

Theoretical Biophysics

-

Quantum Theory and Molecular Dynamics

4. Vorlesung

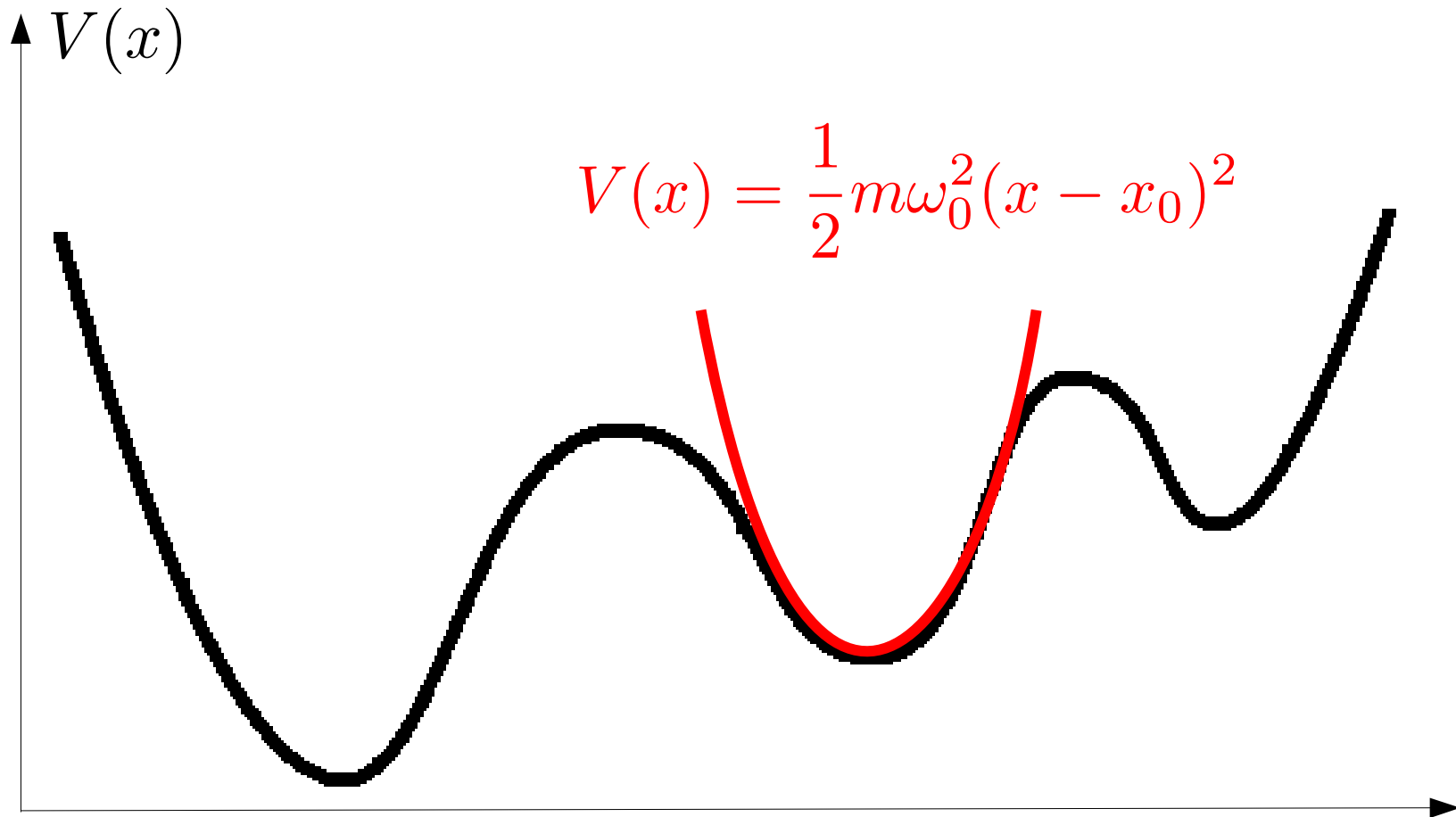
Pawel Romanczuk
WS 2016/17

Zusammenfassung letzte VL

- Orts- und Impulsdarstellung
- Gaussches Wellenpaket
- Unendl. Potentialtopf

Lösungen in 1d und 2d, und Anwendung

Der quantenmechanische harmonische Oszillator



$$V(x) \approx V_{min} + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial x^2} V(x_{min})}_{m\omega_0^2} (x - x_{min})^2$$

Erinnerung: klassischer harm. Oszillator

- Rückstellende Kraft proportional zur Auslenkung

$$F = -m\omega^2 x$$

- Periodische Schwingung als Lösung:

$$x(t) = x_{max} \cos(\omega t + \phi_0)$$

- Mit der Energie:

$$E = \frac{mv^2}{2} + V(x) = \frac{m}{2}\omega^2 x_{max}^2$$

→ alle Energien erlaubt

Der quantenmechanische harmonische Oszillator

$$\hat{H}\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \psi(x) = E \psi(x)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = \left(\frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} x^2 - \frac{2mE}{\hbar} \right) \psi(x)$$

