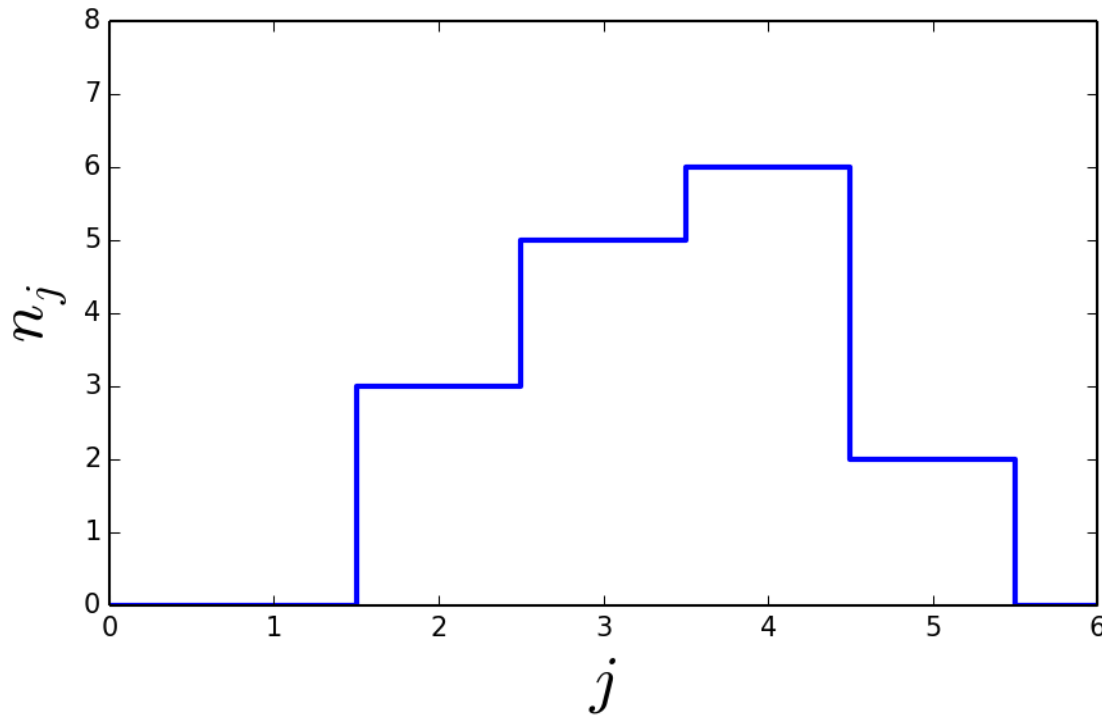
Pawel Romanczuk
WS 2016/17

Eine kurze Exkursion in die Wahrscheinlichkeitstheorie

Diskrete Variable

Wahrscheinlichkeit Wert j zu beobachten:

$$p_j = \frac{n_j}{n} \rightarrow \sum_j p_j = 1$$



$$\tilde{j} = 4 \quad \langle j \rangle \approx 3.44$$
$$\sigma \approx 0.93$$

$$\langle j \rangle = \sum_j j p_j$$

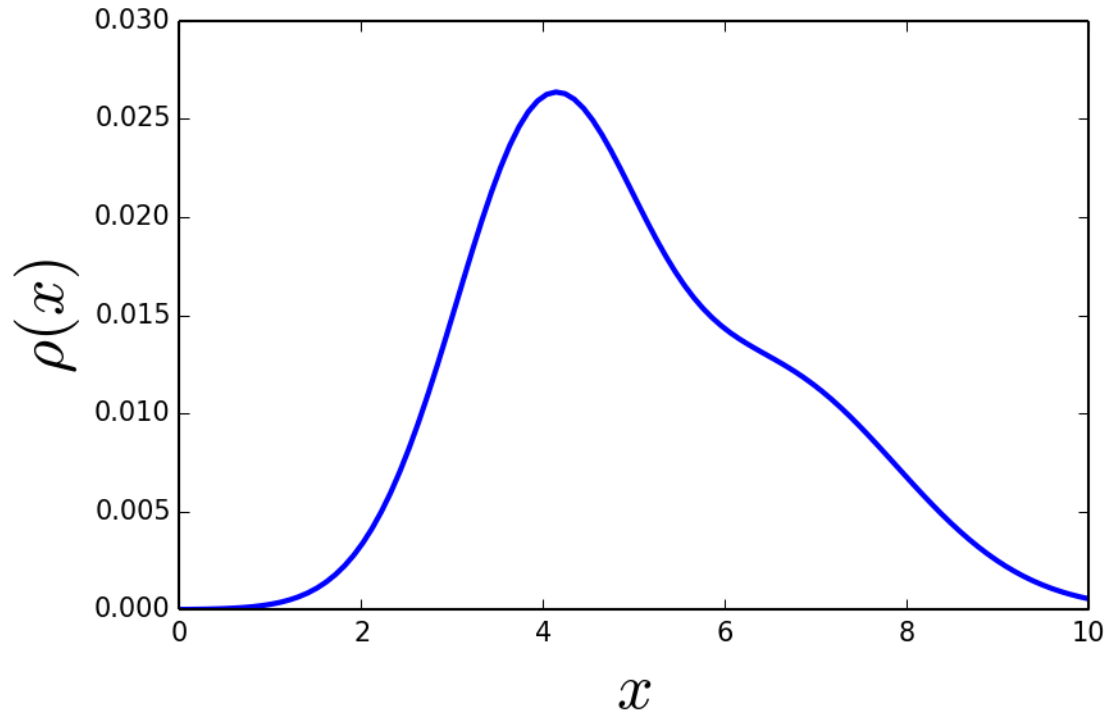
$$\langle j^2 \rangle = \sum_j j^2 p_j$$

$$\langle f(j) \rangle = \sum_j f(j) p_j$$

$$\sigma^2 = \langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2$$

Kontinuierliche Variable

Wahrscheinlichkeitsdichte: $\rho(x)$



$$\tilde{x} \approx 4.14 \quad \langle x \rangle \approx 5.02$$

$$\sigma \approx 1.69$$

$$p_{ab} = \int_a^b \rho(x) dx$$

$$\rightarrow \int_{\mathbb{R}} \rho(x) dx = 1$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \rho(x) dx$$

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \rho(x) dx$$

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

Grundlagen der Quantenmechanik

Wellenfunktion, Operatoren und Unschärferelation

Wellenfunktion

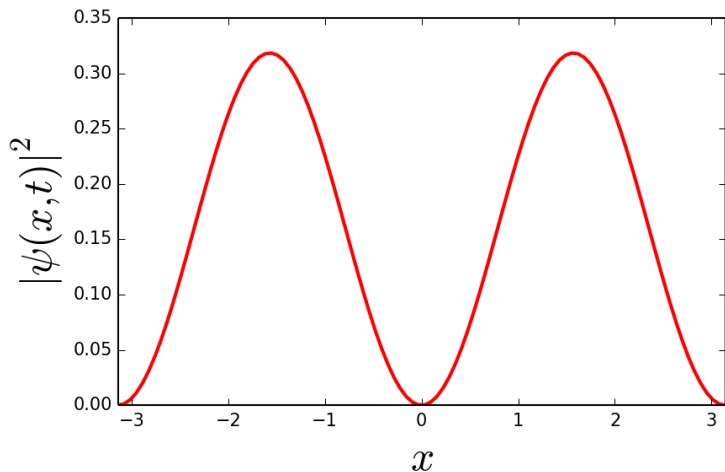
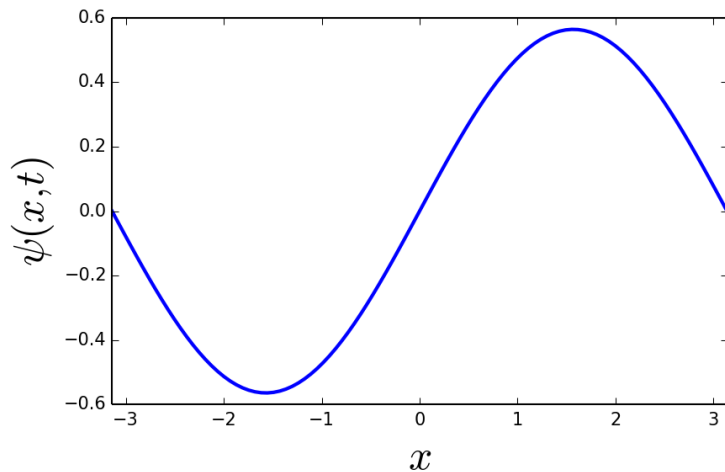
- Beschreibung des QM-Zustands durch eine Wellen-Fkt. (1. QM-Postulat), die im allgemeinen komplex-wertig ist.
- „Wahrscheinlichkeits“-Interpretation → Normierung:

$$\int_{\Omega} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = \int_{\Omega} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{\Omega} \rho(x, t) dx = 1$$

