Theoretical Biophysics
-
Quantum Theory and Molecular Dynamics

11. Vorlesung

Pawel Romanczuk

WS 2016/17

http://lab.romanczuk.de/teaching

Zusammenfassung letzte VL

- **Vielteilchen-Quantenmechanik**
  - Zweiteilchen-Wellenfunktion
  - Unterscheidbarkeit und Nicht-unterscheidbeikeit→ Symmetriebedingung
  - Bosonen und Fermionen
  - Austausch-Wechselwirkung
  - Beispiele: Kovalente Bindung, Heliumenergien

Näherungsmethoden der QM

Bis auf relativ wenige idealisierte Systeme, lässt sich die Schrödinger Gleichung nicht analytisch lösen. Deshalb spielen Approximation, die eine analytische oder numerische näherungsweise Lösung erlauben, eine wichtige Rolle:

- Störungstheorie (zeitunabhängig und abhängig)
- Variationsprinzip
- Adiabatische Näherung (Born-Oppenheimer-Näherung)
- Mean-field Näherung (Hartree-Fock-Methode)
- ...

Zeitunabhängige Störungstheorie

Ausgangspunkt: Wir nehmen an wir kennen die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gl. für ein bestimmtes Potential:

$$\hat{H}_0 \left|\psi_n^0\right\rangle = E_n^0 \left|\psi_n^0\right\rangle$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_n^0 + V(\mathbf{r})\psi_n^0 = E_n^0\psi_n^0$$

Mit entsprechendem vollständigen Satz von orthonormalen Eigenfunktionen ψ_n^0 :

$$\left\langle\psi_n^0\middle|\psi_m^0\right\rangle = \delta_{nm}$$

zu den entstprechenden Energieeigenwerten E_n^0 .

→ **ungestörtes System.**

Zeitunabhängige Störungstheorie

Problem: Wir haben eine Störung des Potentials

$$V(\mathbf{r}) \to V(\mathbf{r}) + \delta V(\mathbf{r})$$

so dass die Lösungen des gestörten System durch eine neue Schrödinger-Gl. bestimmt werden muss:

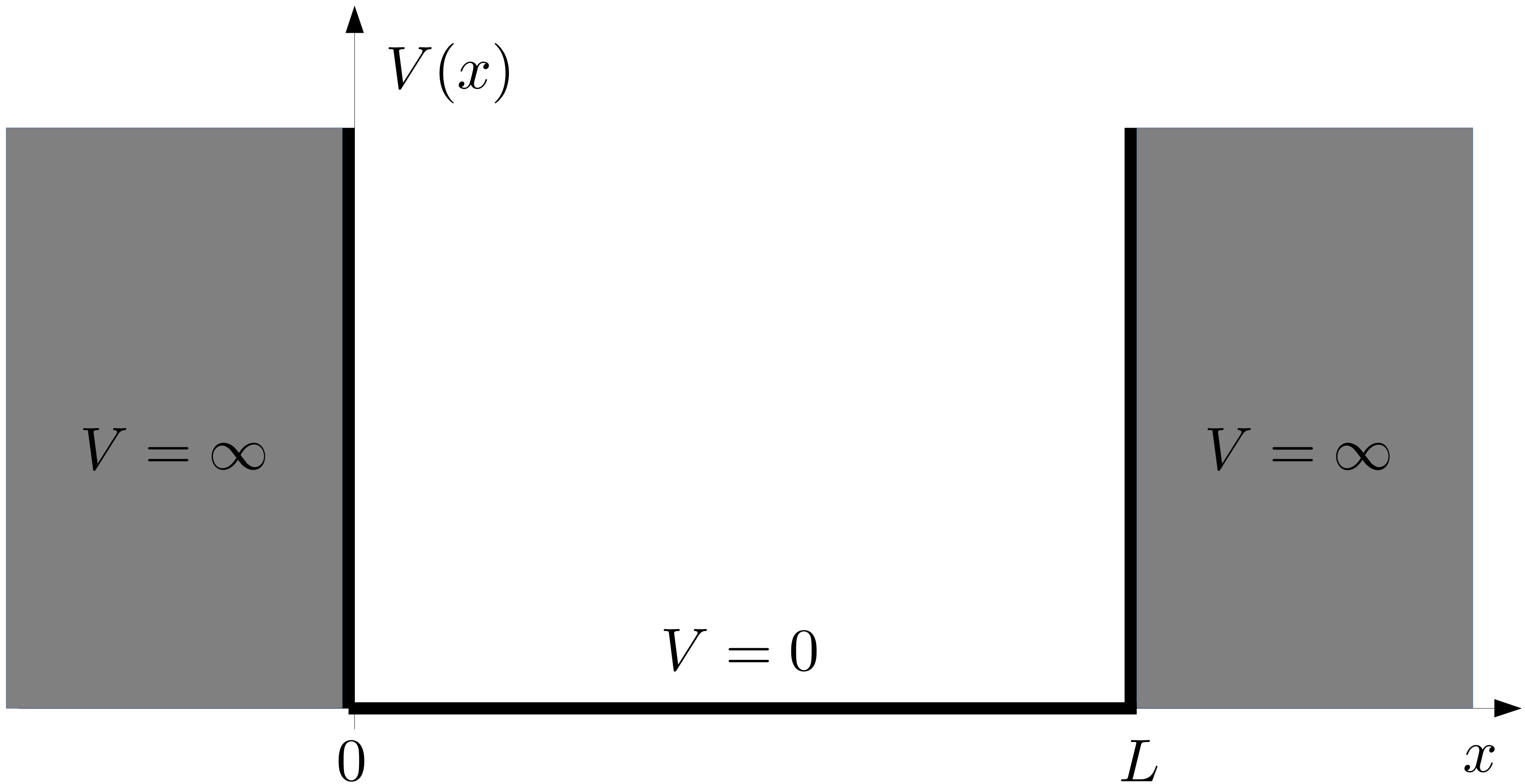
$$\hat{H}\,|\psi_n\rangle = E_n\,|\psi_n\rangle$$

Die Lösung ist entsprechend durch neue Eigenfunktionen gegeben ψ_n .