Zur Lösung der obigen Gleichung untersuchen wir zuerst das Verhalten für $x \rightarrow \pm\infty$
Mit dem Ansatz:

$$\psi(x) = e^{\frac{-\beta x^2}{2}} f(x)$$

Der quantenmechanische harmonische Oszillator

Einsetzen liefert:

$$\begin{aligned} (\cancel{\beta^2 x^2} - \beta) e^{-\frac{\beta x^2}{2}} f(x) - 2\beta x e^{-\frac{\beta x^2}{2}} f'(x) + e^{-\frac{\beta x^2}{2}} f''(x) &= \\ &= \left(\cancel{\frac{m^2 \omega^2}{\hbar^2} x^2} - \frac{2mE}{\hbar} \right) e^{-\frac{\beta x^2}{2}} f(x) \end{aligned}$$

Mit $\beta = \frac{m\omega}{\hbar}$ fällt jeweils der erste Term auf beiden Seiten weg.

→ Wir erhalten die Differentialgleichung:

$$f''(x) - 2\beta x f'(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar} - \beta \right) f(x) = 0$$

Potenzreihenansatz

$$f(x) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j x^j$$

$$f'(x) = \sum_{j=0}^{\infty} j c_j x^{j-1}$$

$$f''(x) = \sum_{j=0}^{\infty} j(j-1)c_j x^{j-2} = \sum_{j=0}^{\infty} (j+2)(j+1)c_{j+2} x^j$$

Daraus erhalten wir die Differentialgleichung:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left[(j+2)(j+1)c_{j+2} - 2\beta j c_j + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \beta \right) c_j \right] x^j = 0$$

Die Potenzreihe auf der linken Seite wird nur Null wenn die Klammer für alle Potenzen gleich Null wird. Also folgt:

$$c_{j+2} = \frac{2\beta j c_j + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \beta \right) c_j}{(j+2)(j+1)}$$

Bedingung für Normierung

Die Potenzreihe für $f(x)$ muss abbrechen, da sonst die Gesamtwellenfunktion nicht normierbar ist.

Falls sie nicht abbricht erhalten wir für $j \rightarrow \infty$

$$\frac{c_{j+2}}{c_j} \rightarrow \frac{2\beta}{j} = \frac{\beta}{j/2}$$

Und für gerade und ungerade j :

$$c_{2j} \sim \frac{\beta^j}{j!} c_0 \quad c_{2j+1} \sim \frac{\beta^j}{j!} c_1$$

Für grosse $|x|$ wird die Funktion von hohen Potenzen dominiert:

$$\begin{aligned} f(x) &\sim \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\beta^j}{j!} c_0 x^{2j} + \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\beta^j}{j!} c_1 x^{2j+1} = c_0 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\beta x^2)^j}{j!} + x c_1 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(\beta x^2)^j}{j!} \\ &= \boxed{c_0 e^{\beta x^2} + x c_1 e^{\beta x^2}} \end{aligned}$$

Divergiert!

Energie-Eigenwerte

Die Potenzreihe bricht an der Stelle $j=n$ wenn folgende Gleichung erfüllt ist:

$$2\beta n + \beta - \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

Mit $\beta = m\omega_0/\hbar$ erhalten wir die Energie-Eigenwerte des Harmonischen Oszillators:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots$$

Insbesondere ist die Grundzustandsenergie:

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega > 0$$

Hermite'sche Polynome

$$H_n(z) = (-1)^n e^{z^2} \frac{d^n}{dz^n} e^{-z^2}$$

$$H_0(z) = 1$$

$$H_3(z) = 8z^3 - 12z$$

$$H_1(z) = 2z$$

$$H_4(z) = 16z^4 - 48z^2 + 12$$

$$H_2(z) = 4z^2 - 2$$

$$H_5(z) = 32z^5 - 160z^3 + 120z$$

Die H.P. sind Lösungen der folgenden Differentialgleichung:

$$H_n''(z) - 2zH_n'(z) + 2nH_n(z) = 0$$

Vergleich mit

$$f''(x) - 2\beta x f'(x) + \left(\frac{2mE}{\hbar} - \beta \right) f(x) = 0$$

führt auf:

$$f(x) = A_n H_n(\sqrt{\beta}x)$$

Wellenfunktionen

Wir erhalten für die Wellenfunktion zu den Energieeigenwerten als:

$$\psi_n(x) = A_n e^{-\frac{\beta x^2}{2}} H_n(\sqrt{\beta}x)$$

Für die Hermite Polynome gilt:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz H_m(z) H_n(z) = 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn}$$

