

# Theoretical Biophysics

-

## Quantum Theory and Molecular Dynamics

### 7. Vorlesung

Pawel Romanczuk  
WS 2017/18

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

# Zusammenfassung letzte VL

- **Mathematische Grundlagen der Quantentheorie**
  - Hilbertraum & Zustände
  - Bra-Ket Notation
  - Operatoren & Observablen
  - Messprozess als Projektion auf Eigenzustände

# Quantenmechanik in 3d

- 3d-Betrachtung: Essentiell für das Verständnis von atomaren und molekularen Eigenschaften (z.B. Absorptions- Emissionsspektren)
- Nächstes Ziel: quantenmechanische Beschreibung des Wasserstoffatoms.
- Der (Bahn-)Drehimpuls  $L$  hat in der QM sogar eine wichtigere Rolle als in der klassischen Mechanik. Wir erhalten zwei neue wichtige Observablen, die dem Betrag und einer Richtungskomponente von  $L$  entsprechen.

# Drehimpuls in 3d

Klassisch:  $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$

$$L_x = yp_z - zp_y \quad L_y = zp_x - xp_z \quad L_z = xp_y - yp_x$$

QM-Drehimpulsoperator:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$$

$$\hat{x} = x, \quad \hat{y} = y, \quad \hat{z} = z$$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

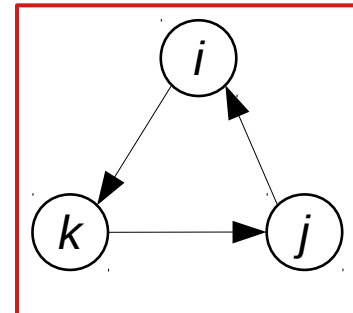
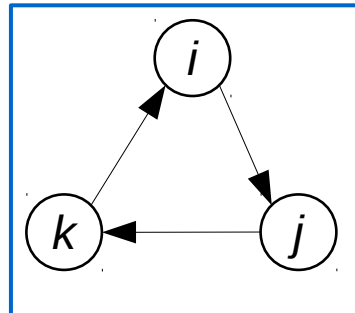
# Drehimpuls und Levi-Civita Tensor

Wir können die Komponenten des Drehimpulsoperators auch kompakt schreiben mit  $x, y, z \rightarrow i, j, k$  als:

$$\hat{L}_i = \sum_{j,k} \epsilon_{ijk} \hat{x}_j \hat{p}_k$$

mit dem vollständig antisymmetrischen Tensor (Levi-Civita Tensor):

$$\epsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & i, j, k \text{ zyklisch} \\ -1 & i, j, k \text{ anti-zyklisch} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$



# Kommutatorrelationen

Für die einzelnen Komponenten erhalten wir folgende Kommutatorrelationen:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y$$

Kommutatoren nicht Null  $\rightarrow$  Die drei Komponenten sind unverträgliche Observablen!

- Keine gemeinsamen Eigenzustände von  $\hat{L}_i$  und  $\hat{L}_j$  für  $i \neq j$
- Unschärferelation:

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left( \frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2 \quad \longrightarrow \quad \sigma_{L_x} \sigma_{L_y} \geq \frac{\hbar}{2} |\langle L_z \rangle|$$

# Quadrat des Drehimpulses

Der Operator:  $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$

kommutiert hingegen mit allen Komponenten:

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_x] = [\hat{L}^2, \hat{L}_y] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

bzw.

$$[\hat{L}^2, \hat{\mathbf{L}}] = 0$$

Mit  $\hat{L}^2$  und einer beliebigen Komponente z.B.  $\hat{L}_z$  erhalten wir ein Paar verträglicher Observablen, die jeweils unabhängig voneinander gemessen werden können.

$\hat{L}^2 \rightarrow$  „Betraginformation“       $\hat{L}_z \rightarrow$  (teilweise) „Richtungsinformation“

# Gemeinsame Eigenwerte

Somit sollte es gemeinsame Eigenzustände  $|\psi\rangle$  geben:

$$\hat{L}^2 |\psi\rangle = \lambda |\psi\rangle \quad \hat{L}_z |\psi\rangle = \mu |\psi\rangle$$

Im folgenden wollen wir die möglichen Eigenwerte  $\lambda, \mu$  bestimmen (→ Eigenwertspektrum), mit Hilfe von Leiteroperatoren (vgl. harm. Osz.)

