

# **Theoretical Biophysics**

-

## **Quantum Theory and Molecular Dynamics**

12. Vorlesung

Pawel Romanczuk  
WS 2016/17

<http://lab.romanczuk.de/teaching>

# Zusammenfassung letzte VL

- **zeitunabhängige Störungsrechnung**
  - Nicht-entarteter Fall
  - Beispiel: gestörter Potentialtopf (1.Ordnung)
  - Skizze des Vorgehens für entarteten Fall

# Variationsprinzip

**Ausgangspunkt:** Wir haben ein System, z.B. ein Molekül, das durch den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  beschrieben wird und wir wollen die Grundzustandsenergie  $E_0$  berechnen, können aber die Schrödinger-Gl. nicht exakt lösen.

**Das Variationsprinzip:** Wir errechnen mit Hilfe von Test-Wellenfunktionen eine obere Schranke für den Grundzustand und durch Minimierung versuchen wir möglichst nah an den exakten Wert heranzukommen.

Für eine beliebige normierte Wellenfunktion gilt:

$$E_0 \leq \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle H \rangle$$

# Obere Schranke

**Beweis:** Die Testfunktion kann als lineare Kombination der Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  dargestellt werden:

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n \quad \text{mit} \quad \hat{H} \psi_n = E_n \psi_n$$

Aus Normierung und Orthogonalität folgt:

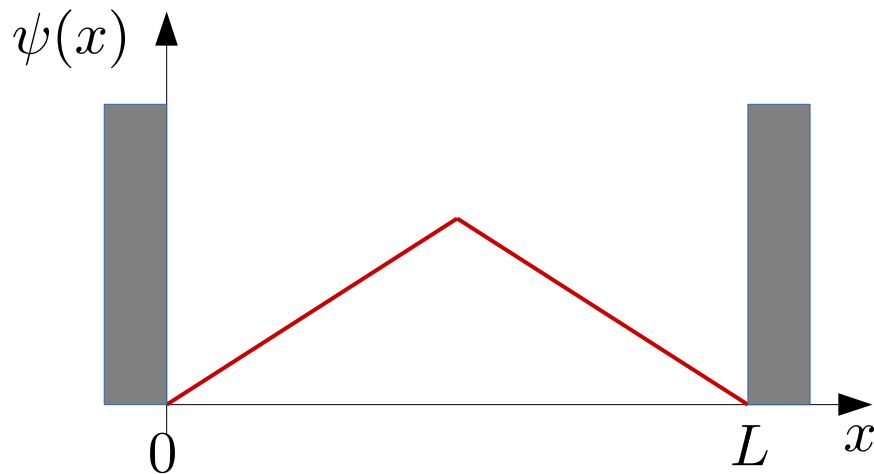
$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \left\langle \sum_m c_m \psi_m \left| \sum_n c_n \psi_n \right. \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \left\langle \sum_m c_m \psi_m \left| \hat{H} \sum_n c_n \psi_n \right. \right\rangle = \sum_m \sum_n c_m^* E_n c_n \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2$$

Mit  $E_0 \leq E_n$  folgt direkt  $\langle \hat{H} \rangle \geq E_0 \sum_n |c_n|^2 = E_0$

# Beispiel – Unendlicher Potentialtopf

Wir tun mal so als kennen wir die exakte Lösung nicht und setzen eine „Dreiecks“-Wellenfunktion an:



$$\psi = \begin{cases} Ax & \text{für } 0 \leq x \leq L/2 \\ A(L - x) & \text{für } L/2 \leq x \leq L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Normierung:  $1 = \langle \psi | \psi \rangle \rightarrow A = \frac{2}{L} \sqrt{\frac{3}{L}}$

