Theoretical Biophysics
-
Quantum Theory and Molecular Dynamics

2. Vorlesung

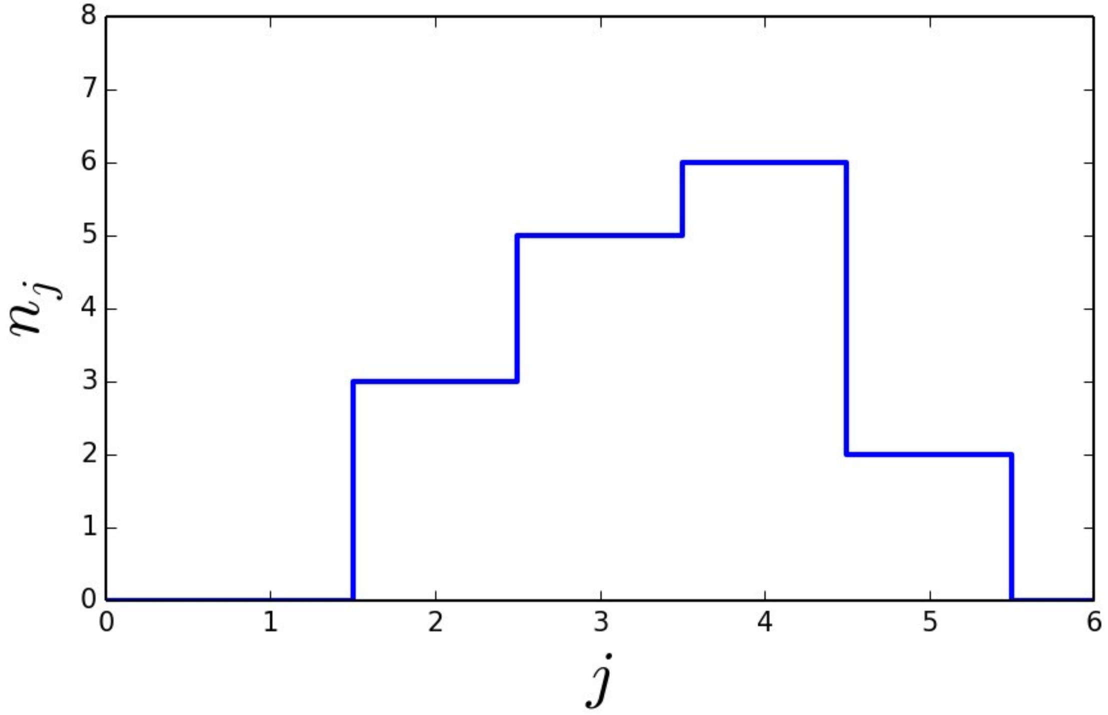
Pawel Romanczuk

WS 2017/18

Eine kurze Exkursion in die Wahrscheinlichkeitstheorie

Diskrete Variable

Wahrscheinlichkeit Wert j zu beobachten: $p_j = \frac{n_j}{n} \;\rightarrow \sum_j p_j = 1$