Störungstheorie → systematische Methode, unter Annahme kleiner Störungen, zur Berechnung von Näherungslösung auf Basis der Ergebnisse des ungestörten Systems.

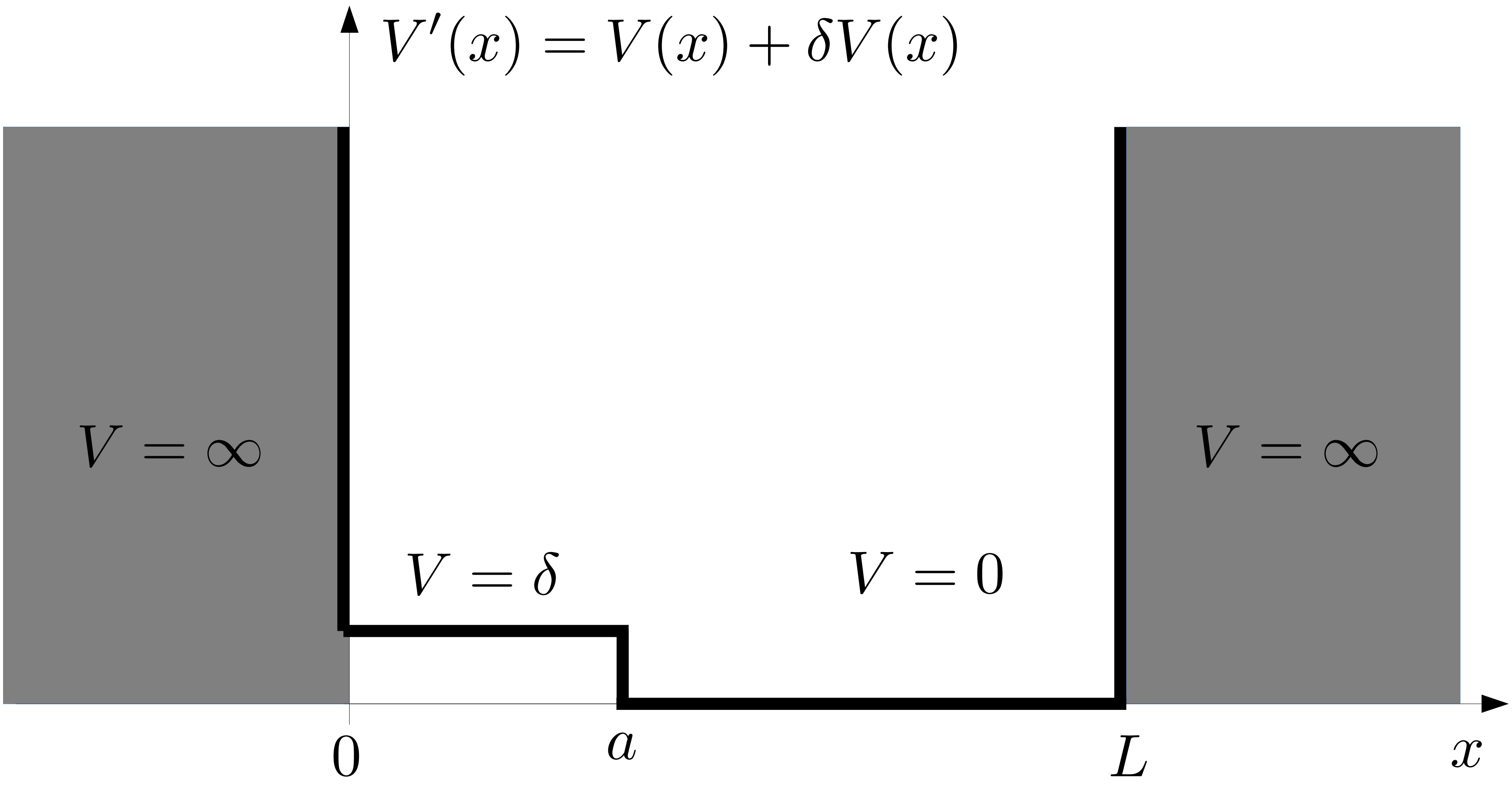
Beispiel – ungestörter unendlicher Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases}$$



Beispiel – gestörter unendlicher Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \qquad \delta V(x) = \begin{cases} \delta & \text{für} \quad 0 \leq x \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$



Entwicklung der gestörten Lösung

Wir schreiben den neuen Hamilton Operator als Kombination aus dem ungestörten Operator und dem Störoperator:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}'$$

Nehmen wir zuerst an dass $\lambda \ll 1$.

Wir machen folgenden Ansatz für die Wellenfunktion und die Energieniveaus:

$$|\psi_n\rangle = \left|\psi_n^0\right\rangle + \lambda \left|\psi_n^1\right\rangle + \lambda^2 \left|\psi_n^2\right\rangle + \dots$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$$

Wobei $|\psi_n^x\rangle$, E_n^x die Korrekturterme x-ter Ordnung sind.

Entwicklung der gestörten Lösung

Einsetzen des Ansatzes in die Schrödinger-Gleichung liefert:

$$
\begin{aligned}
&(\hat{H}^0 + \lambda \hat{H}')[\left|\psi_n^0\right\rangle + \lambda \left|\psi_n^1\right\rangle + \lambda^2 \left|\psi_n^2\right\rangle + \dots] \\
&\quad = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)[\left|\psi_n^0\right\rangle + \lambda \left|\psi_n^1\right\rangle + \lambda^2 \left|\psi_n^2\right\rangle + \dots]
\end{aligned}
$$

bzw. sortiert nach Potenzen in λ:

$$
\begin{aligned}
\hat{H}^0 \left|\psi_{0n}\right\rangle &+ \lambda(\hat{H}_n^0 \left|\psi_n^1\right\rangle + \hat{H}' \left|\psi_n^0)\right\rangle \\
&+ \lambda^2(\hat{H}_n^0 \left|\psi_n^2\right\rangle + \hat{H}' \left|\psi_n^1)\right\rangle + \dots
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
= E_n^0 \left|\psi_n^0\right\rangle &+ \lambda(E_n^0 \left|\psi_n^1\right\rangle + E_n^1 \left|\psi_n^0\right\rangle) \\
&+ \lambda^2(E_n^0 \left|\psi_n^2\right\rangle + E_n^1 \left|\psi_n^1\right\rangle + E_n^2 \left|\psi_n^0\right\rangle) + \dots
\end{aligned}
$$

Entwicklung der gestörten Lösung

→ Gleichungen für die Terme unterschiedlicher Ordnungen in λ.