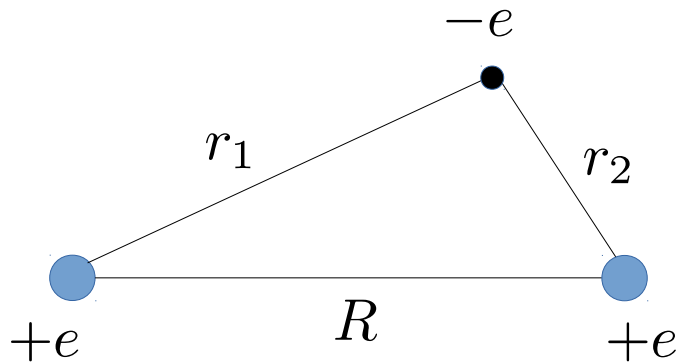
$$\frac{d\psi}{dx} = \begin{cases} A & \text{für } 0 \leq x \leq L/2 \\ -A & \text{für } L/2 \leq x \leq L \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

$$\langle \hat{H} \rangle = -\frac{\hbar^2 A}{2m} \int_0^L dx \frac{d^2\psi}{dx^2} \psi$$

$$\frac{d\psi^2}{dx^2} = A\delta(x) - 2A\delta(x - L/2) + A\delta(x - L)$$

$$\langle \hat{H} \rangle = \frac{12\hbar^2}{2mL^2} \gtrsim \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = E_0$$

# Wasserstoffmolekulation $\text{H}_2^+$



$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

- Gibt es überhaupt gebundene Zustände?
- Testfunktion: Lineare Kombination von Grundzustandswellenfunktionen des Wasserstoff

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a} \quad \psi(r_1, r_2) = A[\psi_0(r_1) + \psi_0(r_2)]$$

**LCAO**-Verfahren in der Quantenchemie  
(**L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals)

# Wasserstoffmolekulation $\text{H}_2^+$

$$\psi_0(\mathbf{r}_1) \rightarrow |\psi_1\rangle \quad \psi_0(\mathbf{r}_2) \rightarrow |\psi_2\rangle$$

- Normierung:

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \psi | \psi \rangle = |A|^2 \langle \psi_1 + \psi_2 | \psi_1 + \psi_2 \rangle \\ &= |A|^2 (\underbrace{\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle}_{=1} + \underbrace{\langle \psi_2 | \psi_2 \rangle}_{=1} + 2 \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle) \\ &= 2|A|^2(1 + I) \end{aligned}$$

$$|A|^2 = \frac{1}{2(1 + I)}$$

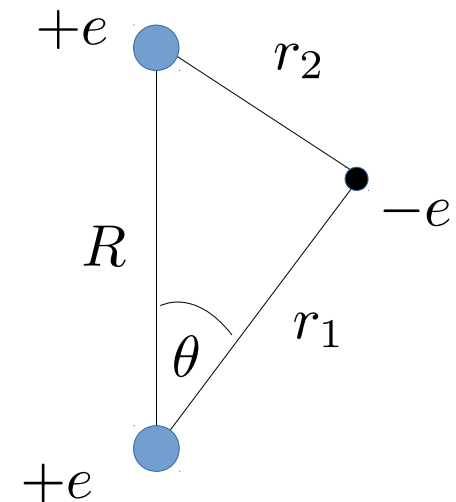
$$I = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = \int d^3 \mathbf{r} \psi_1^*(\mathbf{r}_1) \psi_2(\mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi a^3} \int d^3 \mathbf{r} e^{-(r_1 + r_2)/a}$$

**Überlappintegral**

# Überlappintegral in Kugelkoordinaten

- Für die Lösung bietet sich eine spezielle Wahl des Koordinatensystems:

$$r_1 = r \quad r_2 = \sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos(\theta)}$$



$$I = \frac{1}{\pi a^3} \int d\phi d\theta dr r^2 \sin(\theta) e^{-r/a} e^{-\sqrt{r^2 + R^2 - 2rR \cos \theta}/a}$$

= ...

$$= e^{-R/a} \left[ 1 + \left( \frac{R}{a} \right) + \frac{1}{3} \left( \frac{R}{a} \right)^2 \right]$$



$$\lim_{R \rightarrow 0} I = 1$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} I = 0$$



# Erwartungswert von $\hat{H}$

- Für das Wasserstoffatom gilt:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_j} \right) |\psi_j\rangle = E_1 |\psi_j\rangle \quad \text{mit} \quad E_1 = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{a}{2} = -13.6 \text{ eV}$$

↳ 
$$\hat{H} |\psi\rangle = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] A(|\psi_1\rangle + |\psi_2\rangle)$$
$$= E_1 |\psi\rangle - A \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} |\psi_1\rangle + \frac{1}{r_1} |\psi_2\rangle \right)$$

