

Theoretical Biophysics

-

Quantum Theory and Molecular Dynamics

3. Vorlesung

Pawel Romanczuk
WS 2017/18

Zusammenfassung letzte VL

- Quantenzustände als Wellenfunktionen (Normierung)
- Operatoren (Orts-, Impuls und Hamiltonoperator)
- Heisenberg'sche Unschärferelation
- Zeitunabhängige Schrödinger-Gl. und Ihre Lösung: stationäre Zustände, überlagerte Zustände

Das freie Teilchen

Das freie Teilchen

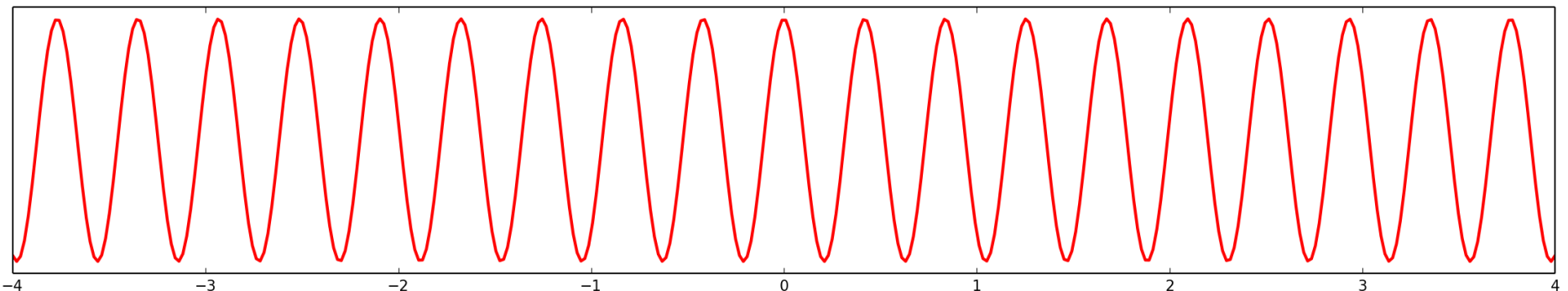
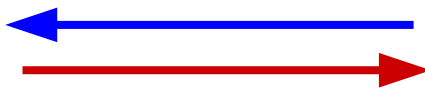
Für $V(x)=0$ lautet die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung:

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

Die allgemeine zeitunabhängige 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 \rightarrow auch Lösung der SGL:

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

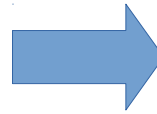
wobei $A(k)$ und $\Psi(x, t)$ über die Fourier-Transformation verbunden sind:

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

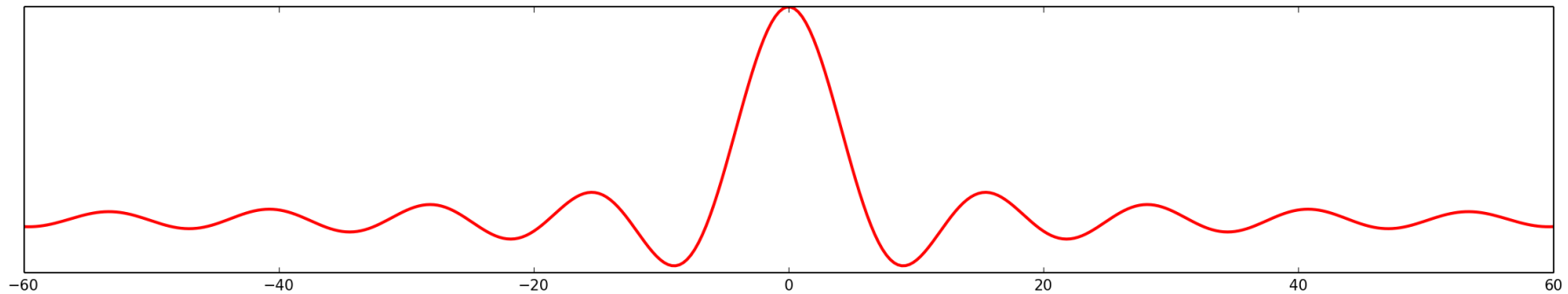
\rightarrow Wellenfunktion kann zum Zeitpunkt $t=0$ „lokalisiert“ werden und ist normierbar!