Ω : Räumlicher Definitionsbereich der Wellenfunktion
(z. B.: \mathbb{R} von $-\infty$ bis $+\infty$)

Normierung der Wellenfunktion

Beispiel: Eine einfache Wellenfunktion in 1d definiert im Raumbereich $[-\pi, +\pi]$:



$$\psi(x, t) = A \sin(x)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\pi}^{\pi} A^2 \sin^2(x) dx$$
$$1 = \left[\frac{A^2}{2} \left(x - \frac{1}{2} \sin(2x) \right) \right]_{-\pi}^{+\pi}$$

$$= A^2 \pi$$

$$\rightarrow A = \sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$\psi(x, t) = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \sin(x)$$

Normierung der Wellenfunktion

Die Bewegungsgleichung für Wellenfunktionen ist die Schrödinger Gleichung (5. Postulat der QM):

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) &= \hat{H} \psi(\vec{r}, t) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t)\end{aligned}$$

in 1d:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x, t) \psi(x, t)$$

Frage: Ist die Normierung der Wellenfunktion erhalten auch wenn diese sich in der Zeit entwickelt?

Zeitliche Entwicklung der Normierung

Ausgangspunkt:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x, t)|^2 dx$$

Produktregel:
$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi|^2 = \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}$$

Normale und komplex-konjugierte Schrödinger-Gleichung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \psi &= + \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi - \frac{i}{\hbar} V \psi \\ \frac{\partial}{\partial t} \psi^* &= - \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^* + \frac{i}{\hbar} V \psi^* \end{aligned}$$

Zeitliche Entwicklung der Normierung

Alles kombiniert liefert:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x, t)|^2 = \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi - \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^* \right) \psi \right]$$

Jetzt ziehen wir eine Ortsableitung raus,
und führen eine partielle Integration aus: $\partial_x^2 \psi = \partial_x (\partial_x \psi)$

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right) \psi \right]_{-\infty}^{+\infty}$$

Für $x \rightarrow \pm\infty$ muss $\psi \rightarrow 0$ gelten, daher:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 0$$

**Erhaltung der Wahrscheinlichkeit
(QM-Version d. Massenerhaltung)**

Orts- und Impulsoperatoren

Erwartungswert des Ortes: $\langle x \rangle(t) = \int_{\Omega} x |\psi(x, t)|^2 dx$

Änderung des Orts-Erwartungswertes (siehe vorherige Rechnung):

$$\begin{aligned} \frac{d\langle x \rangle(t)}{dt} &= \int_{\Omega} x \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x, t)|^2 dx \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \int_{\Omega} \left[\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \left(\frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right) \psi \right] dx \end{aligned}$$

mit partieller Integration erhalten wir unter Ausnutzung von $\frac{\partial x}{\partial x} = 1$:

$$\frac{d\langle x \rangle(t)}{dt} = \underline{-\frac{i\hbar}{m} \int_{\Omega} \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} dx}$$

$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \underline{\langle v \rangle}$ Änderung des Ortserwartungswertes
→ Erwartungswert der Geschwindigkeit

Orts- und Impulsoperatoren

Erwartungswert des Impulses:
$$\langle p \rangle(t) = m \frac{d\langle x \rangle}{dt}$$
$$= -i\hbar \int_{\Omega} \psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi dx$$

Erinnerung 4. Postulat der QM:
$$\langle A \rangle(t) = \int_{\Omega} \psi^* \hat{A} \psi dx = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle$$

$$\langle x \rangle = \int_{\Omega} \psi^* \{x\} \psi dx = \langle \psi | \hat{x} \psi \rangle$$