- Daraus folgt für den Energieerwartungswert:

$$\langle \hat{H} \rangle = E_1 - 2|A|^2 \left( \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \right) \left[ \underbrace{\langle \psi_1 | \frac{1}{r_2} | \psi_1 \rangle}_{= D/a} + \underbrace{\langle \psi_1 | \frac{1}{r_1} | \psi_2 \rangle}_{= X/a} \right]$$

# Erwartungswert von $\hat{H}$

- Die Ergebnisse der Teilintegrale sind:

$$D = \frac{a}{R} - \left(1 + \frac{a}{R}\right) e^{-2R/a} \quad X = \left(1 + \frac{a}{R}\right) e^{-R/a}$$

- Damit erhalten wir den Erwartungswert der Elektronenenergie mit dem Proton-Proton-Abstand  $R$  als freien Parameter:

$$\langle \hat{H} \rangle = \left(1 + 2 \frac{D + X}{1 + I}\right) E_1$$

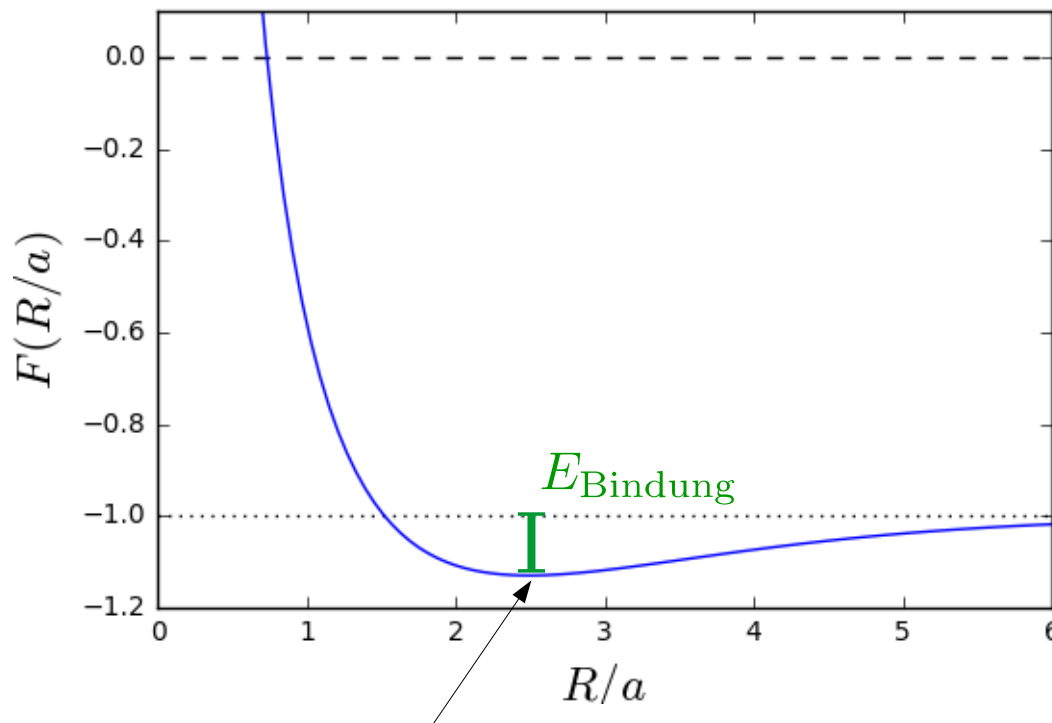
- Für die Gesamtenergie müssen wir noch die potentielle Energie auf Grund der Proton-Proton-Wechselwirkung mit berücksichtigen

$$V_{pp} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{R} = -\frac{2a}{R} E_1$$

# Erwartungswert von $\hat{H}$

- Die Gesamtenergie des  $\text{H}_2^+$ -Grundzustandes in Einheiten von  $E_1$  ist kleiner als die folgende Funktion von  $x=R/a$ :

$$\frac{E}{E_1} \leq F(x) = -1 + \frac{2}{x} \left[ \frac{(1 - x^2/3)e^{-x} + (1 + x)e^{-2x}}{1 + (1 + x + x^2/3)e^{-x}} \right]$$