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

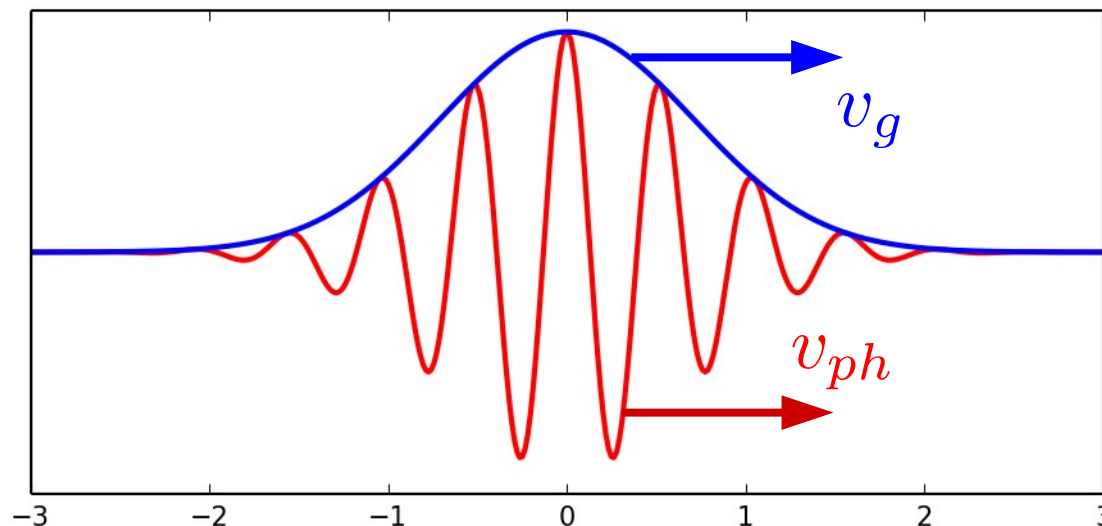
Geschwindigkeit eines freien Teilchens

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

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

sondern durch die Gruppengeschwindigkeit:

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



(Nochmal) Freies Teilchen als Wellenpaket

Überlagerung von ebenen Wellen als „physikalische“ Lösung der zeitunabh. Schrödinger Gl. ohne Potential:

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk A(k) e^{i(kx - \omega t)} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dk \frac{1}{\sqrt{2\pi}} A(k) e^{ikx} e^{-\frac{iE}{\hbar}t}\end{aligned}\quad E = \frac{p^2}{2m} = \hbar\omega$$

mit

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

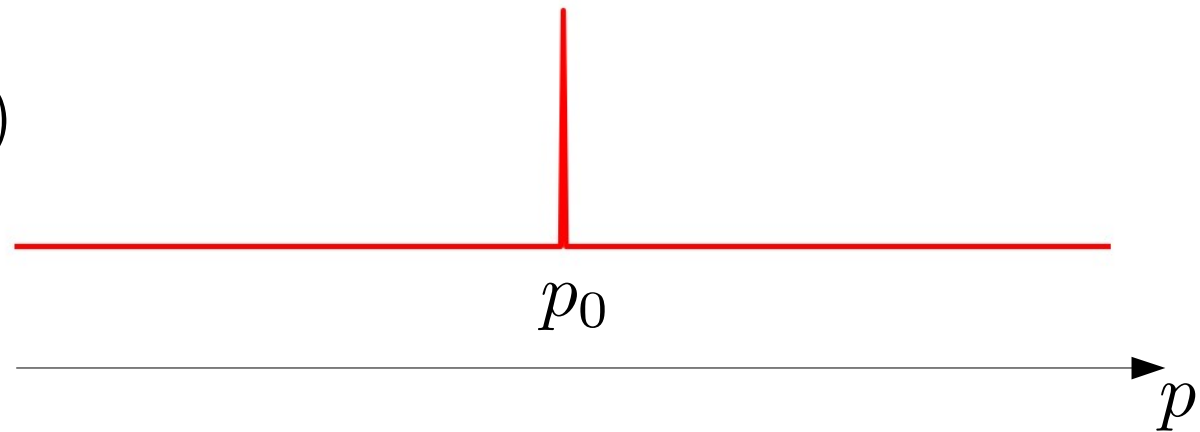
→ Wellenfunktion im Orts- zum Impulsraum:

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \underbrace{\left(\Phi(p, 0) e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \right)}_{\Phi(p, t)} e^{\frac{i}{\hbar} px} \\ \Phi(p, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \underbrace{\left(\Psi(x, 0) e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \right)}_{\Psi(x, t)} e^{-\frac{i}{\hbar} px}\end{aligned}$$

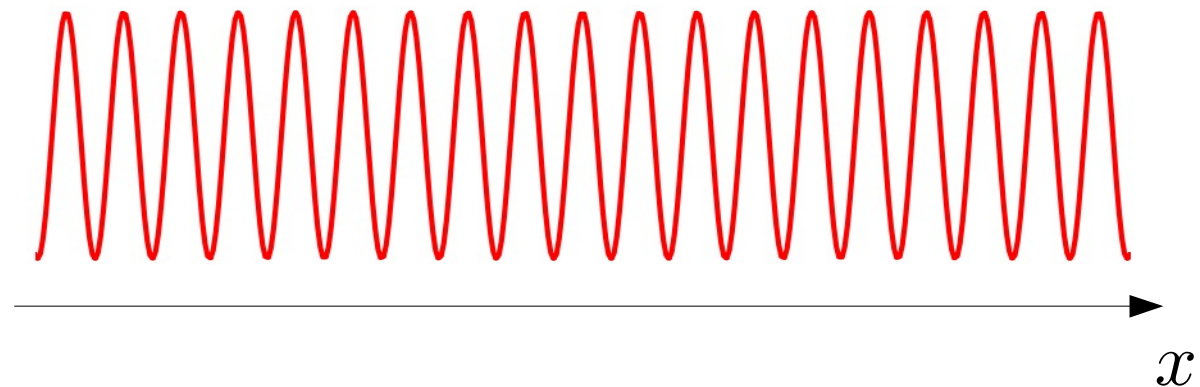
Nochmal die Unschärferelation

Wir nehmen an wir haben ein Teilchen mit exakt bekannten Impuls, d.h. es ist eindeutig im Impulsraum lokalisiert:

$$\Phi(p, 0) = \delta(p - p_0)$$



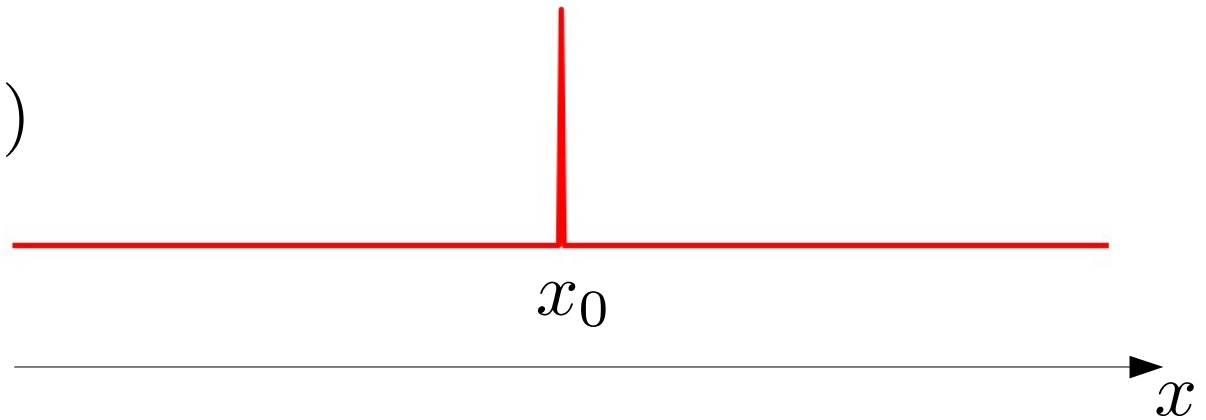
$$\Phi(x, 0) \sim e^{ip_0 x}$$



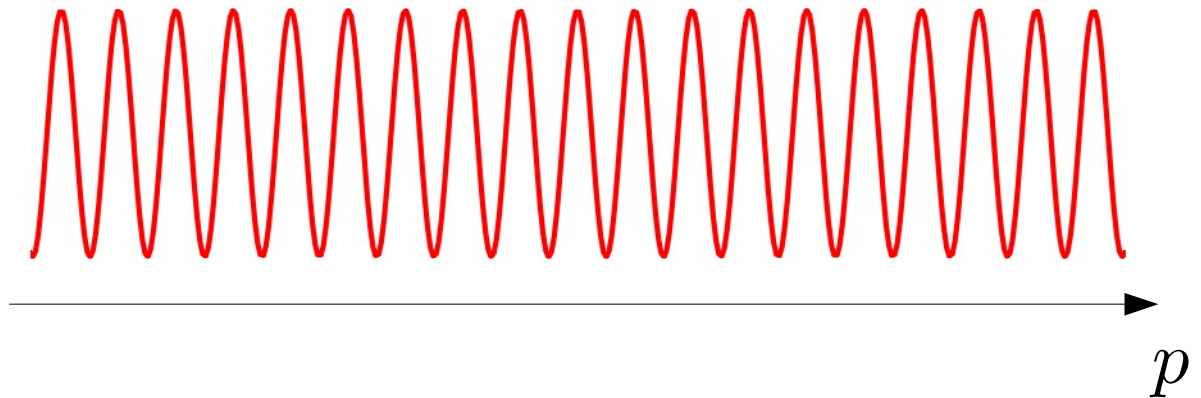
Nochmal die Unschärferelation

Umgekehrt: Nehmen an wir haben das Teilchen exakt im Ort lokalisiert:

$$\Psi(x, 0) = \delta(x - x_0)$$



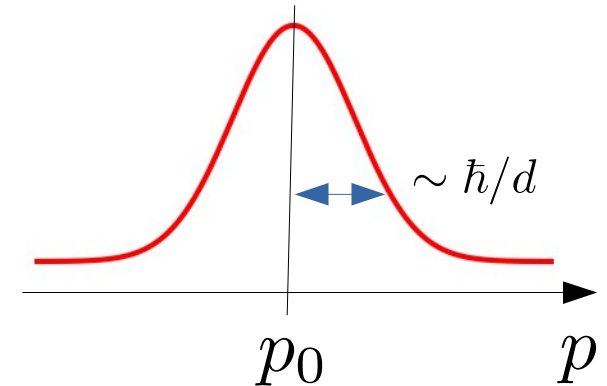
$$\Phi(p, 0) \sim e^{ipx_0}$$



Gaus'sches Wellenpaket

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \Phi(p, 0) e^{\frac{i}{\hbar} (px - \frac{p^2}{2m} t)}$$

$$\Phi(x, 0) = A e^{-\frac{d^2}{2\hbar^2} (p-p_0)^2} \quad \text{Gaußsche Verteilung}$$



$$\Psi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[-\frac{d^2}{\hbar^2} (p - p_0)^2 + \frac{i}{\hbar} (px - \frac{p^2}{2m} t) \right]$$

➡

$$\Psi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp \left[-a \left(p - \frac{b}{a} \right)^2 + \frac{b^2}{a} - c \right]$$

$$a = \frac{d^2}{\hbar^2} + i \frac{t}{2m\hbar} \quad b = \frac{d^2 p_0}{\hbar^2} + i \frac{x}{2\hbar} \quad c = \frac{d^2 p_0^2}{\hbar^2}$$