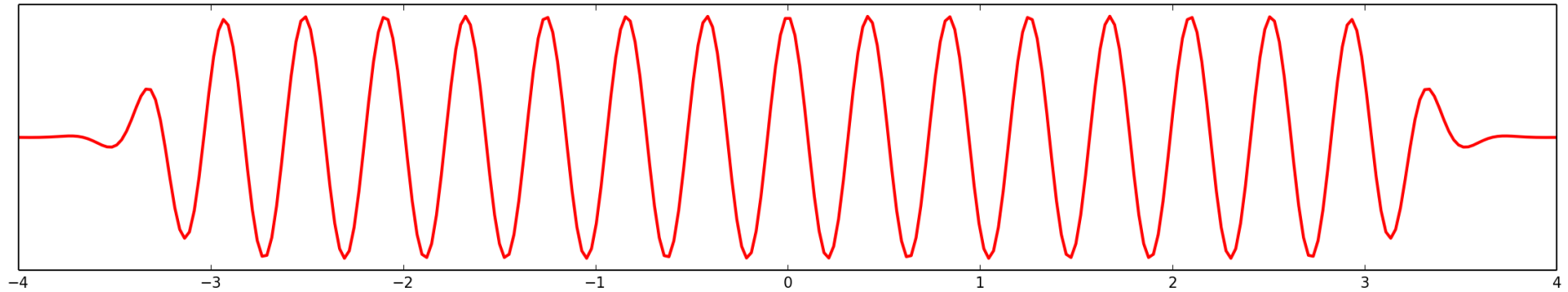
$$\langle p \rangle = \int_{\Omega} \psi^* \left\{ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right\} \psi dx = \langle \psi | \hat{p} \psi \rangle$$

→ Definitionen des Ortsoperators \hat{x} und des Impulsoperators \hat{p} .

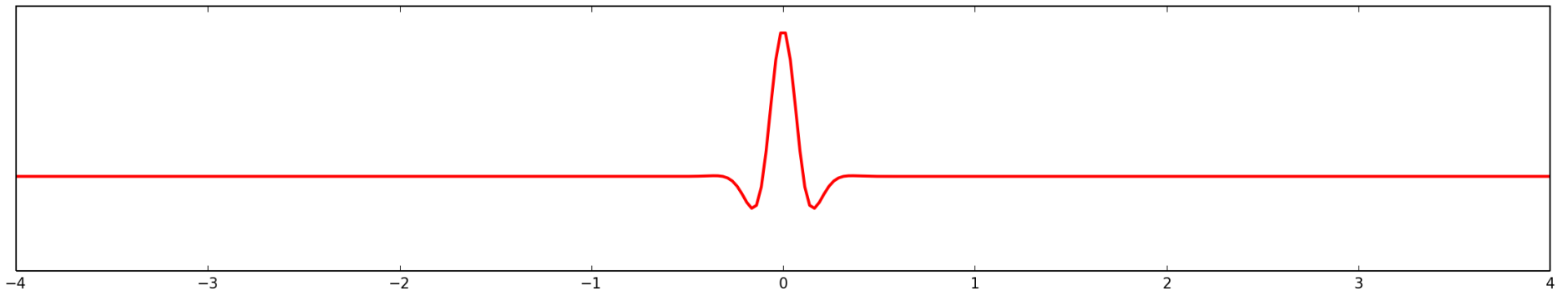
Wichtige Observablen & Operatoren

Name	Observable	Operator	Operation
Ort	\mathbf{r}	$\hat{\mathbf{r}}$	multipliziere mit \mathbf{r}
Impuls	\mathbf{p}	$\hat{\mathbf{p}}$	$-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$
kinetische Energie	T	\hat{T}	$-\frac{i\hbar}{2m}\Delta_{\mathbf{r}}$
potentielle Energie	$V(\mathbf{r})$	$\hat{V}(\mathbf{r})$	multipliziere mit $\hat{V}(\mathbf{r})$
Gesamtenergie	E	\hat{H}	$-\frac{i\hbar}{2m}\Delta_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r})$
Drehimpuls	\mathbf{L}	$\hat{\mathbf{L}}$	$\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}})$
Drehimpuls x -component	l_x	\hat{l}_x	$-i\hbar(y\partial_z - z\partial_y)$

Die Unschärferelation



→ Wellenlänge λ ziemlich genau bestimmbar dafür aber der Ort ungenau.



→ Wellenlänge λ unklar dafür aber der Ort ziemlich genau bestimmbar.

Die Unschärferelation

Wir erinnern uns an die de-Broglie Beziehung aus der Einleitung:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = \hbar k$$

(λ - Wellenlänge, k - Kreiswellenzahl)

→ Je „unklarer“ die Wellenlänge desto „unklarer“ der Impuls.