0-te Ordnung: $\hat{H}^0 \left|\psi_n^0\right\rangle = E_n^0 \left|\psi_n^0\right\rangle$

1-te Ordnung: $\hat{H}^0 \left|\psi_n^1\right\rangle + \hat{H}' \left|\psi_n^0\right\rangle = E_n^0 \left|\psi_n^1\right\rangle + E_n^1 \left|\psi_n^0\right\rangle$

2-te Ordnung: $\hat{H}^0 \left|\psi_n^2\right\rangle + \hat{H}' \left|\psi_n^1\right\rangle = E_n^0 \left|\psi_n^2\right\rangle + E_n^1 \left|\psi_n^1\right\rangle + E_n^2 \left|\psi_n^0\right\rangle$

Die Annahme $\lambda \ll 1$ nutzten wir zur expliziten systematischen Herleitung der Gleichungen für die verschiedenen Ordnungen.

Im folgenden setzen wir $\lambda = 1$, so dass $\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$ dem gestörten Hamiltonoperator entspricht.

→ Die „Kleinheit“ ist direkt in $\hat{H}'$ rein (→ kleine Störung).

Energiekorrektur erster Ordnung

Wir multiplizieren die Gleichung 1-ter Ordnung mit $\left\langle \psi_n^0 \right|$ ($\rightarrow$ inneres Produkt).

$$\left\langle \psi_n^0 \right| \hat{H}^0 \left| \psi_n^1 \right\rangle + \left\langle \psi_n^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle = \left\langle \psi_n^0 \right| E_n^0 \left| \psi_n^1 \right\rangle + \left\langle \psi_n^0 \right| E_n^1 \left| \psi_n^0 \right\rangle$$

$$\left\langle \psi_n^0 \middle| \hat{H}^0 \psi_n^1 \right\rangle + \left\langle \psi_n^0 \middle| \hat{H}' \psi_n^0 \right\rangle = E_n^0 \left\langle \psi_n^0 \middle| \psi_n^1 \right\rangle + E_n^1 \left\langle \psi_n^0 \middle| \psi_n^0 \right\rangle$$

Da $\hat{H}_0$ hermitesch gilt:

$$\left\langle \psi_n^0 \right| \hat{H}^0 \left| \psi_n^1 \right\rangle = \left\langle \hat{H}^0 \psi_n^0 \middle| \psi_n^1 \right\rangle = \left\langle \hat{E}_n^0 \psi_n^0 \middle| \psi_n^1 \right\rangle = E_n^0 \left\langle \psi_n^0 \middle| \psi_n^1 \right\rangle$$

Energiekorrektur erster Ordnung

Wir multiplizieren die Gleichung 1-ter Ordnung mit $\langle\psi_n^0|$ (→ inneres Produkt).

$$\langle\psi_n^0|\,\hat{H}^0\,|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|\,\hat{H}'\,|\psi_n^0\rangle = \langle\psi_n^0|\,E_n^0\,|\psi_n^1\rangle + \langle\psi_n^0|\,E_n^1\,|\psi_n^0\rangle$$

$$\cancel{\left\langle\psi_n^0\middle|\hat{H}^0\psi_n^1\right\rangle} + \left\langle\psi_n^0\middle|\hat{H}'\psi_n^0\right\rangle = \cancel{E_n^0\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle} + E_n^1\underbrace{\langle\psi_n^0|\psi_n^0\rangle}_{=1}$$

Da $\hat{H}_0$ hermitesch gilt:

$$\langle\psi_n^0|\,\hat{H}^0\,|\psi_n^1\rangle = \left\langle\hat{H}^0\psi_n^0\middle|\psi_n^1\right\rangle = \left\langle\hat{E}_n^0\psi_n^0\middle|\psi_n^1\right\rangle = E_n^0\,\langle\psi_n^0|\psi_n^1\rangle$$

Energiekorrektur erster Ordnung:

$$\boxed{E_n^1 = \langle\psi_n^0|\,\hat{H}'\,|\psi_n^0\rangle}$$

Wellenfunktion-Korrektur 1-er Ordnung

Um die Korrektur 1-ter Ordnung für die Wellenfunktion zu erhalten schreiben wir die entsprechende Gleichung um:

$$(\hat{H}^0 - E^0)\left|\psi_n^1\right\rangle = -(\hat{H}' - E_n^1)\left|\psi_n^0\right\rangle$$

Ansatz für $\left|\psi_n^1\right\rangle$ als linear Kombination der ungestörten Eigenzustände (→vollständige Basis):

$$\left|\psi_n^1\right\rangle = \sum_{m\neq n} c_m^{(n)}\left|\psi_m^0\right\rangle$$

$$\sum_{m\neq n}(E_m^0 - E_n^0)c_m^{(n)}\left|\psi_m^0\right\rangle = -(\hat{H}' - E_n^1)\left|\psi_n^0\right\rangle$$

Wellenfunktion-Korrektur 1-er Ordnung

Nun multiplizieren wir einen beliebigen Bra-Vektor $\left\langle \psi_l^0 \right|$der ungestörten Basis:

$$\sum_{m\neq n} (E_m^0 - E_n^0) c_m^{(n)} \left\langle \psi_l^0 \middle| \psi_m^0 \right\rangle = - \left\langle \psi_l^0 \middle| \hat{H}' \psi_n^0 \right\rangle + E_n^1 \left\langle \psi_l^0 \middle| \psi_n^0 \right\rangle$$

Für *l*=*n* ist die linke Seite gleich Null wegen der Einschränkung $n \neq m$ → wir erhalten wieder die Energiekorrektur.