Gleichgewichtsabstand

Theorie (Variationsrechnung):

$$R \approx 2.4a = 1.3\text{\AA}$$

$$E_{\text{Bindung}} = 1.8\text{eV}$$

Experiment:

$$R \approx 1.1\text{\AA}$$

$$E_{\text{Bindung}} = 2.8\text{eV}$$

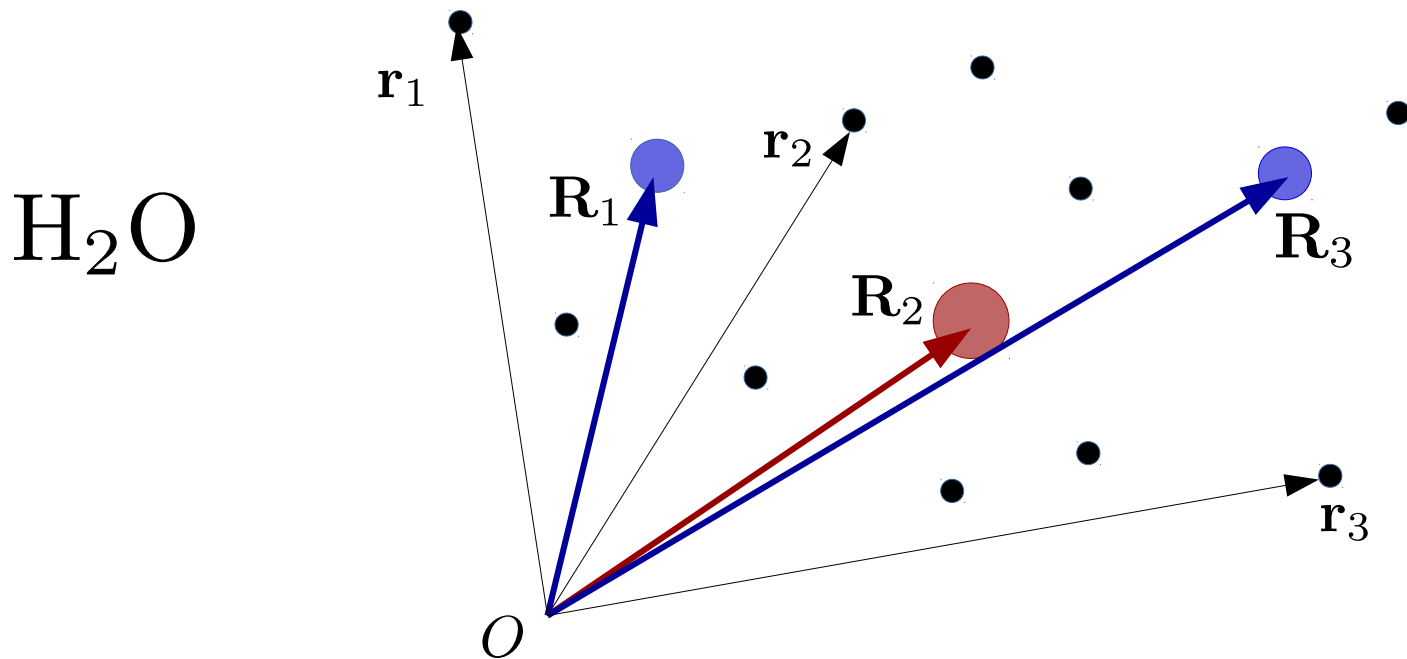
- Gebundener Zustand existiert!

- Bessere Testfunktion ermöglicht bessere Näherung

# Allgemeine Schrödingergleichung für Moleküle

$$\hat{H}_{\text{mol}} \Psi_{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi_{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

- Elektronenkoordinaten:  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n\}$
- Kernkoordinaten:  $\mathbf{R} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n\}$



# Molekül-Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{\text{mol}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN}$$

- kinetische Energie Elektronen:

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2$$

- kinetische Energie Kerne:

$$\hat{T}_N = - \sum_{I=1}^{N_N} \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

- Elektron-Elektron-Wechselwirkung:  
(Abstoßung)

$$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

- Kern-Kern-Wechselwirkung:  
(Abstoßung)

$$\hat{V}_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}$$

- Elektron-Kern-Wechselwirkung:  
(Anziehung)

$$\hat{V}_{eN} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}$$

# Born-Oppenheimer-Näherung

Allgemein: Schrödinger-Gleichung für Moleküle nicht exakt lösbar  
→ B-O-Näherung entspricht adiabatischer Separation des Problem in 1) schnelle Elektronen, 2) langsame, quasi-statische Kerne.