Heisenberg'sche Unschärferelation:

Der Impuls eines Teilchens ist umso weniger genau definiert, je genauer der Ort bestimmt ist:

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2}$$

σ_a : Standardabweichung der Größe a

Zeitunabhängige Schrödinger Gleichung

Lösung der Schrödinger-Gleichung

Schrödinger Gleichung in 1d mit zeitunabhängigen Potential:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t)$$

Lösungsansatz **Separation der Variablen**: $\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi = \psi \frac{d\phi}{dt}, \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \phi \frac{d^2 \psi}{dx^2}$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung und durch $\psi\phi$ teilen liefert:

$$i\hbar \frac{1}{\phi(t)} \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V = E = \text{const.}$$

Das ist nur möglich wenn beide Seiten gleich einer Konstanten sind!

Zeitunabhängige Schrödinger-Gl.

Wir erhalten zwei separate gewöhnlich Differentialgleichungen. Die erste, aus dem zeitabhängigen Teil, lautet:

$$\frac{d}{dt}\phi = -\frac{i}{\hbar}E\phi$$

mit der allgemeinen Lösung: $\phi(t) = Ce^{-i\frac{E}{\hbar}t}$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit, können wir $C=1$ setzen. (Normierung über den ortsabhängigen Teil der Wellenfunktion)

Die zweite Gleichung lautet:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = E\psi$$

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Stationäre Zustände

Die Wellenfunktion:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$$

ist zwar zeitabhängig. Das gilt aber nicht für die Wahrscheinlichkeitsdichte:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \Psi^* \Psi = \psi^* e^{+\frac{iE}{\hbar}t} \psi e^{-\frac{iE}{\hbar}t} = |\psi(x)|^2$$

→ Jede separierbare Lösung entspricht einem **stationären Zustand**.

→ Jeder beliebige Erwartungswert einer Observablen ist zeitlich konstant:

$$\langle A \rangle = \int_{\Omega} \Psi^* \hat{A} \Psi dx = \text{const.}$$

Insbesondere gilt: $\langle x \rangle = \text{const.}, \quad \langle p \rangle = 0$

Allgemeine Lösung der Schrödinger-Gl.

Die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gl. ergibt sich aus einer Linearkombination von separierbaren Lösungen:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n}{\hbar} t} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(x, t)$$

- Überlagerung von Lösungen zu verschiedenen (erlaubten) Energien E .
- Für allgemeine Lösungen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte zeitabhängig!

Anfangsbedingung ($t=0$) legt die Dynamik fest:

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x)$$

Überlagerung zweier stationärer Zustände

Anfangsbedingung:

$$\Psi(x, 0) = c_1\psi_1(x) + c_2\psi_2(x)$$

Die allgemeine zeitabhängige Lösung ergibt sich einfach aus:

$$\Psi(x, t) = c_1\psi_1(x)e^{-\frac{iE_1}{\hbar}t} + c_2\psi_2(x)e^{-\frac{iE_2}{\hbar}t}$$

Für die Wahrscheinlichkeitsdichte folgt nach kurzer Rechnung unter Hilfe der Euler'schen Formel:

$$|\Psi(x, t)|^2 = c_1^2\psi_1^2 + c_2^2\psi_2^2 + 2c_1c_2\psi_1\psi_2 \cos\left(\frac{E_2 - E_1}{\hbar}t\right)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte oszilliert mit der Winkelfrequenz:

$$\omega = \frac{E_2 - E_1}{\hbar}$$

Das freie Teilchen

Das freie Teilchen

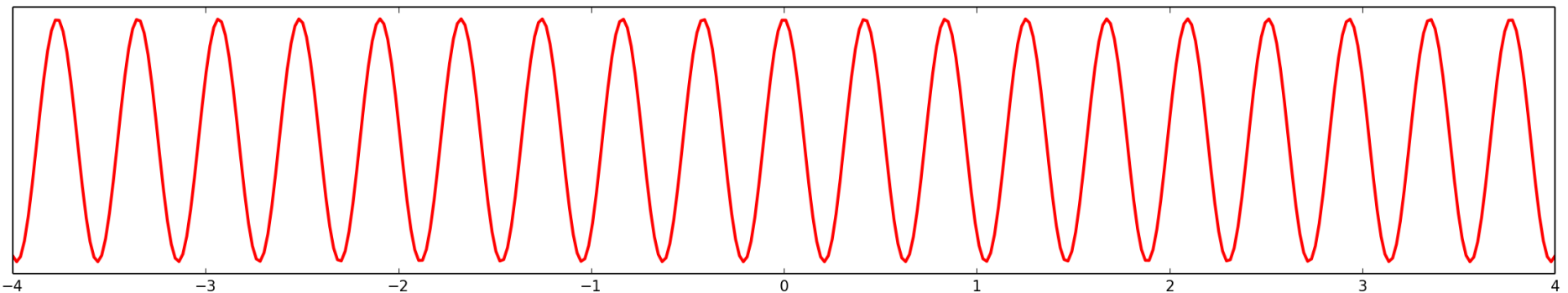
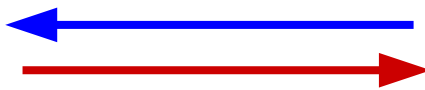
Für $V(x)=0$ lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = E\psi \quad \text{bzw.} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -k^2 \psi, \quad \text{mit } k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