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$$

Diese haben folgende Eigenschaften:

$$(\hat{L}_{\pm})^{\dagger} = \hat{L}_{\mp}$$

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \hbar(i\hat{L}_y \pm \hat{L}_x) = \pm\hbar\hat{L}_{\pm}$$

$$[\hat{L}_+, \hat{L}_-] = -2i[L_x, L_y] = 2\hbar L_z$$

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] = 0$$

$$\hat{L}_+ \hat{L}_- = L_x^2 + L_y^2 + \hbar L_z$$

$$\hat{L}_- \hat{L}_+ = L_x^2 + L_y^2 - \hbar L_z$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hbar L_z + L_z^2$$



# Gemeinsame Eigenzustände

Wenn  $|\psi\rangle$  ein Eigenzustand von  $\hat{L}^2$  (\*) und  $\hat{L}_z$  (\*\*) ist, dann ist  $\hat{L}_\pm |\psi\rangle$  es ebenfalls.

$$(*) \quad \hat{L}^2(\hat{L}_\pm |\psi\rangle) = \hat{L}_\pm(\hat{L}^2 |\psi\rangle) = \hat{L}_\pm |\lambda\psi\rangle = \lambda\hat{L}_\pm |\psi\rangle$$

- $\hat{L}_\pm |\psi\rangle$  ist also Eigenzustand von  $\hat{L}^2$  mit **gleichen** Eigenwert  $\lambda$

$$(**) \text{ Es gilt: } \hat{L}_z(\hat{L}_\pm |\psi\rangle) = (\hat{L}_z\hat{L}_\pm - \hat{L}_\pm\hat{L}_z) |\psi\rangle + \hat{L}_\pm\hat{L}_z |\psi\rangle$$

$$= \pm\hbar\hat{L}_\pm |\psi\rangle + \hat{L}_\pm |\mu\psi\rangle$$

Erweiterung: -A+A

$$= (\mu \pm \hbar)(\hat{L}_\pm |\psi\rangle)$$

- $\hat{L}_\pm |\psi\rangle$  ist also Eigenzustand von  $\hat{L}_z$  mit **neuen** Eigenwert  $\mu \pm \hbar$
- Der Aufsteigeoperator  $\hat{L}_+$  erhöht den EW zu  $\hat{L}_z$  um  $\hbar$ .
- Der Absteigeoperator  $\hat{L}_-$  setzt den EW zu  $\hat{L}_z$  um  $\hbar$  herab.

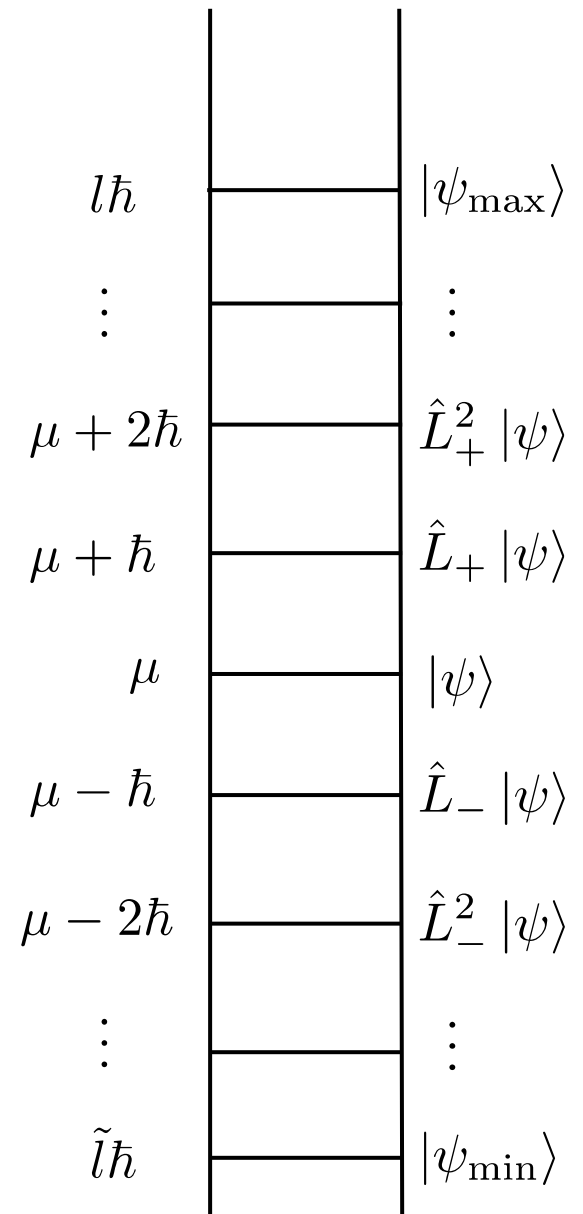
# Mögliche Eigenwerte

- Der Aufsteigeoperator  $\hat{L}_+$  kann nicht beliebig oft angewendet werden denn irgendwann wird die Observable zu  $\hat{L}_z$  größer als  $\hat{L}^2$ , d.h. es gibt einen maximalen Eigenwert  $l$  bzw. maximalen Eigenzustand  $|\psi_l\rangle$ .