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

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

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

$\tilde{j} = 4 \qquad \langle j \rangle \approx 3.44$

$\sigma \approx 0.93$

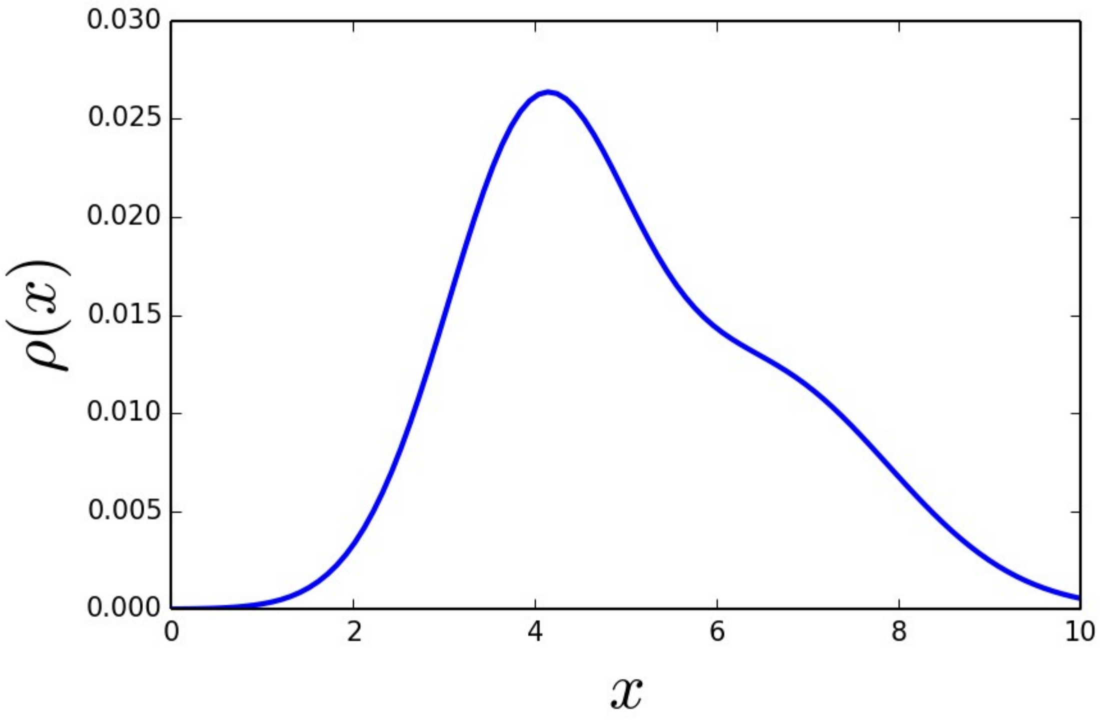
$$\sigma^2 = \langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2$$

Kontinuierliche Variable

Wahrscheinlichkeitsdichte: $\rho(x)$

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

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



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

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

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

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

$$\sigma \approx 1.69$$

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

Grundlagen der Quantenmechanik

Wellenfunktion, Operatoren und Unschärferelation

Wellenfunktion

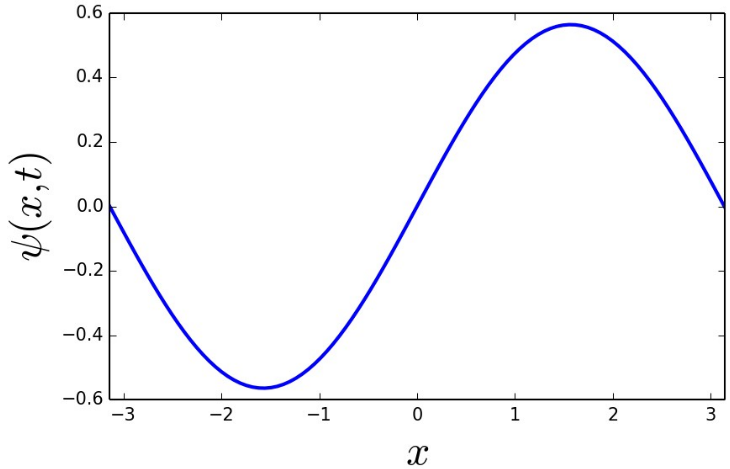
- Beschreibung des QM-Zustands durch eine Wellen-Fkt. (1. QM-Postulat), die im allgemeinen komplex-wertig ist.
- „Wahrscheinlichkeits“-Interpretation → Normierung:

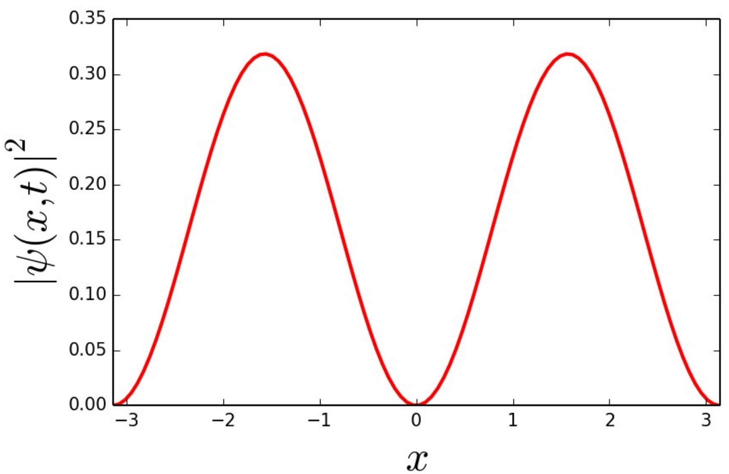
$$\int_\Omega \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx = \int_\Omega |\psi(x,t)|^2 dx = \int_\Omega \rho(x,t)dx = 1$$

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

Normierung der Wellenfunktion

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





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

$$\int_{-\pi}^{\pi} |\psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\pi}^{\pi} A^2 \sin^2(x) dx$$

$$1 = \left[\frac{A^2}{2}\left(x - \frac{1}{2}\sin(2x)\right)\right]_{-\pi}^{+\pi}$$

$$= A^2\pi$$

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

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

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

Als Ausgangspunkt betrachten wir die Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte im Intervall Raumbereich von a bis b:

$$\frac{d}{dt}\int_a^b |\psi(x,t)|^2 dx = \int_a^b \frac{\partial}{\partial t}|\psi(x,t)|^2 dx$$

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:

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

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

$$\frac{d}{dt}\int_a^b |\psi(x,t)|^2 dx = \underline{\frac{i\hbar}{2m}\left[\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\psi - (\frac{\partial}{\partial x}\psi^*)\psi\right]_a^b}$$

$\vec{j}$ Wahrscheinlichkeits-
stromdichte

QM-Version des Gaußschen Integralsatzes (integrale Form der Kontinuitätsgleichung)

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho(\vec{r},t)dx = \int_{\partial V}\vec{j}(\vec{r},t)\cdot \mathrm{d}\vec{A}$$

Zeitliche Entwicklung der Normierung

Nun schauen wir uns den Fall an wenn wir die Integralgrenzen ins Unendliche ausweiten ($a,b \rightarrow \infty$), und somit die Änderung der Wahrscheinlichkeitsdichte im gesamten Raum betrachten.

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

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

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):

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

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: $\langle A\rangle(t) = \int_\Omega \psi^*\hat{A}\psi\,dx = \langle\psi|\hat{A}\psi\rangle$

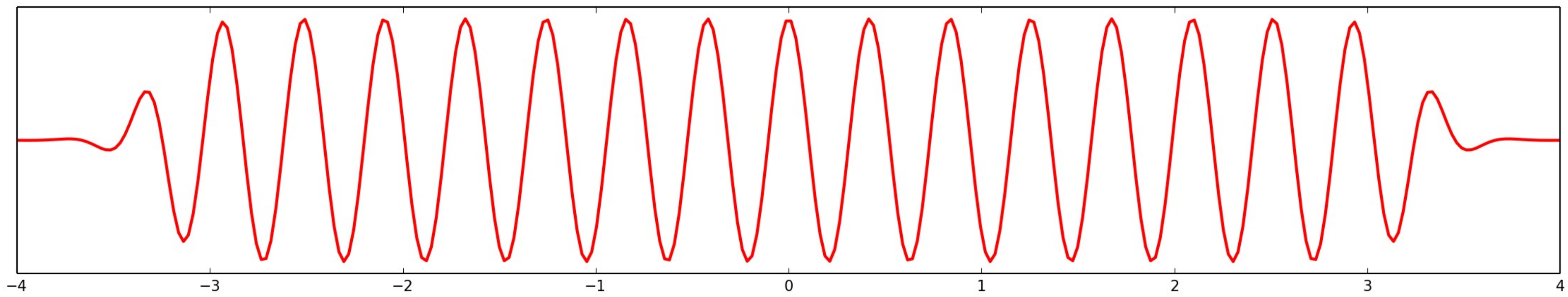
$$\langle x\rangle = \int_\Omega \psi^*\,\{x\}\,\psi\,dx = \langle\psi|\hat{x}\psi\rangle$$
$$\langle p\rangle = \int_\Omega \psi^*\,\{\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\}\,\psi\,dx = \langle\psi|\hat{p}\psi\rangle$$