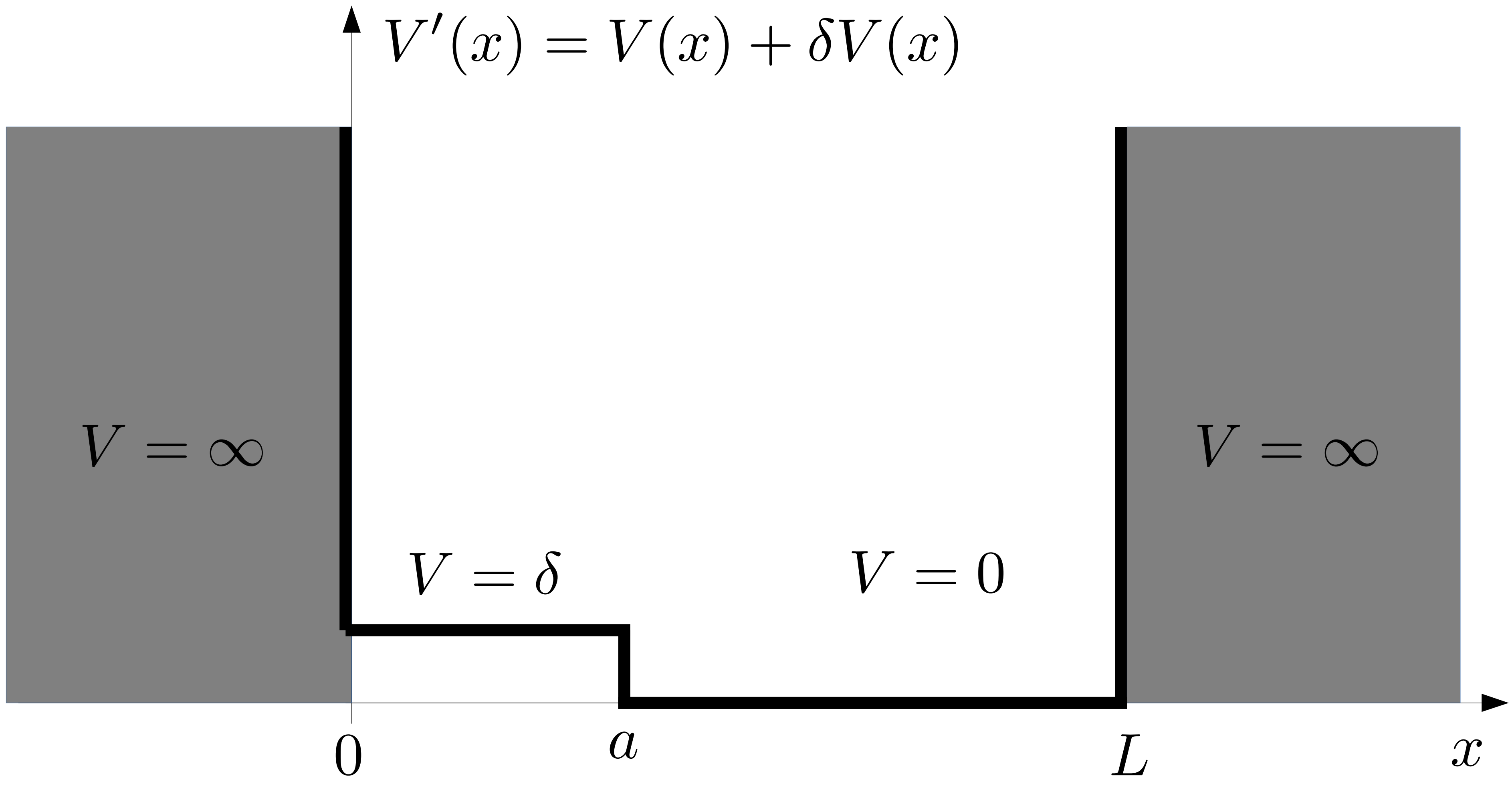
Für *l* verschieden von *n* erhalten wir *(l→m)*: $c_m^{(n)} = \dfrac{\left\langle \psi_m^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0}$

Wellenfunktion-Korrektur erster Ordnung:

$$\boxed{\left| \psi_n^1 \right\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\left\langle \psi_m^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \left| \psi_m^0 \right\rangle}$$

Beispiel – gestörter unendlicher Potentialtopf

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \qquad \delta V(x) = \begin{cases} \delta & \text{für} \quad 0 \leq x \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$



Energiekorrektur – gestörter unendlicher Potentialtopf

Für den Störungs-Hamiltonoperator gilt:

$$\hat{H}' = \delta V(x) \qquad \text{mit} \quad \delta V(x) = \begin{cases} \delta & \text{für} \quad 0 \leq x \leq a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