$$\hat{L}_+ |\psi_{\max}\rangle = 0$$

$$L_z |\psi_{\max}\rangle = \hbar l |\psi_{\max}\rangle$$

$$L^2 |\psi_{\max}\rangle = \lambda |\psi_{\max}\rangle$$



# Mögliche Eigenwerte

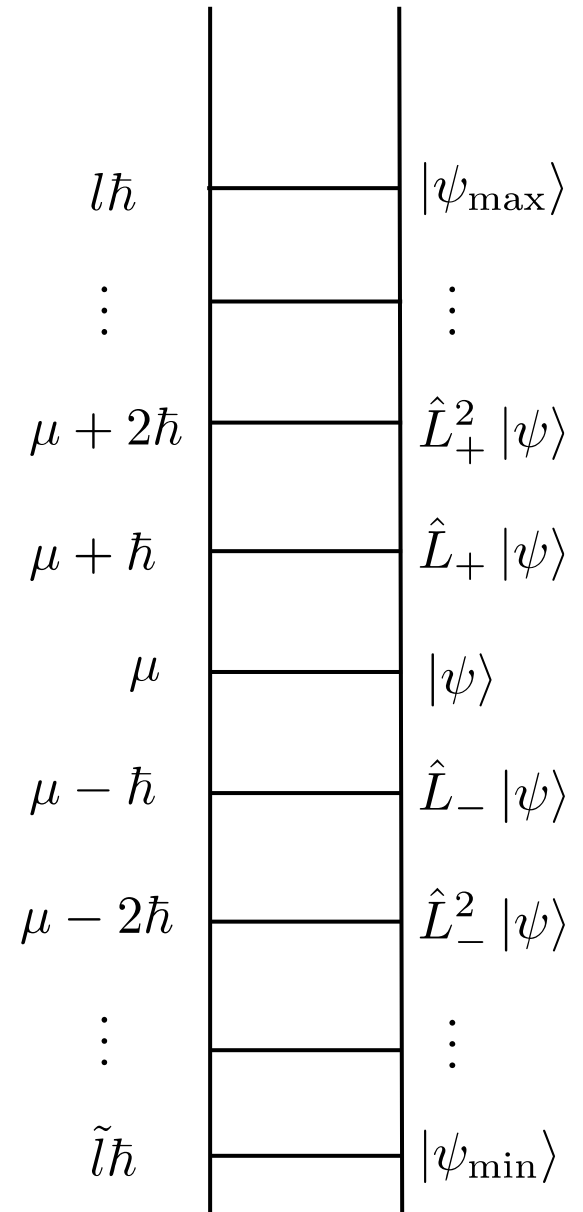
- Desweiteren folgt aus  $\hat{L}^2 = \hat{L}_- \hat{L}_+ + L_z^2 + \hbar L_z$ :

$$\begin{aligned} L^2 |\psi_{\max}\rangle &= (\hat{L}_- \hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar \hat{L}_z) |\psi_{\max}\rangle \\ &= (0 + \hbar^2 l^2 + \hbar^2 l) |\psi_{\max}\rangle \\ &= \hbar^2 l(l + 1) |\psi_{\max}\rangle \end{aligned}$$

- Somit erhalten wir die Eigenwerte von  $\hat{L}^2$  als

⋮

↳  $\lambda = \hbar^2 l(l + 1)$



# Mögliche Eigenwerte

- Analog Argumentation zum Aufsteigeoperator, gilt für den Absteigeoperator → Es muss einen niedrigsten Zustand geben:

$$\hat{L}_- |\psi_{\min}\rangle = 0$$

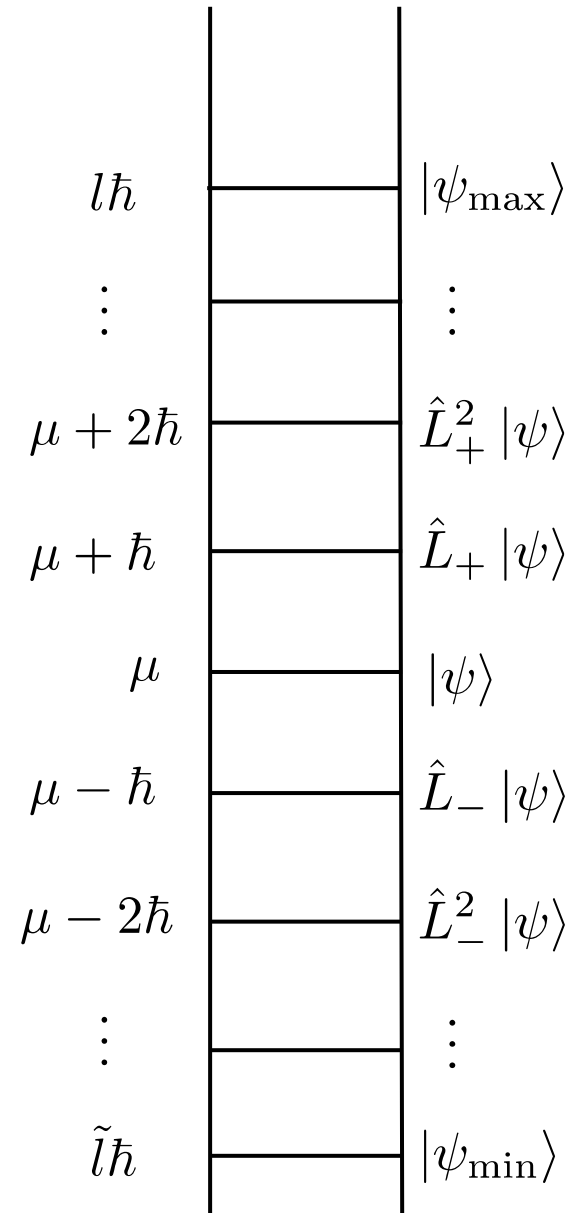
$$L_z |\psi_{\min}\rangle = \hbar \tilde{l} |\psi_{\min}\rangle$$

$$L^2 |\psi_{\min}\rangle = \lambda |\psi_{\min}\rangle$$

- Ebenso analog aus  $\hat{L}^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- + L_z^2 - \hbar L_z$  folgt:

$$L^2 |\psi_{\min}\rangle = \hbar^2 \tilde{l}(\tilde{l} - 1) |\psi_{\min}\rangle$$

$$\lambda = \hbar^2 \tilde{l}(\tilde{l} - 1)$$



# Mögliche Drehimpuls-Eigenwerte

- Aus Vergleich beider Ergebnisse für  $\lambda$  folgt:

$$l(l + 1) = \tilde{l}(\tilde{l} - 1)$$

- Erfüllt wenn  $\tilde{l} = l + 1$  was unmöglich ist, da dann die niedrigste „Leitersprosse“ höher wäre als die tiefste, oder wenn:

$$\tilde{l} = -l$$

- Daraus folgt dass  $\hat{L}_z$  die Eigenwerte  $\hbar m$  hat, die von  $-l$  bis  $+l$  laufen, die in  $N$  ganzzahligen Schritten laufen, daraus folgt ebenfalls:

$$l = -l + N \quad \rightarrow \quad l = \frac{N}{2}$$

Die möglichen Werte für  $l$  können also nur **ganzzahlig** oder **halbzahlig** sein.