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

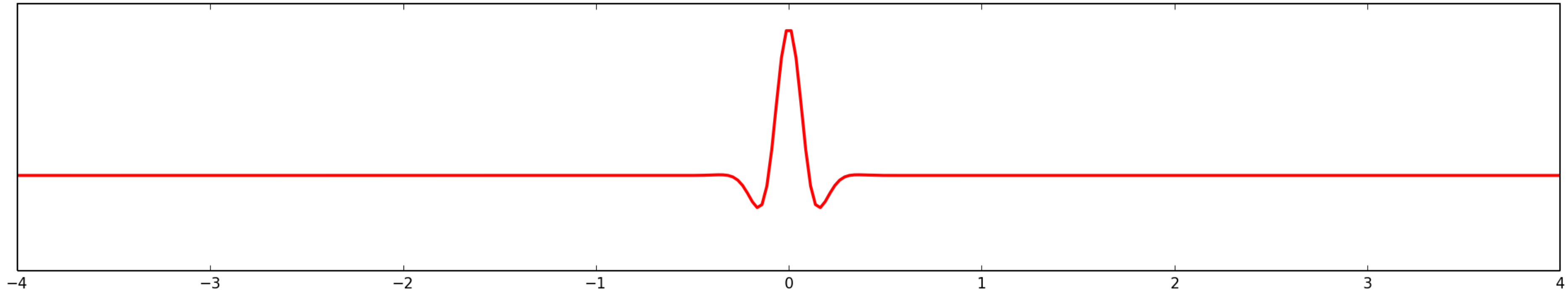
Wichtige Observablen & Operatoren

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	$\hat{T}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{r}}$
potentielle Energie	$V(\mathbf{r})$	$\hat{V}(\mathbf{r})$	multipliziere mit $\hat{V}(\mathbf{r})$
Gesamtenergie	E	$\hat{H}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r})$
Drehimpuls	$\mathbf{L}$	$\hat{\mathbf{L}}$	$\hat{r} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}})$
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 Wällenlänge 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

Die Unschärferelation

Unausweichliche Folge des Welle-Teilchen Dualismus:

- Egal wie genau ich messen kann, wiederholte Messungen des gleichen Zustandes liefern immer verteilte Daten (Wahrscheinlichkeitsinterpretation der QM).

- Wenn ich den Quantenzustand „präpariere“, so dass ich möglichst genau den Ort eines Teilchens kenne, d.h. wiederholte Messungen geben sehr nah beieinander liegende Werte, zahle ich den Preis das ich den Impuls des Teilchens praktisch nicht kenne.

- Auf der anderen Seite wenn ich den Quantenzustand „präpariere“, so dass der Impuls sehr genau messbar ist, kann ich nicht gleichzeitig den genauen Ort des Teilchens bestimmen.

Zeitunabhängige Schrödinger Gleichung

Lösung der Schrödinger-Gleichung

Schrödinger Gleichung in 1d mit <u>zeitunabhängigen</u> 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**: $\Psi(x,t) = \psi(x)\phi(t)$

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

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

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

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:

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

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

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:

$\psi_{1,2}$ realwertige Funktionen

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

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:

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