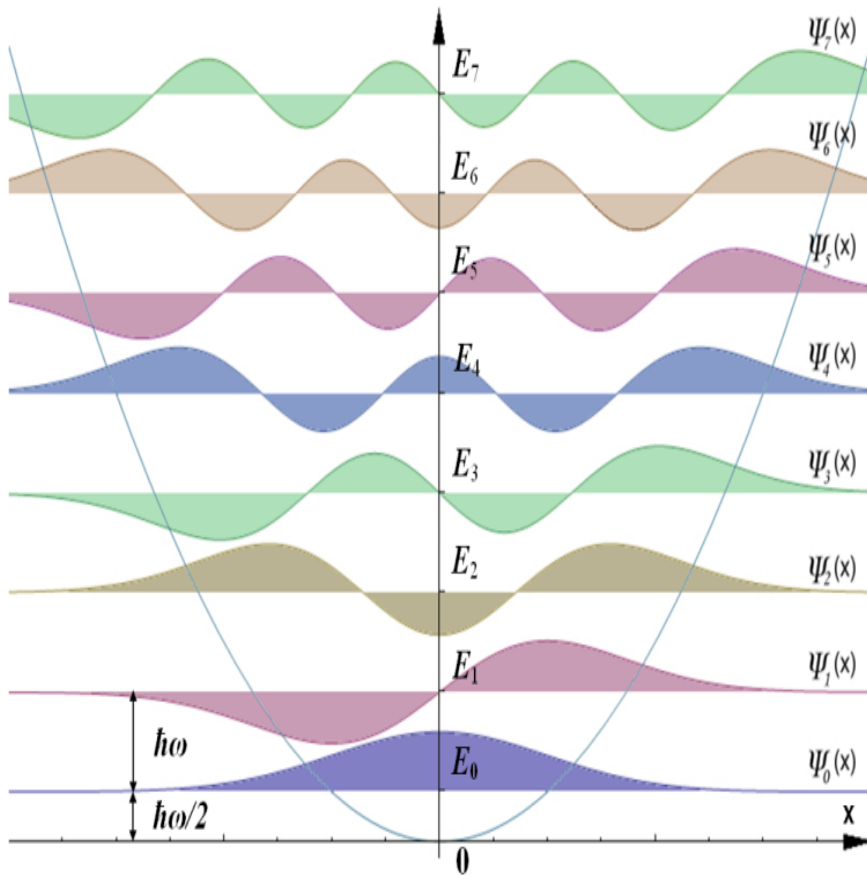
Somit gilt:

$$\begin{aligned} \langle \psi_n | \psi_m \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_n^* \psi_m = A_n A_m \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta x^2} H_n(\sqrt{\beta}x) H_m(\sqrt{\beta}x) \\ &= \frac{A_n A_m}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-z^2} H_n(z) H_m(z) \\ &= \frac{A_n^2}{\sqrt{\beta}} 2^n n! \sqrt{\pi} \delta_{mn} \end{aligned}$$

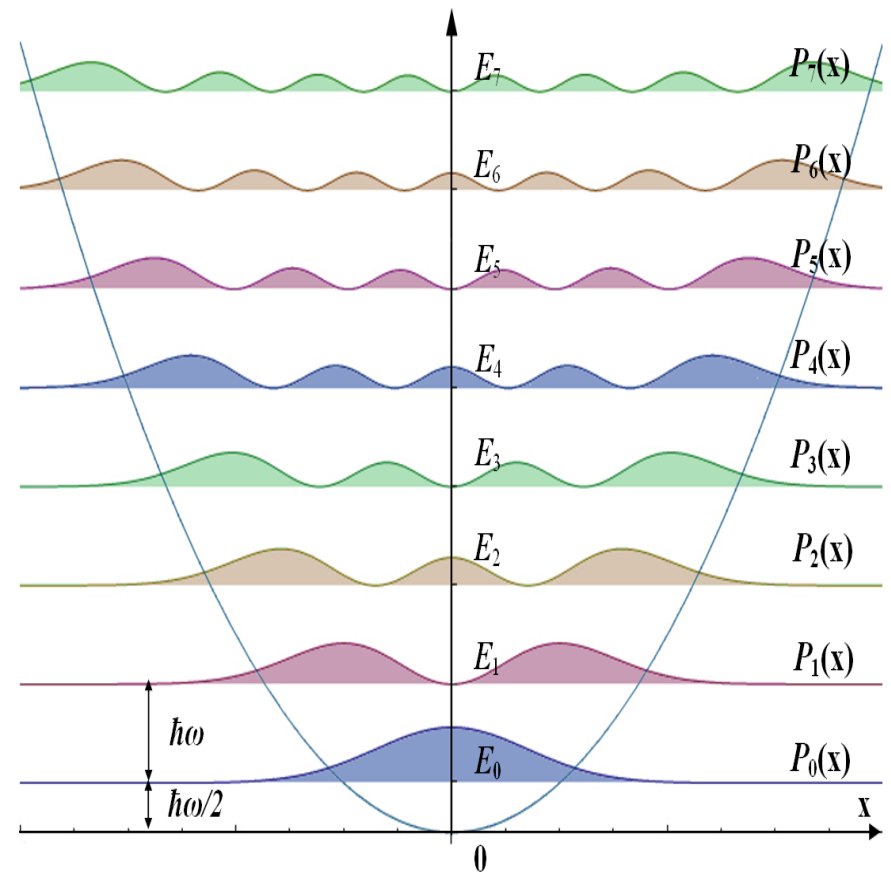
**Vollständiger, orthonormaler
Satz von Eigenfunktionen**