## Motivation:

- Durch die viel größeren Masse der Kerne, sind die entsprechenden Beschleunigungen der Kerne im Feld der Moleküle verschwindend gering.
- Bei ähnlicher kinetischer Energie bewegen sich die Elektronen viel schneller → aus der Sicht der Elektronen sind die Kerne statisch

## Generelles Vorgehen:

- 1) Lösung des Elektronen Problems mit  $\mathbf{R}$  als Parameter → Bestimmung der Bindungsenergien, Kernpositionen, Elektronenorbitalen (→ Variationsrechnung)
- 2) Lösen des langsamen Kernproblems → Schwingungs- und Rotationsmoden



# Kern-Schrödinger-Gleichung

Für jede elektronischen Eigenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  gibt es entsprechende Kern-Wellenfunktion, so dass wir die Gesamteigenfunktionen erhalten

$$\Psi_{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \approx \psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Phi_i(\mathbf{R})$$

Kombination mit der Lösung des elektronischen Problems in die volle Schrödinger Gleichung liefert:

$$(\hat{T}_N + \hat{H}_{\text{el}})\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Phi_i(\mathbf{R}) = E\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Phi_i(\mathbf{R})$$

$$[\hat{T}_N + E_{\text{el},i}(\mathbf{R})]\Phi_i(\mathbf{R}) = E\Phi_i(\mathbf{R})$$

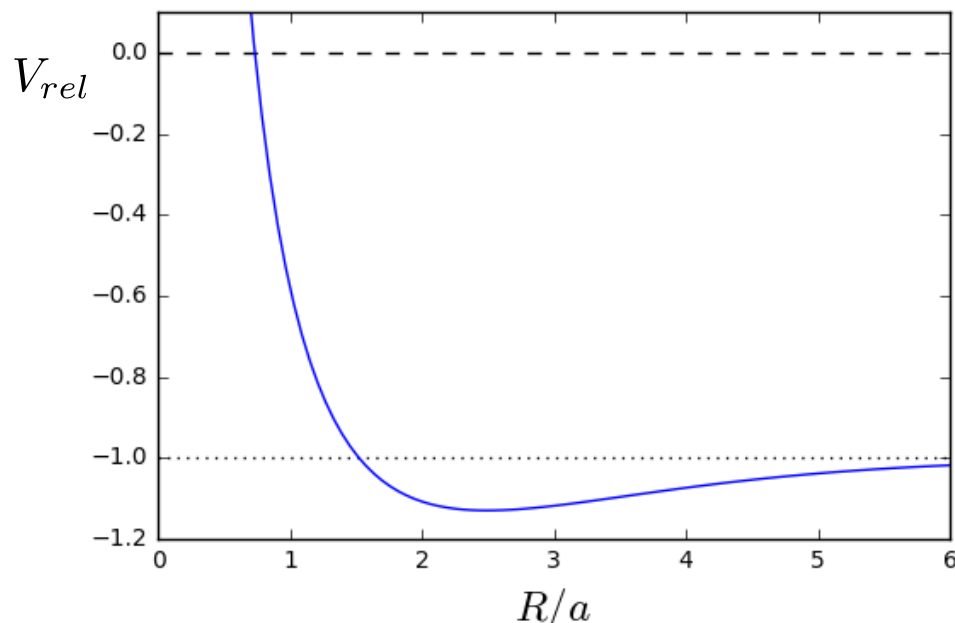
→ Kern-Schrödinger-Gleichung



# Kern-Schrödinger-Gleichung

Die koordinatenabhängige elektronische Energie entspricht einem effektiven Potential für die relativ Bewegung der Kerne interpretiert werden

$$E_{\text{el},i} \rightarrow V_{\text{rel},i}$$



$\text{H}_2^+$  als Beispiel:

$$[\hat{T}_N + V_{\text{rel},i}(\mathbf{R})]\Phi_i(\mathbf{R}) = E\Phi_i(\mathbf{R})$$

$$\left[ -\frac{\hbar}{2M_1} \nabla_1^2 - \frac{\hbar}{2M_1} \nabla_2^2 + V_{\text{rel},i}(|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|) \right] \Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = E\Phi_i(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$$