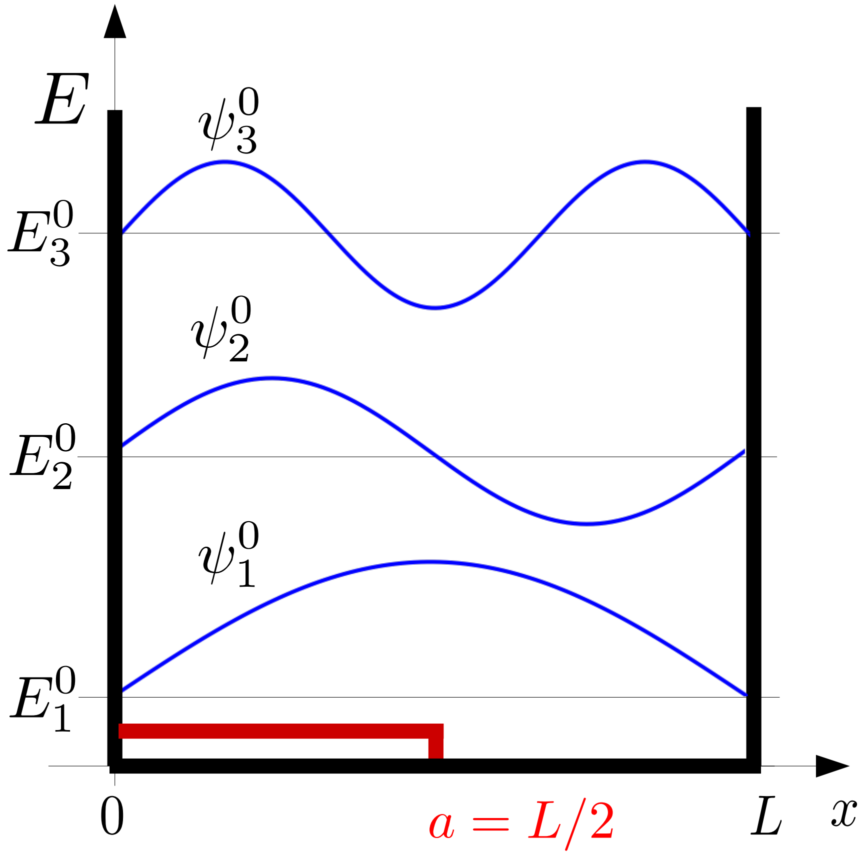
$$E_n^1 = \left\langle \psi_n^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle \longrightarrow E_n^1 = \int dx (\psi_n^0(x))^* \hat{H}' \psi_n^0(x)$$

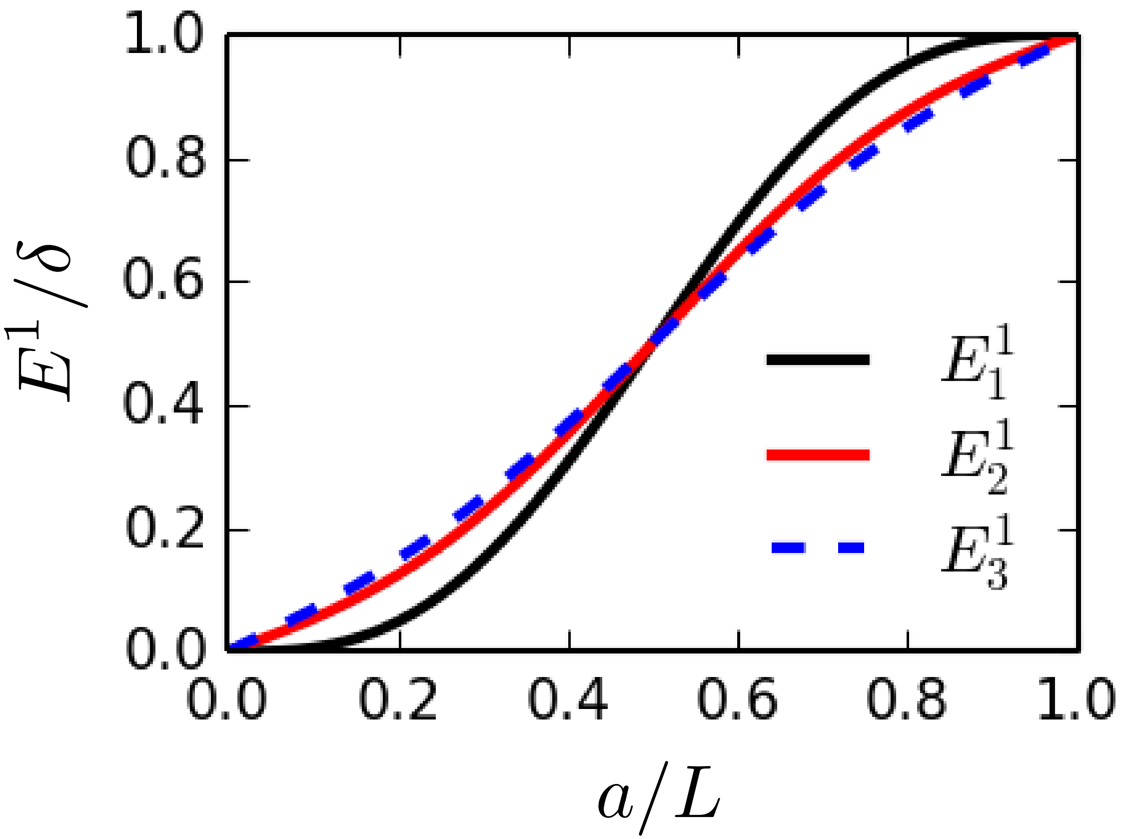
mit $\psi_n^0(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$

$$\longrightarrow E_n^1 = \frac{2\delta}{L} \int_0^a dx \sin^2(\frac{n\pi}{L} x) = \delta \left(\frac{a}{L} - \frac{1}{2n\pi} \sin(2n\pi a/L) \right)$$

Für „homogene“ Störung $a = L$ werden alle Energien einfach um δ erhöht.

Energiekorrektur – gestörter unendlicher Potentialtopf





Wellenfunktion-Korrektur – gestörter unendlicher Potentialtopf

$$\left|\psi_n^1\right\rangle = \sum_{m\neq n} c_m^{(n)} \left|\psi_m^0\right\rangle = \sum_{m\neq n} \frac{\left\langle\psi_m^0\right| \hat{H}' \left|\psi_n^0\right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \left|\psi_m^0\right\rangle$$

$$c_m^{(n)} = \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \cdot \frac{2\delta}{L} \int_0^a dx\, \sin\left(\frac{m\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad m \neq n$$

→ Unendlicher Reihe für die Korrektur der Wellenfunktion die zur beliebiger Ordnung berechnet werden kann.