Gauss'sches Wellenpaket

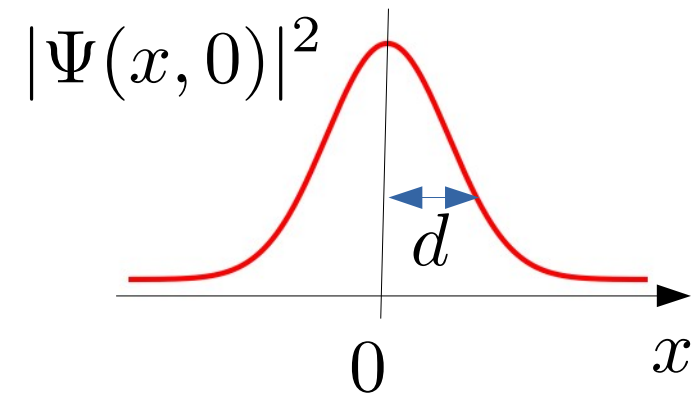
$$\Psi(x, t) = \dots = \frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp \left[\frac{b^2}{a} - c \right]$$

Wahrscheinlichkeitsdichte im Ort nach Normierung:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1 + \Delta(t)^2)}} \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{2d^2(1 + \Delta(t)^2)} \right]$$

$$v = p_0/m \quad \Delta(t) = t \frac{\hbar}{2md^2}$$

- Ebenfalls Gaußverteilung!
- mit Ortserwartungswert: $\langle x \rangle = vt$
- Standardabweichung: $\sigma_x = d\sqrt{1 + \Delta(t)^2}$
- d – Breite zur Zeit $t=0$



Gauss'sches Wellenpaket

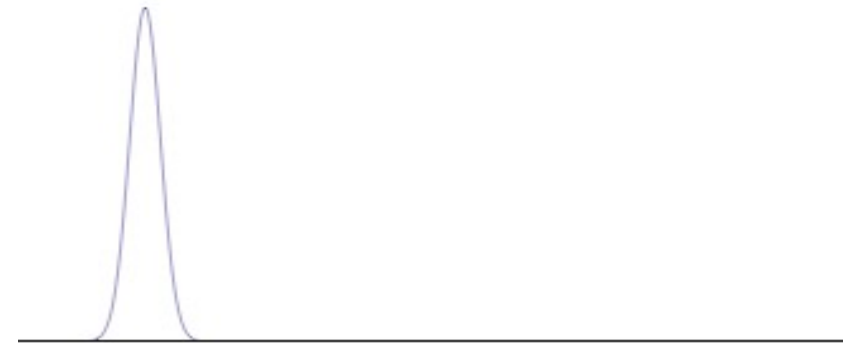
$$\Psi(x, t) = \dots = \frac{A}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp \left[\frac{b^2}{a} - c \right]$$

Wahrscheinlichkeitsdichte im Ort nach Normierung:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{d\sqrt{2\pi(1 + \Delta(t)^2)}} \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{2d^2(1 + \Delta(t)^2)} \right]$$

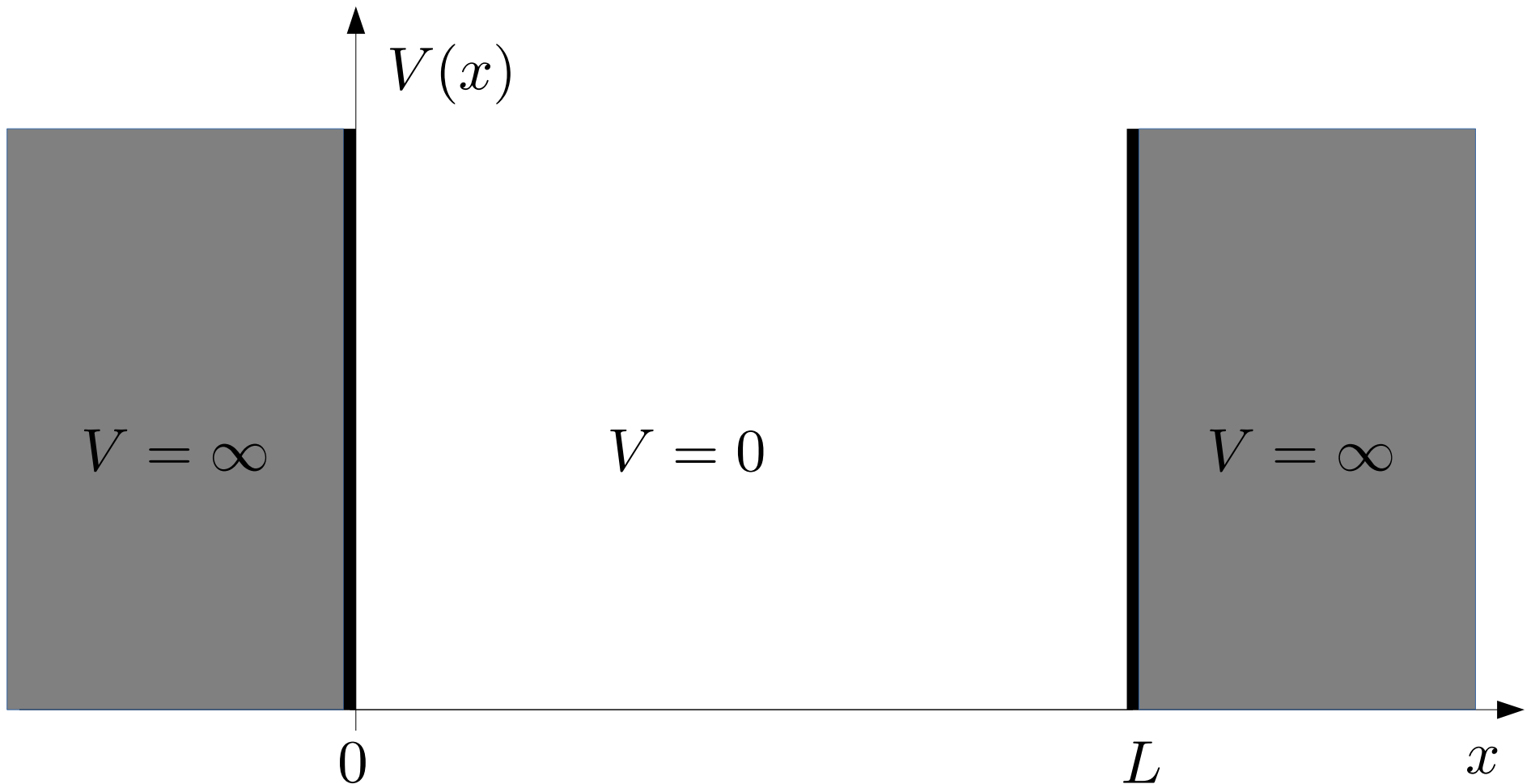
$$v = p_0/m \quad \Delta(t) = t \frac{\hbar}{2md^2}$$