Wellenfunktionen und Wahrscheinlichkeitsdichten

$$\psi_n(x)$$



$$|\psi_n(x)|^2$$



Harmonischer Oszillator – Ein alternativer Lösungsweg

$$\hat{H}\psi = \frac{1}{2m} [\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2] \psi = E\psi$$

Mit Impulsoperator: $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

Die Grundidee ist den Ausdruck in Klammern zu faktorisieren.
Für Zahlen (nicht Operatoren!) wäre das einfach:

$$u^2 + v^2 = (iu + v)(-iu + v)$$

Operatoren lassen sich nicht so einfach vertauschen, da im allgemeinen: $\hat{A}\hat{B}\psi \neq \hat{B}\hat{A}\psi$

Wir wollen uns dennoch die folgenden Operatoren genauer ansehen:

$$\hat{a}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} (\mp i\hat{p} + m\omega\hat{x})$$

Harmonischer Oszillator – Ein alternativer Lösungsweg

$$\begin{aligned}\hat{a}_- \hat{a}_+ &= \frac{1}{2\hbar m\omega} (i\hat{p} + m\omega\hat{x})(-i\hat{p} + m\omega\hat{x}) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega} [\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2 - im\omega(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})]\end{aligned}$$

Mit dem Kommutator: $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ erhalten wir:

$$\hat{a}_- \hat{a}_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega_0} [\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2] - \frac{i}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}]$$

$$[\hat{x}, \hat{p}]f(x) = \left[x \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x} f \right) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (xf) \right] = i\hbar f(x)$$

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$$

**Kanonische
Vertauschungsrelation**

Harmonischer Oszillator – Ein alternativer Lösungsweg

$$\hat{a}_- \hat{a}_+ = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} + \frac{1}{2} \qquad \hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}_- \hat{a}_+ - \frac{1}{2} \right)$$

Für die Vertauschung gilt:

$$\hat{a}_+ \hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} - \frac{1}{2} \qquad \hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right)$$

Desweiteren gilt:

$$[\hat{a}_+, \hat{a}_-] = 1$$

Somit können wir die Schrödinger-Gleichung für den harmonischen Oszillator wie folgt schreiben:

$$\hbar\omega \left(\hat{a}_\pm \hat{a}_\mp \pm \frac{1}{2} \right) \psi = E\psi$$

Auf- und Absteigeoperatoren

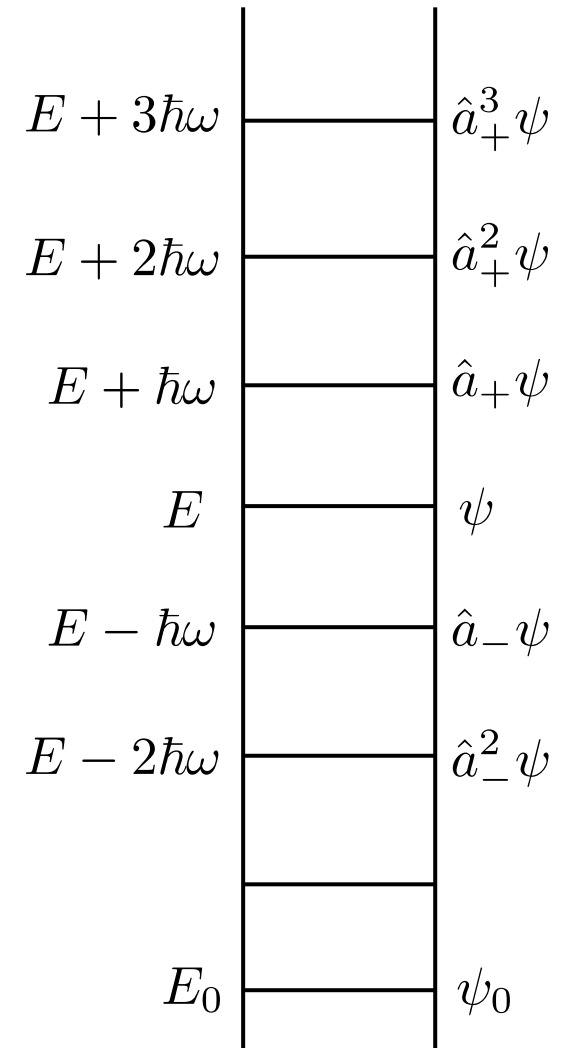
Es gilt:

$$\hat{H}(\hat{a}_+\psi) = \hbar\omega \left(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2} \right) (\hat{a}_+\psi) = (E + \hbar\omega)(\hat{a}_+\psi)$$

$$\hat{H}(\hat{a}_-\psi) = \hbar\omega \left(\hat{a}_-\hat{a}_+ + \frac{1}{2} \right) (\hat{a}_-\psi) = (E - \hbar\omega)(\hat{a}_-\psi)$$

Somit können wir aus einer bekannten Lösung direkt Lösungen nächst höherer und niedriger Energie erzeugen!

a_{\pm} : Leiteroperatoren bzw. Auf- und Absteigeoperatoren:



Grundzustand

Aus der Bedingung $\hat{a}_- \psi_0 = 0$ können wir die Grundzustandsfunktion bestimmen über die Lösung der DGL:

$$\frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}} \left(\hbar \frac{\partial}{\partial x} + m\omega x \right) \psi_0 = 0 \quad \frac{\partial}{\partial x} \psi_0 = -\frac{m\omega}{\hbar} x \psi_0$$

Die Lösung lautet:

$$\psi_0(x) = A e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

Normierung:

$$1 = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\frac{m\omega}{\hbar} x^2} = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}}$$

ergibt

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

Erlaubte Energien und allg. Lösung

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

Einsetzen in die Schrödinger Gleichung: $\hbar\omega \left(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2}\right) \psi_0 = E_0\psi_0$

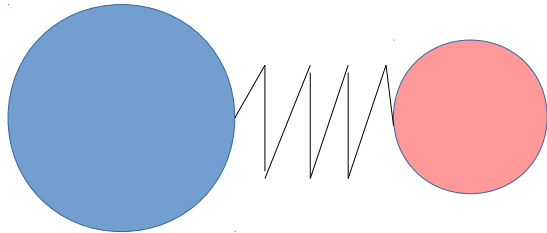
Liefert mit $\hat{a}_-\psi_0 = 0$ die Grundzustandsenergie: $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$

Von hier aus können wir über den Aufsteigeoperator alle angeregten Zustände und ihre Energien berechnen:

$$\psi_n(x) = A_n (\hat{a}_+)^n \psi_0(x) \quad \text{mit} \quad E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

→ Hermite'sche Polynome

Molekülschwingungen



$$E_{vib} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_0$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad \alpha = \left. \frac{d^2 V_{mol}}{dr^2} \right|_{r=r_0}$$

μ : reduzierte Masse

α : molekulare Federkonstante

$V_{mol}(r)$: molekulares Bindungspotential

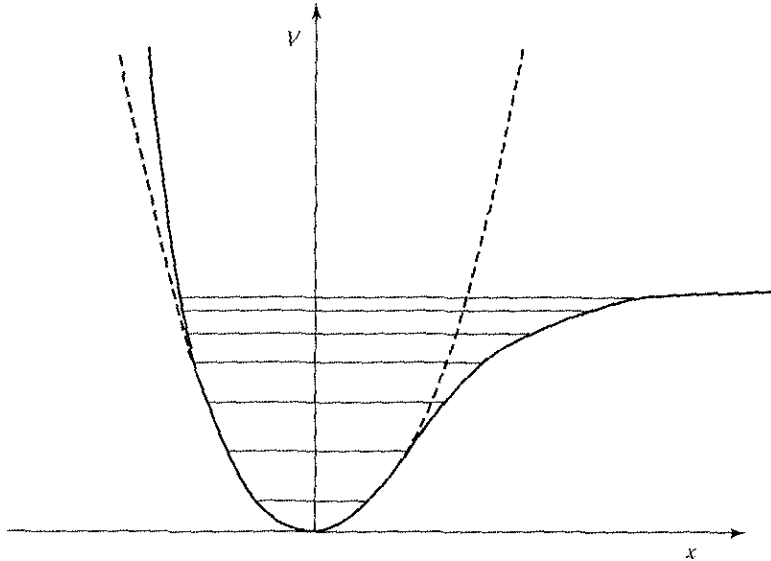
r_0 : Gleichgewichtsabstand

Auswahlregel für
Schwingungsübergänge:
(kommt später)

$$\Delta n = \pm 1$$

Einsetzen von realistischen Werten ergibt Energiedifferenzen im Infrarotbereich.

Molekülschwingungen



Molekülpotential ist im allgemeinen nicht symmetrisch:

- Stärkere Abstossung bei kleinen Abständen
- Schwächere Anziehung bei großen Abständen bis hin zur Dissoziation