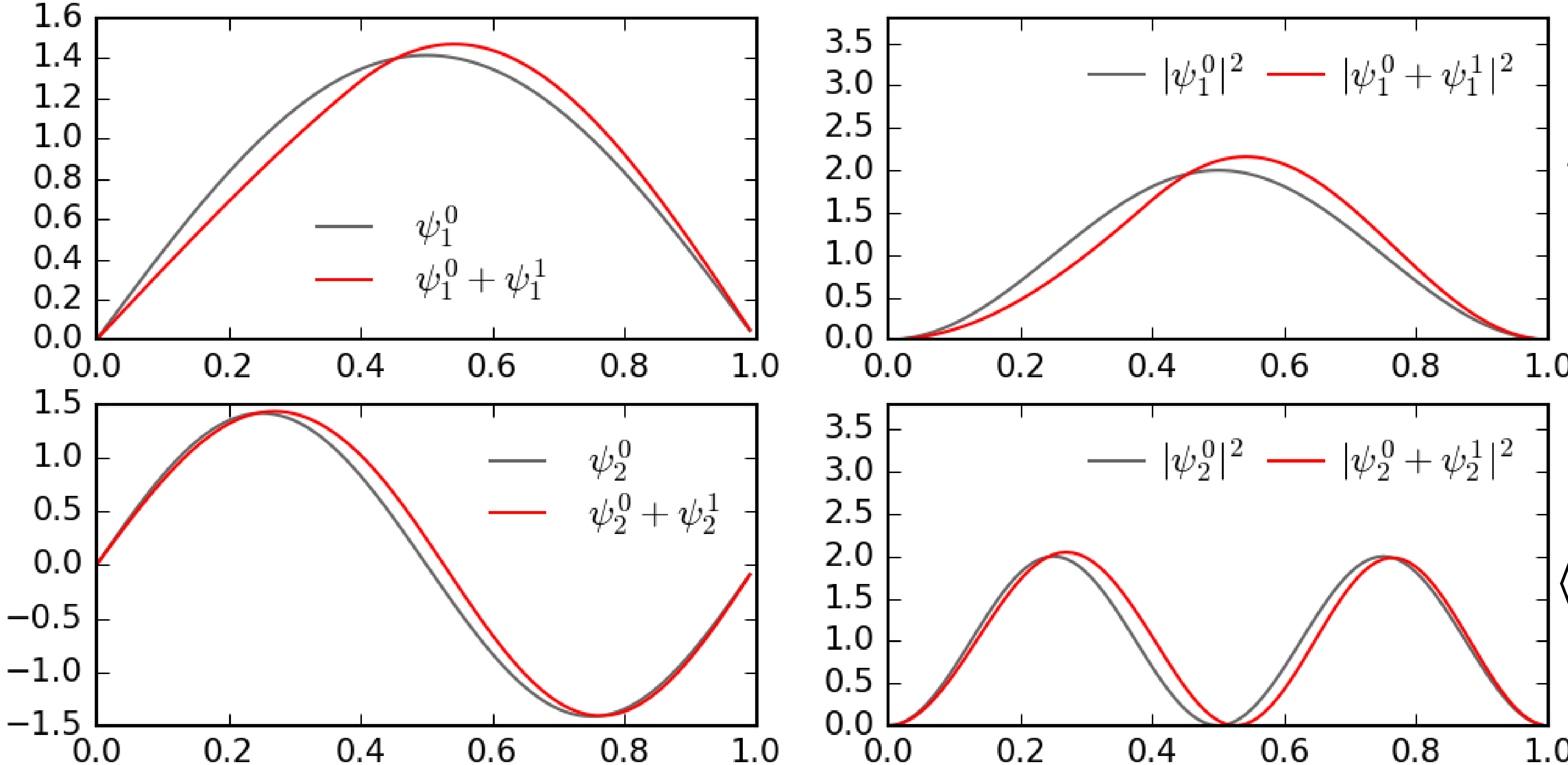
Für homogene Störung $a = L$ verschwinden alle $c_m^{(n)}$ $(m \neq n)$

→ die ungestörten Wellenfunktionen ψ_n^0 liefern die exakte Lösungen des gestörten Systems.