- Ebenfalls Gaussverteilung!
- mit Ortserwartungswert: $\langle x \rangle = vt$
- Standardabweichung: $\sigma_x = d\sqrt{1 + \Delta(t)^2}$
- d – Breite zur Zeit $t=0$



Teilchen in einer Box – Unendlicher Potentialtopf

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



Unendlicher Potentialtopf

- Ausserhalb des Topfes muss gelten: $\psi(x) = 0$
- Innerhalb des Topfes gilt: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = E\psi(x)$
oder etwas anders:

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -k^2 \psi(x) \quad k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \omega = \frac{E}{\hbar}$$

- Gleichung für den klassischen harmonischen Oszillator mit der allg. Lösung

$$\psi(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$

Unendlicher Potentialtopf

- Wellenfunktion muss stetig sein $\rightarrow \psi(0) = \psi(L) = 0$
- daraus folgt zuerst: $\psi(0) = A \sin(0) + B \cos(0) = B$

$$\text{somit} \quad B = 0, \quad \psi(x) = A \sin(kx)$$

- aus der zweiten Randbedingung folgt:

$$A \sin(kL) = 0 \rightarrow \sin(kL) = 0$$

$$kL = 0, \pm\pi, \pm2\pi, \pm3\pi, \dots \quad \text{bzw.} \quad k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Unendlicher Potentialtopf

- Die Breite des Topfes bestimmt die möglichen Energiewerte:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

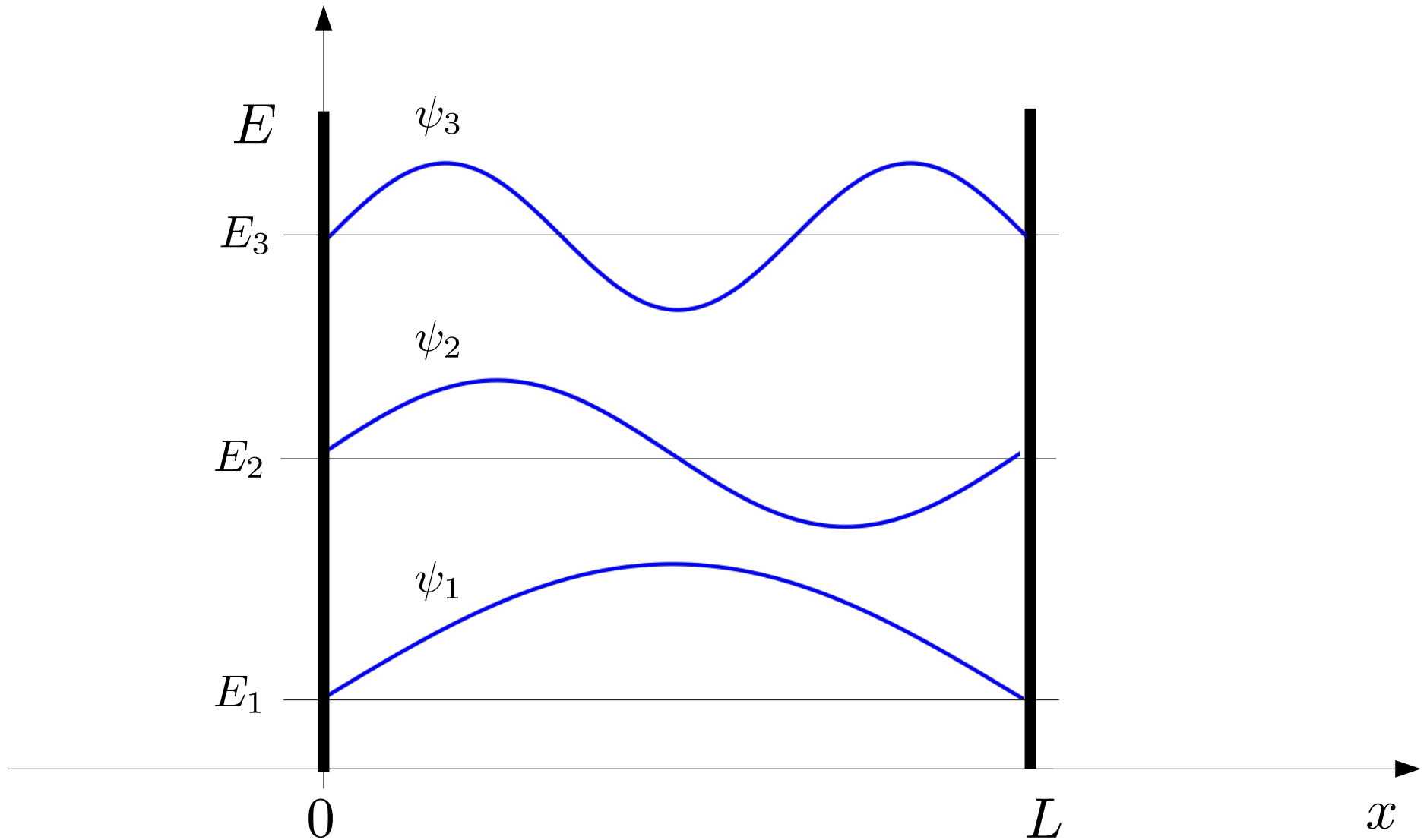
- Nur bestimmte Energiewerte sind erlaubt!