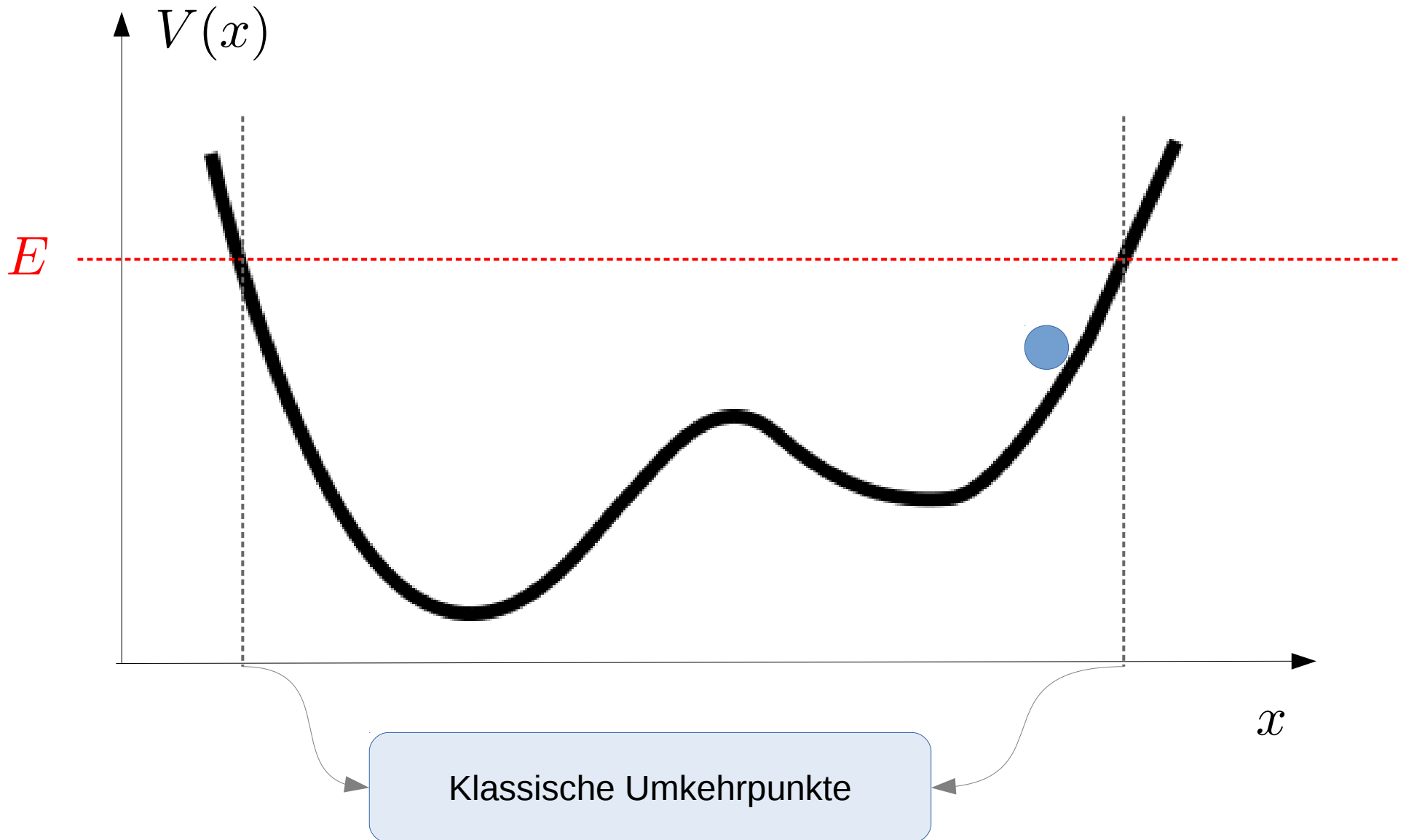
→ harmonischer Oszillator nur eine gute Näherung für niedrige Zustände.

Korrektur für anharmonische Potentiale:

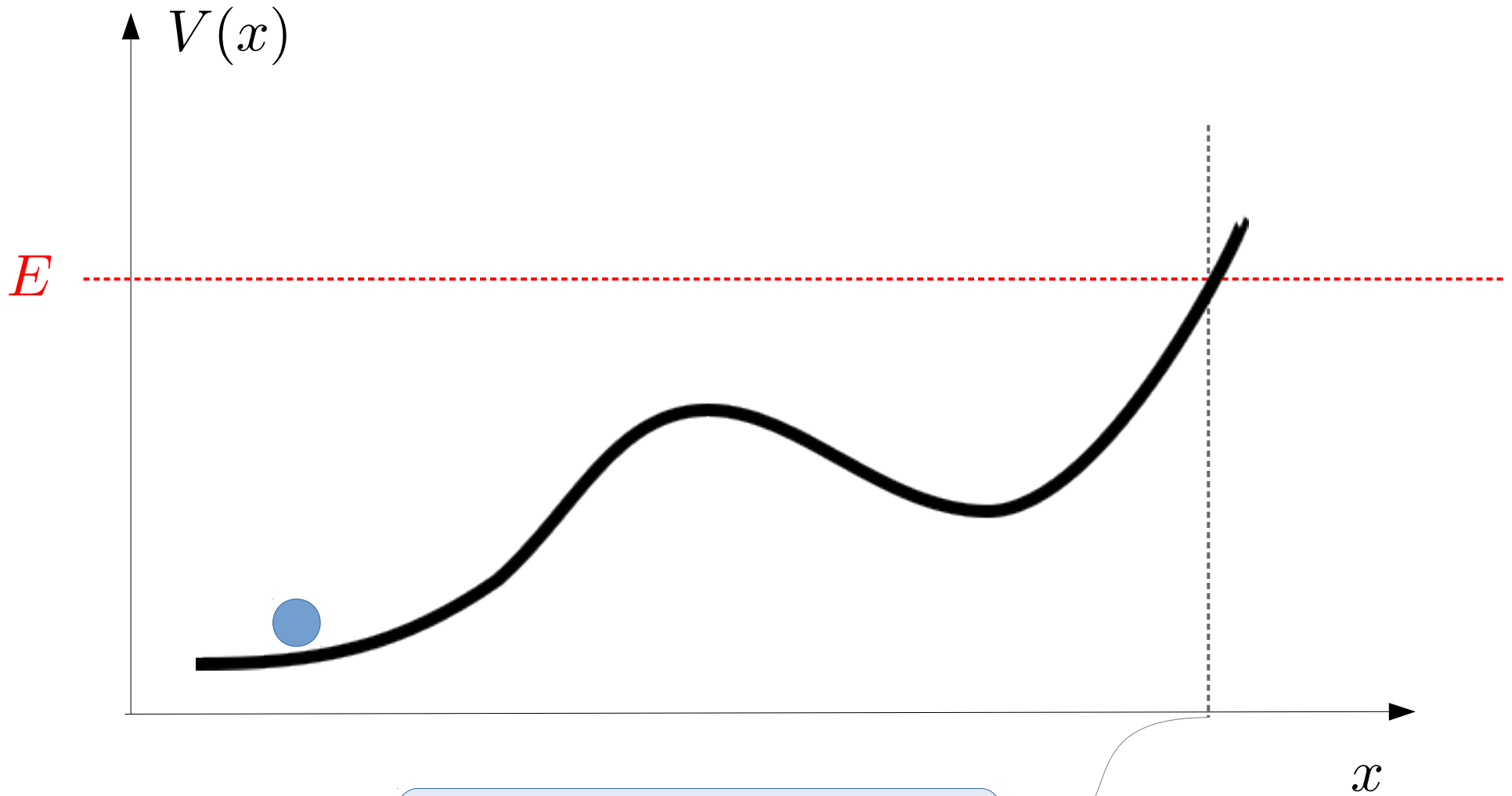
$$E_n = \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) + \epsilon_0 \hbar\omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2$$