Wellenfunktion-Korrektur – gestörter unendlicher Potentialtopf

$$a = 0.4L, \quad \delta = 0.5, \quad L = 1$$

$\psi(x)$ $\qquad$ $|\psi(x)|^2$

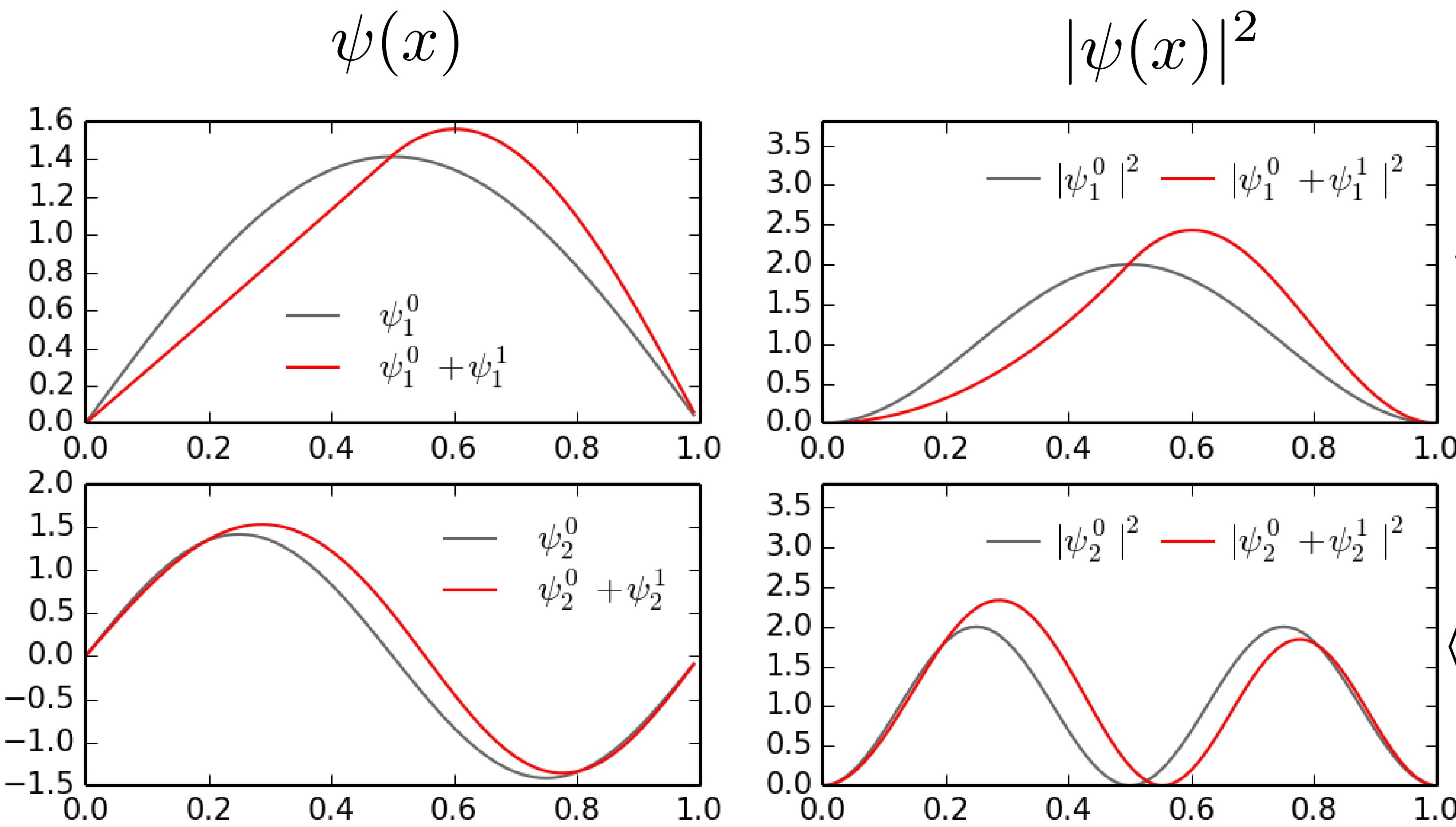


$$\langle x \rangle_1 \approx 0.536$$

$$\langle x \rangle_2 \approx 0.504$$

Wellenfunktion-Korrektur – gestörter unendlicher Potentialtopf

$$a = L/2, \quad \delta = 1, \quad L = 1$$



$$\langle x \rangle_1 \approx 0.598$$

$$\langle x \rangle_2 \approx 0.504$$

Energiekorrektur zweiter Ordnung

- Aus Gleichung für die zweite Ordnung erhalten wir nach kurzer Rechnung die Korrektur 2-ter Ordnung für die Energie:

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{| \left\langle \psi_m^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle |^2}{E_n^0 - E_m^0}$$

- Damit könnte man theoretisch weiter machen mit Wellen-funktion-Korrektur 2-ter Ordnung, Energiekorrektur 3-ter Ordnung, ...
- In Praxis ist oft 2-te Ordnung ausreichend.

Entartete Störungstheorie

- Die vorhergehenden Ergebnisse sind nicht anwendbar auf entartete Energieniveaus, da:

$$\left|\psi_n^1\right\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\left\langle \psi_m^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_n^0 \right\rangle}{E_n^0 - E_m^0} \left|\psi_m^0\right\rangle$$

für $E_n^0 = E_m^0$ divergiert.

Wir betrachten zweifach entarteten, ungestörte Lösungen:

$$\hat{H}^0 \left|\psi_a^0\right\rangle = E_n^0 \left|\psi_a^0\right\rangle \quad \hat{H}_0 \left|\psi_b^0\right\rangle = E_n^0 \left|\psi_b^0\right\rangle \quad \left\langle \psi_a^0 \middle| \psi_b^0 \right\rangle = 0$$

→ beliebige Linearkombination ebenfalls Eigenzustand von $\hat{H}^0$:

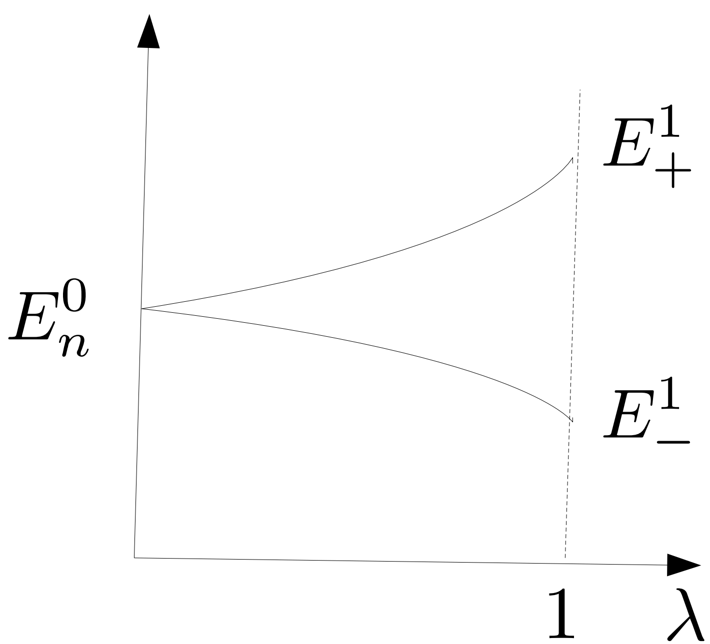
$$\left|\psi^0\right\rangle = \alpha \left|\psi_a^0\right\rangle + \beta \left|\psi_b\right\rangle$$

Entartete Störungstheorie

- Linearkombination als Eigenzustand zur gleichen Energie:

$$\left|\psi^0\right\rangle = \alpha\left|\psi_a^0\right\rangle + \beta\left|\psi_b\right\rangle \qquad \hat{H}_0\left|\psi^0\right\rangle = E_n^0\left|\psi^0\right\rangle$$

- Die Störung führt allgemein zur Aufhebung der Entartung → Die gemeinsame Energie E_n^0 spaltet auf in zwei „Äste" mit steigender Störung.