- Normierung der W.F.: $1 = \int_0^L dx |\psi(x)|^2 = \int_0^L dx |A|^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$

$$1 = |A|^2 \frac{L}{2} \rightarrow |A|^2 = \frac{2}{L}$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

Unendlicher Potentialtopf



Unendlicher Potentialtopf

- Zustand ψ_1 mit niedrigster Energie E_1 wird als Grundzustand bezeichnet. Zustände mit höherer Energie werden als angeregte Zustände bezeichnet
- Sie sind abwechselnd gerade und ungerade bezogen auf den Mittelpunkt des Topfes.

- Sie sind orthogonal: $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \int dx \psi_m^* \psi_n = \delta_{mn}$

mit:

$$\text{Kronecker-Delta } \delta_{mn} = \begin{cases} 0 & \text{für } m \neq n \\ 1 & \text{für } m = n \end{cases}$$

- Sie sind vollständig, da jede beliebige Funktion als ihre Linearkombination darstellen lässt:

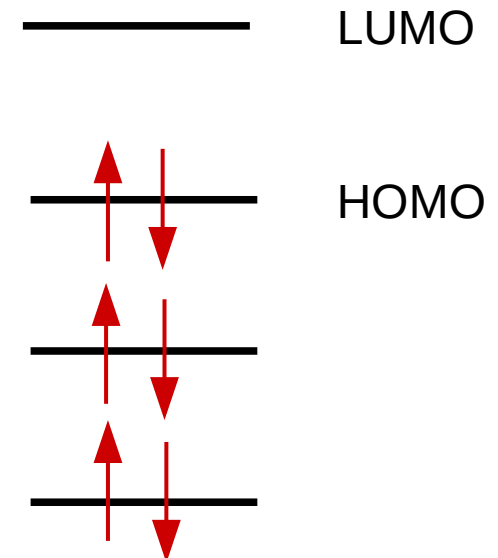
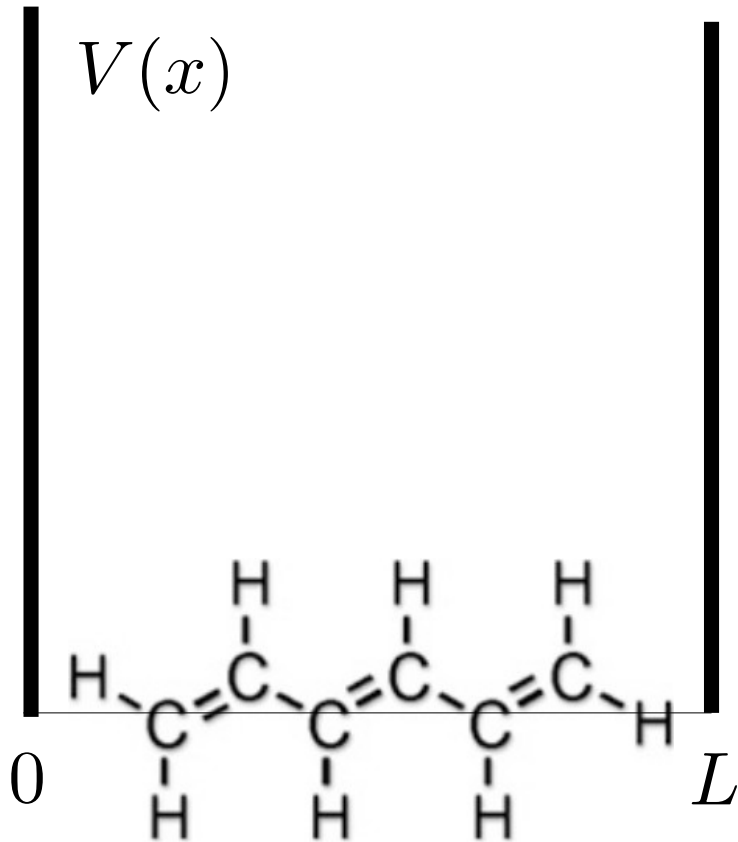
$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

Free Electron Model für Polyene

Beispiel Hexatrien: mit $6-\pi$ Elektronen

Kastenlänge $L = (2 \cdot 3 - 1) \cdot 1.4\text{\AA} = 7\text{\AA}$

Molecular Orbital (MO) – Diagramm:

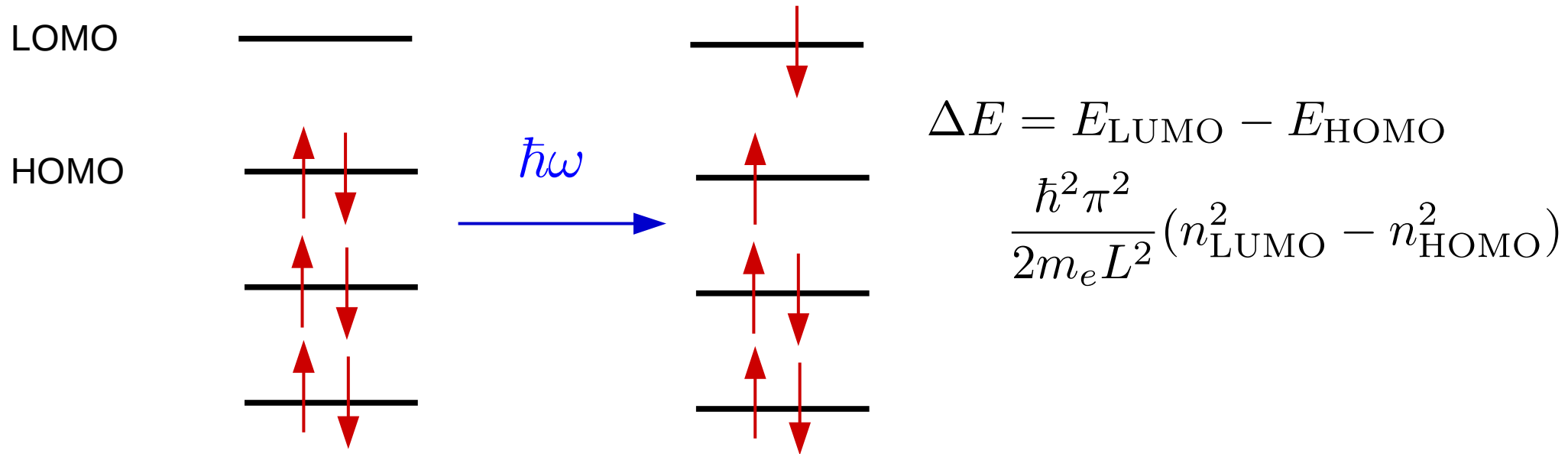


$$L = (2N - 1)L_{C-C}, \quad L_{C-C} \approx 1.4\text{\AA}$$

L - Länge des Kastens

N - Anzahl der Doppelbindungen

Absorption von Hexatrien



Theorie:

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 230nm$$

Experiment:

$$\lambda_{\text{exp}} = 247nm$$

→ Sehr gute Übereinstimmung für so ein einfaches Modell

2d-Potentialtopf

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = \frac{-2mE}{\hbar^2}\psi(\mathbf{r})$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2}\right)\psi(\mathbf{r}) = -k^2\psi(\mathbf{r})$$

- Die Gleichung lässt sich durch $\psi(\mathbf{r}) = \psi_1(x_1)\psi_2(x_2)$ in 1d Lösungen separieren:

$$\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}\psi(x) = -k_i^2\psi_i, \quad i = 1, 2 \quad k_1^2 + k_2^2 = k^2$$

$$\psi(x_i) = \sqrt{\frac{2}{L_i}} \sin\left(\frac{n_i\pi}{L_i}x_i\right)$$

2d-Potentialtopf

Gesamtwellenfunktion

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2)$$

$$\psi_{\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\sqrt{L_1 L_2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi}{L_1} x_1\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi}{L_2} x_2\right)$$

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left(\frac{n_1^2}{L_1} + \frac{n_2^2}{L_2} \right)$$

Im Spezialfall: $L_1 = L_2 = L$ erhalten wir für die Energie:

$$E_{\mathbf{n}} = \epsilon \mathbf{n}^2 \quad \text{mit} \quad \epsilon = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$$

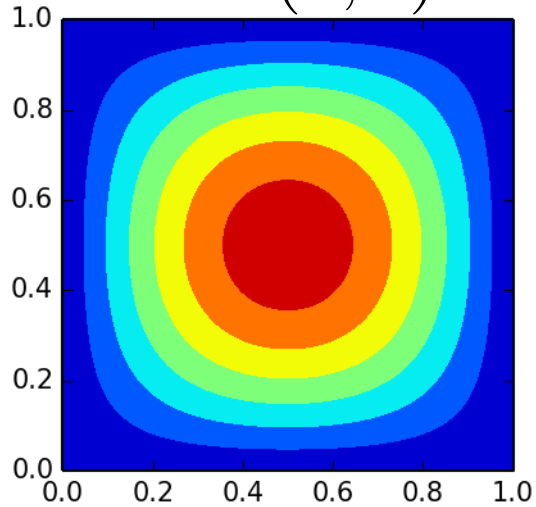
Entartung

- Für gleiche Kantenlänge in einem 2d-Topf sind verschiedene Quantenzustände eines Teilchens mit gleicher Energie möglich
→ **Entartung**