# Lösen der Kern-Schrödinger-Gleichung

Wir führen Relativ- und Schwerpunktskoordinaten ein:

$$\mathbf{R}_S = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}$$

$$\mathbf{R}_r = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$$

$$M_S = M_1 + M_2$$

$$M_r = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

$$\left[ -\frac{\hbar}{2M_S} \nabla_S^2 - \frac{\hbar}{2M_r} \nabla_r^2 + V_{\text{rel},i}(\mathbf{R}_r) \right] \tilde{\Phi}_i(\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_r) = E \tilde{\Phi}_i(\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_r)$$

Trennung von kräftefreier Schwerpunktbewegung und Relativbewegung im entsprechenden Potential erlaubt Separationsansatz:

$$\tilde{\Phi}_i(\mathbf{R}_S, \mathbf{R}_r) = e^{-\mathbf{k}_s \mathbf{R}_s} \chi(\mathbf{R})$$

mit Energieeigenwert: 
$$E = E_{\text{rel}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2M_S}$$

# Relativbewegung

Wie im Wasserstoffproblem nutzen wir Kugelkoordinaten, und separieren Radial- und Winkelanteil:

$$\chi(\mathbf{R}_r) = f(R)g(\theta, \phi)$$

und erhalten die Schrödinger-Gleichung:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2M_r} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2M_r R^2} + V(R) \right] fg = E_{\text{rel}} fg$$

Drehimpulsoperator  $\rightarrow$  Potential unabhängig von Winkelkoordinaten  $\rightarrow$  Wir kennen direkt die Lösungen: Eigenfunktionen und Eigenwerte von  $\hat{L}$ ,  $\hat{L}_z$

# Molekülrotation & Radiale Gleichung

Eigenwertgleichungen:  $\hat{L}^2 g_{J,M} = \hbar^2 J(J+1) g_{J,M}$

$$\hat{L}_z g_{J,M} = \hbar M g_{J,M}$$

Quantenzahlen der  
Molekülrotation:

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$M = -J, -J+1, \dots, J-1, J$$

Einsetzen der Drehimpulseigenwerte liefert die radiale  
Schrödinger-Gl.:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2M_r} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \underbrace{\frac{\hbar^2 J(J+1)}{2M_r R^2} + V(R)}_{V_{\text{eff}}(R)} \right] f = E_{\text{rel}} f$$

# Molekülschwingungen

Entwicklung des effektiven Potentials (Relativbewegung der Kerne) um die Gleichgewichtslage für  $J=0$ :

$$V_{\text{eff}}(R) \approx V(R_0) + \frac{1}{2}k(R - R_0)^2 \quad k = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \right|_{R=R_0}$$

liefert die Schrödinger-Gl.:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2M_r} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left( R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{k}{2}(R - R_0)^2 \right] f = E_{\text{rel}} f$$

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2M_r} \left( \frac{\cancel{2}}{\cancel{R}} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) + \frac{k}{2}(R - R_0)^2 \right] f = E_{\text{rel}} f$$

vernachlässigt als kleine Störung

# Molekülschwingungen und Gesamtenergie

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2M_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{k}{2}(R - R_0)^2 \right] f = E_\nu f \quad \longrightarrow \quad \text{qm harmonischer Oszillator}$$

$$\text{Grundzustand: } f(R) = A e^{-\frac{M_r \omega}{2\hbar}(R - R_0)^2} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{M_r}}$$

$$\text{Energieeigenwerte: } E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega$$