- der obere Ast korrespondiert zu einer - zu Beginn unbekannten - Linearkombination $\alpha\left|\psi_a^0\right\rangle + \beta\left|\psi_b\right\rangle$
- der untere Ast zu einer entsprechend orthogonalen Linearkombination $\alpha\left|\psi_a^0\right\rangle - \beta\left|\psi_b\right\rangle$
- Später sehen wir, dass diese linearen Kombination, die „richtigen" Ausgangszustände für Störungstheorie darstellen.

Entartete Störungstheorie

- Da wir die „richtigen“ Linearkombination nicht kennen, können wir erst mal analog die Gleichung unterschiedlicher Ordnung wie für den nichtentarteten Fall aufstellen für $\left|\psi^0\right\rangle$ wobei α, β unbestimmt sind.

- 1-te Ordnung: $\hat{H}_0\left|\psi^1\right\rangle+\hat{H}'\left|\psi^0\right\rangle=E_n^0\left|\psi^1\right\rangle+E_n^1\left|\psi^0\right\rangle$

- Multiplikation mit $\left\langle\psi_a^0\right|$ (bra eines der entarteten, ungestörten Zustände) liefert:

$$\left\langle\psi_a^0\right|\hat{H}^0\left|\psi^1\right\rangle+\left\langle\psi_a^0\right|\hat{H}'\left|\psi^0\right\rangle=E^0\left\langle\psi_a^0\middle|\psi^1\right\rangle+E^1\left\langle\psi_a^0\middle|\psi^0\right\rangle$$

- Einsetzen von $\left|\psi^0\right\rangle=\alpha\left|\psi_a^0\right\rangle+\beta\left|\psi_b^0\right\rangle$ und Ausnutzung der Orthogonalität liefert:

$$\alpha\left\langle\psi_a^0\right|\hat{H}'\left|\psi_a^0\right\rangle+\beta\left\langle\psi_b^0\right|\hat{H}'\left|\psi_b^0\right\rangle=\alpha E^1$$

Entartete Störungstheorie

Die Formel $\alpha \left\langle \psi_a^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_a^0 \right\rangle + \beta \left\langle \psi_b^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_b^0 \right\rangle = \alpha E^1$
kann auch kompakter geschrieben werden mit Hilfe von Matrixelementen:

$$W_{ij} = \left\langle \psi_i^0 \right| \hat{H}' \left| \psi_j^0 \right\rangle$$

$$\Rightarrow \quad \alpha W_{aa} + \beta W_{ab} = \alpha E^1$$

Aus Multiplikation mit $\left\langle \psi_b^0 \right|$ erhalten wir analog:

$$\alpha W_{ba} + \beta W_{bb} = \beta E^1$$

Kombination der beiden Gleichung liefert eine quadratische Bestimmungsgleichung für die Energiekorrektur:

$$(E^1)^2 - E^1(W_{aa} + W_{bb}) + (W_{aa}W_{bb} - W_{ab}W_{ba}) = 0$$

Entartete Störungstheorie

Wir erhalten zwei Lösungen für die zwei „Äste“:

$$E^1_{\pm} = \frac{1}{2}\Big(W_{aa} + W_{bb} \pm \sqrt{(W_{aa} - W_{bb})^2 + 4|W_{ab}|^2}\Big)$$

Für $\alpha = 0$ erhalten wir:

$$E^1_{+} = W_{aa} = \left\langle \psi^0_a \right| \hat{H}' \left| \psi^0_a \right\rangle \qquad E^1_{-} = W_{bb} = \left\langle \psi^0_b \right| \hat{H}' \left| \psi^0_b \right\rangle$$

→ Lösungen genau wie ohne Entartung.

Das heisst, für $\alpha = 0$ die ungestörten $\left|\psi^0_a\right\rangle, \left|\psi^0_b\right\rangle$ direkt die geeignete „Ausgangszustände“ bilden.

→ Idealerweise sollte man immer mit solchen geeigneten Zuständen anzufangen, dann kann man einfach mit nichtentarteten Störungstheorie arbeiten.

Geeignete Zustände für Störungstheorie

Man kann die „richtigen“ Zustände mit Hilfe eines weiteren hermiteschen Operators $\hat{A}$ identifizieren.

Wenn $\hat{A}$ mit $\hat{H}^0$ und $\hat{H}'$ kommutiert und $|\psi_a^0\rangle$, $|\psi_b^0\rangle$ auch Eigenfunktionen von $\hat{A}$ mit verschiedenen Eigenwerten sind:

$$\hat{A}\left|\psi_a^0\right\rangle = \mu\left|\psi_a^0\right\rangle \qquad \hat{A}\left|\psi_b^0\right\rangle = \nu\left|\psi_b^0\right\rangle \qquad \mu \neq \nu$$

dann gilt $W_{ab} = 0 \Rightarrow W_{ij}$ diagonal $\Rightarrow |\psi_a^0\rangle$, $|\psi_b^0\rangle$ sind „gute“ Zustände für Störungstheorie.

Beweis: $\left\langle\psi_a^0\right|[A,\hat{H}']\left|\psi_b^0\right\rangle = 0 = \left\langle\psi_a^0\right|A\hat{H}'\left|\psi_b^0\right\rangle - \left\langle\psi_a^0\right|\hat{H}'A\left|\psi_b^0\right\rangle$

$$= (\mu-\nu)\left\langle\psi_a^0\right|\hat{H}'\left|\psi_b^0\right\rangle = \underbrace{(\mu-\nu)}_{\neq 1}W_{ab}$$

$$\Rightarrow \quad 0 = W_{ab}$$

Allgemeines Verfahren: Diagonalisierung der Matrix W_{ij} in Eigenräumen von $\hat{H}^0$ und $\hat{H}'$ durch unitäre Transformationen.