ϵ_0 - Anharmonizitätskonstante (~ 0.01)

Gebundene Zustände

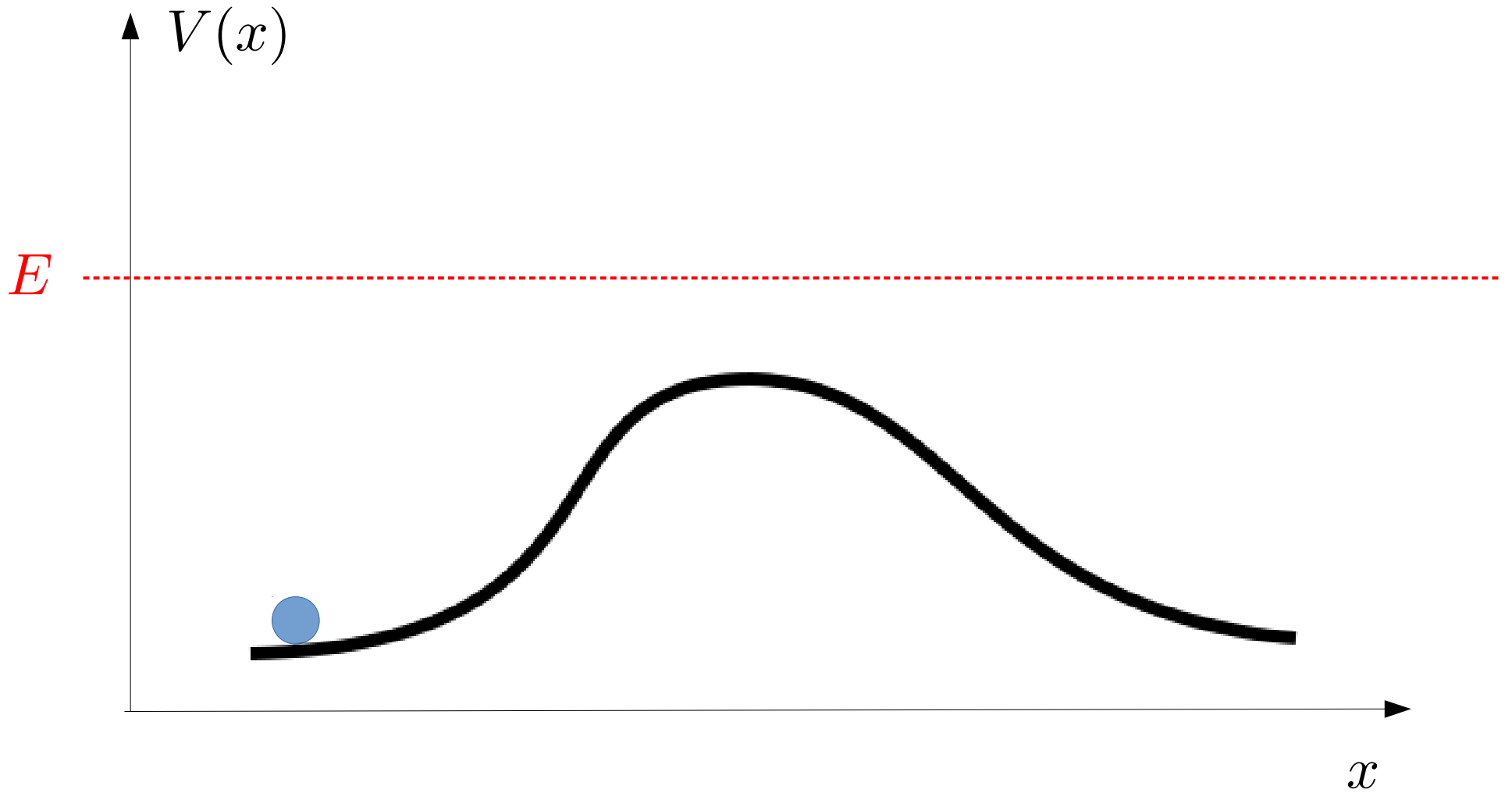


Streuzustände

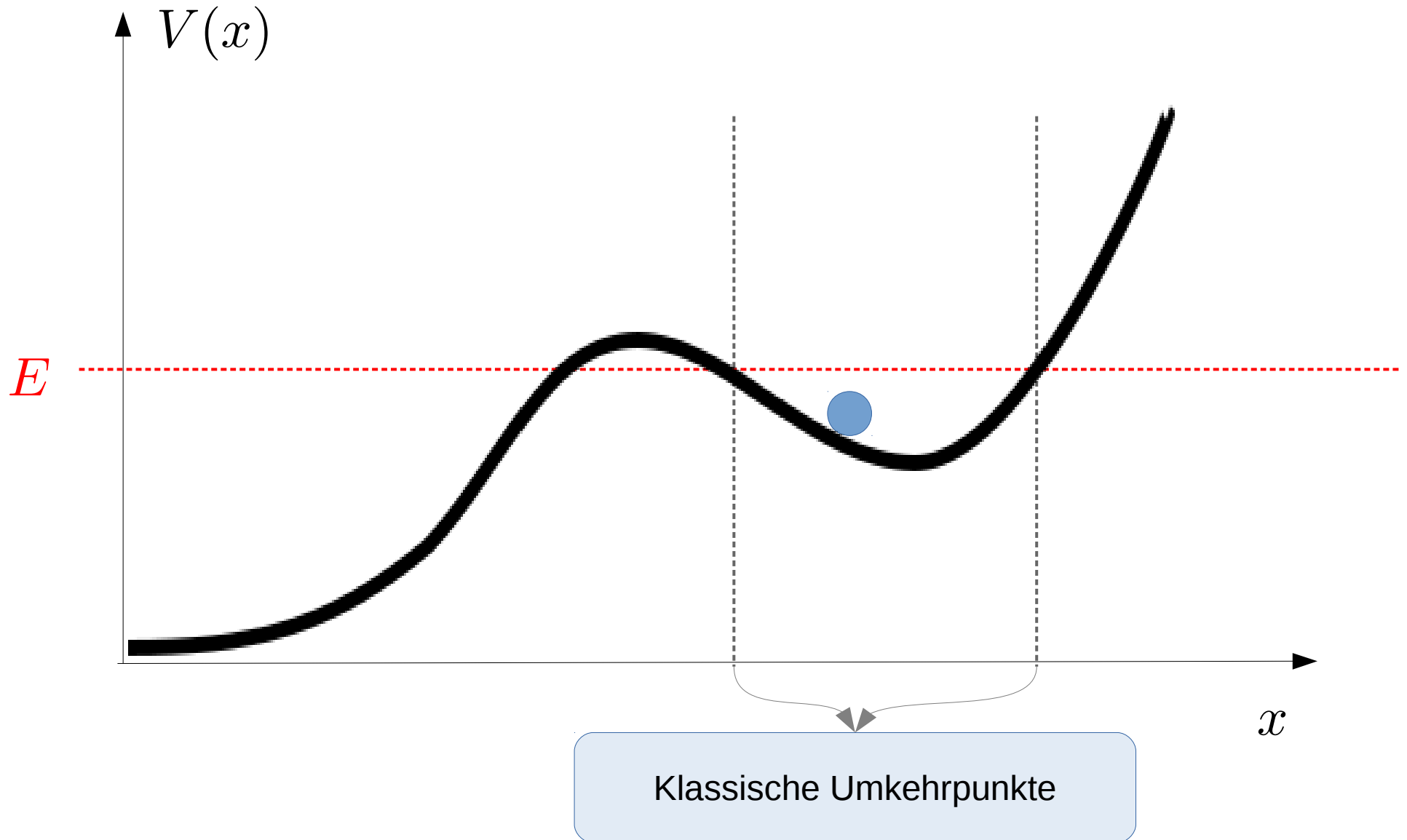


Klassische Umkehrpunkte

Streuzustände



Auch Streuzustand?



Klassifikation der QM-Zustände

- Allgemein:

$$E < \lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) \quad \rightarrow \text{gebundener Zustand}$$

$$E > \lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) \quad \rightarrow \text{gebundener Zustand}$$

- „Praktische“ Konvention (meistens erfüllt):

$$\lim_{x \rightarrow \pm\infty} V(x) = 0$$

- Gebundene Zustände entsprechen negativer Gesamtenergie E und Streuzustände positiver Gesamtenergie E .