**➔ Gesamtenergie der Relativbewegung der Kerne:**

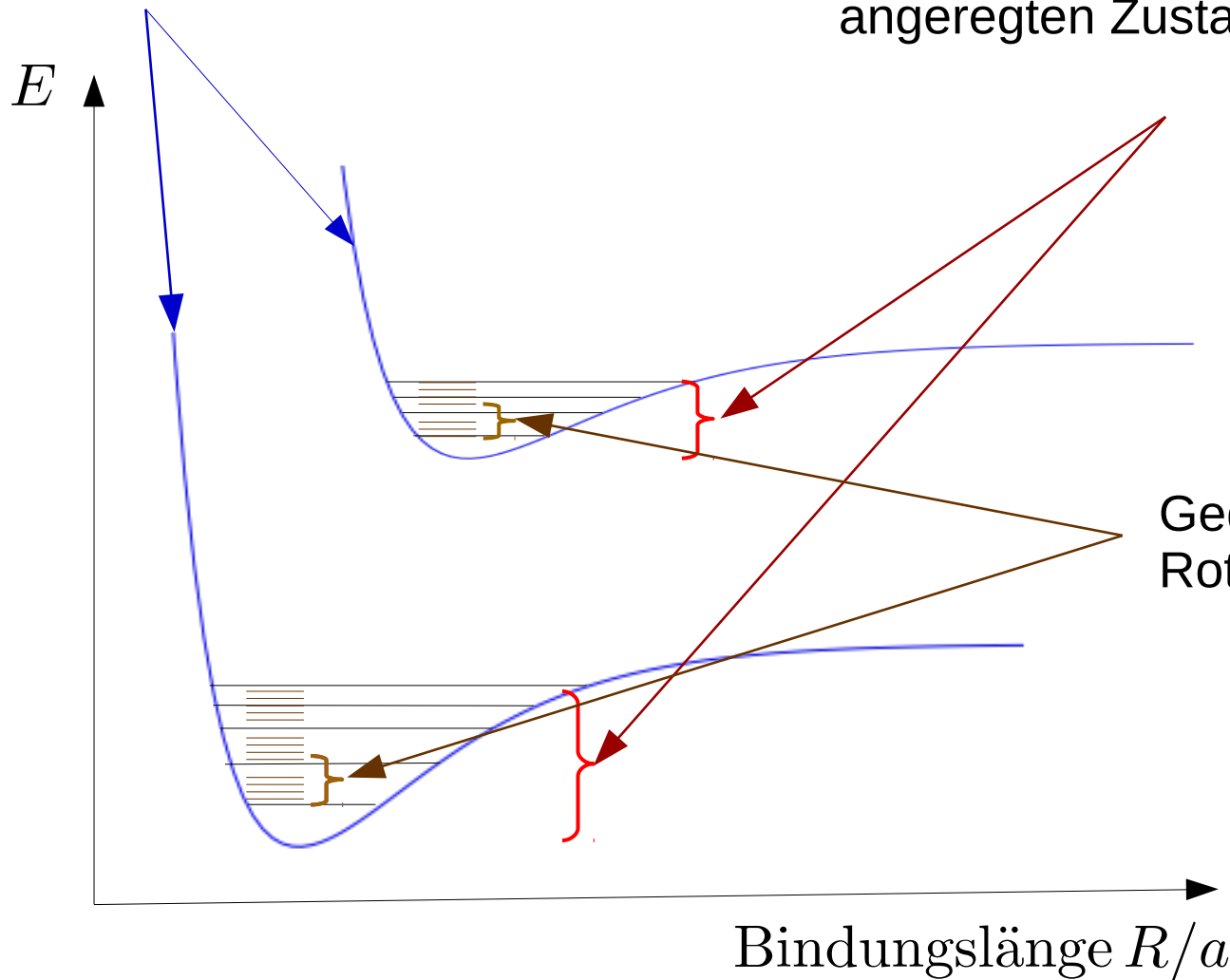
$$E_{\text{rel}} = V(R_0) + \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + \frac{\hbar^2 J(J + 1)}{2\Theta}$$

mit Trägheitsmoment:  $\Theta = M_r R_0^2$

# $\text{H}_2^+$ -Molekül

elektronische Energien für  
Grundzustand und 1.  
angeregten Zustand als  
Funktion des Kernabstandes

Gequantelte Schwingungsenergien  
des Grundzustandes und 1.  
angeregten Zustandes



Gequantelte  
Rotationsenergien