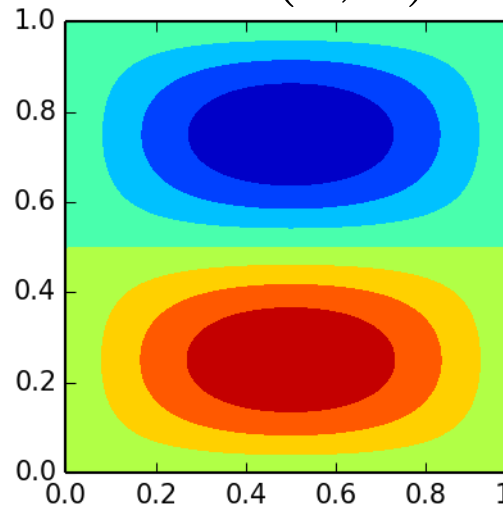
E/ϵ	\mathbf{n}	#
2	(1,1)	1
5	(2,1),(1,2)	2
8	(2,2)	1
10	(3,1),(1,3)	2
13	(3,2),(2,3)	2
18	(3,3)	1

Unendlicher Potentialtopf in 2d

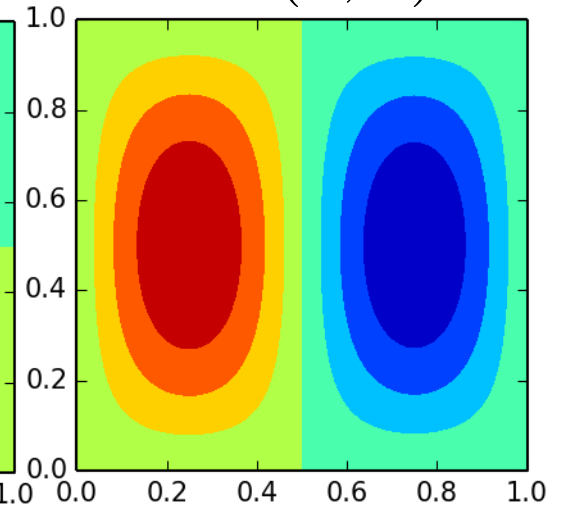
$\mathbf{n} = (1, 1)$



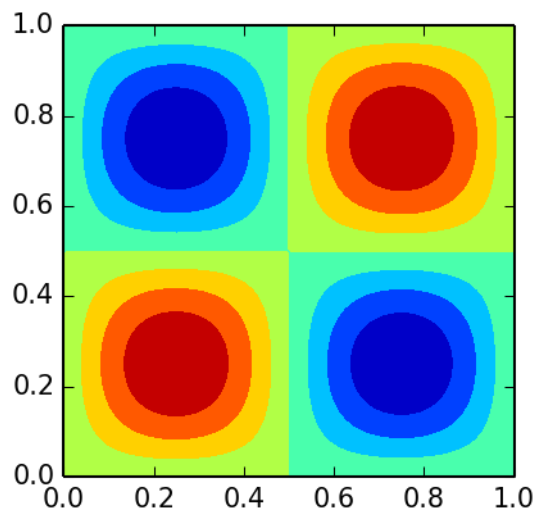
$\mathbf{n} = (1, 2)$



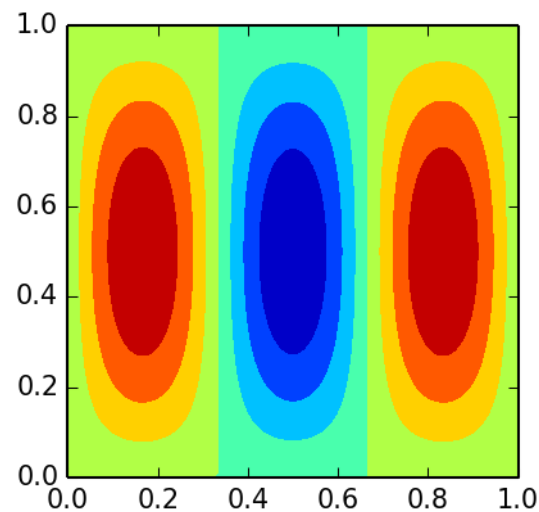
$\mathbf{n} = (2, 1)$



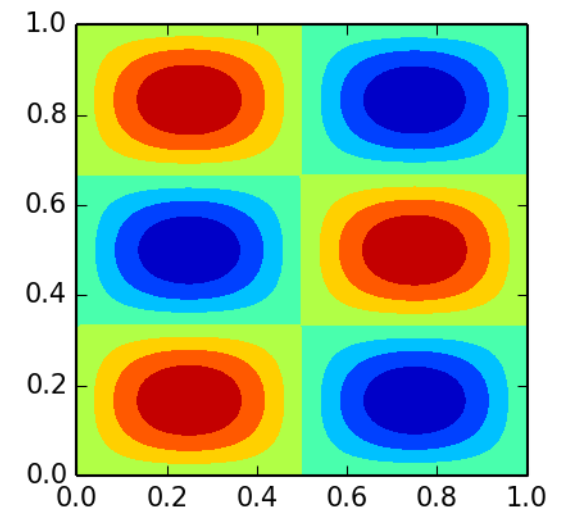
$\mathbf{n} = (2, 2)$



$\mathbf{n} = (3, 1)$



$\mathbf{n} = (2, 3)$



Unendlicher Potentialtopf in 2d

- Sind die Kantenlängen „ähnlich“ aber verschieden

$$L_1 \approx L_2$$

so liegt nur „näherungsweise“ Entartung vor, und die Energieniveaus spalten auf.

- Andere Beispiele der Aufspaltung:
Zeeman-Effekt, Spin-Bahnkopplung, ...