mit der allgemeinen Lösung: $\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$

Die volle zeitabhängigen Lösungen sind ebene Wellen:

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} + Be^{-i(kx + \frac{\hbar k^2}{2m} t)}$$



Ebene Wellen

Ebene Wellen als „stationäre“ Lösungen für freie Teilchen

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}, \quad k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}$$

führen zu Problemen:

- quantenmechanische Geschwindigkeit (Phasengeschwindigkeit):

$$v_{qm} = \frac{\omega}{k} = \sqrt{\frac{E}{2m}} = \frac{v_{klass}}{2}$$

- nicht normierbar:

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \int_{-a}^{+a} \Psi_k^* \Psi_k(x, t) dx = |A|^2 \int_{-a}^{+a} dx = \infty$$

Freies Teilchen als Wellenpaket

Überlagerung von ebenen Wellen:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} A(k) e^{i(kx - \omega t)} dk$$

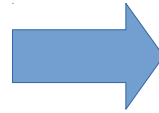
wobei $A(k)$ und $\Psi(x, t)$ über die Fourier-Transformation verbunden sind:

$$A(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t = 0) e^{-ikx} dk$$

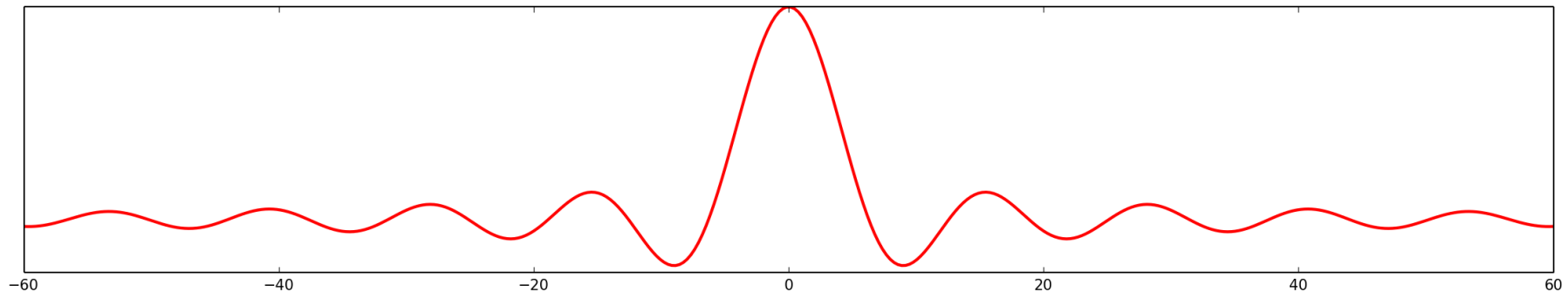
→ Wellenfunktion kann zum Zeitpunkt $t=0$ „lokalisiert“ werden und ist normierbar!

Wellenpaket - Beispiel

$$A(k) = \begin{cases} A_0 & \text{für } |k| < \Delta k/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$



$$\begin{aligned} \Psi(x, 0) &= \frac{A_0}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\Delta k/2}^{\Delta k/2} e^{ikx} dk \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} A_0 \frac{\sin\left(\frac{\Delta k x}{2}\right)}{x} \end{aligned}$$



Die Breite der Wellenfunktion ist näherungsweise: $\Delta x \approx \frac{4\pi}{\Delta k}$

→ „klassische“ Unschärferelation aus den Eigenschaften der Fourier-Transformation

Geschwindigkeit eines freien Teilchens

Die Geschwindigkeit eines freien Teilchens ist nicht durch die Phasengeschwindigkeit der Wellenfunktion

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} \neq v_{qm}$$

sondern durch die Gruppengeschwindigkeit:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{\hbar k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar k}{m} = v_{qm}$$