# Spektrum der Drehimpulsoperatoren

- Wir erhalten also für die beiden kommutierenden Drehimpulsoperatoren

$$L^2 |\psi_{lm}\rangle = \hbar^2 l(l+1) |\psi_{lm}\rangle$$

$$L_z |\psi_{lm}\rangle = \hbar m |\psi_{lm}\rangle$$

mit

$$l = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2}, \dots$$

Bahnquantenzahl

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$$

magnetische  
Quantenzahl

# Graphische Interpretation

- Für den Betrag („Länge“) des Drehimpulsvektors gilt

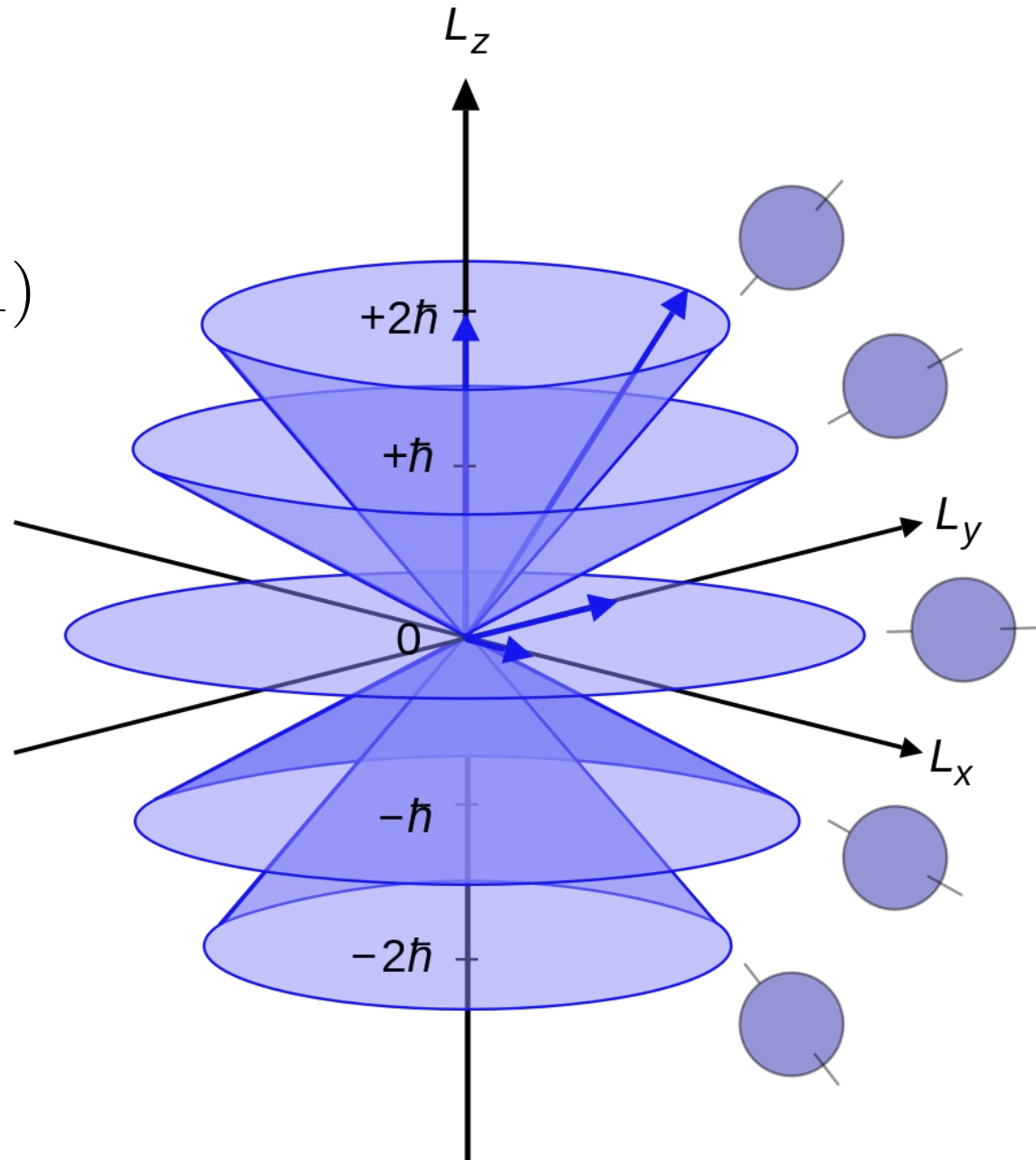
$$\langle \psi_{lm} | L^2 \psi_{lm} \rangle = \hbar^2 l(l+1)$$

$$\langle |L| \rangle = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

- Der Betrag ist immer größer als der maximale Betrag der z-Komponente, da

$$\sqrt{l(l+1)} > l$$

außer für  $l=0$ .



# Allgemeine Bemerkungen zu Drehimpulsen

- Der Eigenraum zu  $\hat{L}^2$  ist  $(2l+1)$ -fach entartet
- Wir werden im folgenden sehen, dass der Bahndrehimpuls (z.B. des Elektrons im einem Zentralfeld) nur ganzzahlige Werte  $l$  einnimmt
- Halbzahlige Werte für  $l$  gibt es hingegen auch beim sogenannten Spin (klassische „Analogie“ → Eigendrehimpuls).
- Quantenmechanische Teilchen werden nach Ihrem Spin klassifiziert. Teilchen mit ganzzahligen Spin (z.B. Photonen) werden **Bosonen** genannt, während Teilchen mit halbzahligen Spin (z.B. Elektronen) werden **Fermionen** genannt.



# Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten

Wir wollen nun im Ortsraum die expliziten Eigenfunktionen des Bahndrehimpulses

$$\hat{\mathbf{L}} = \frac{\hbar}{i} \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\nabla}$$

bestimmen:

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | l, m \rangle$$

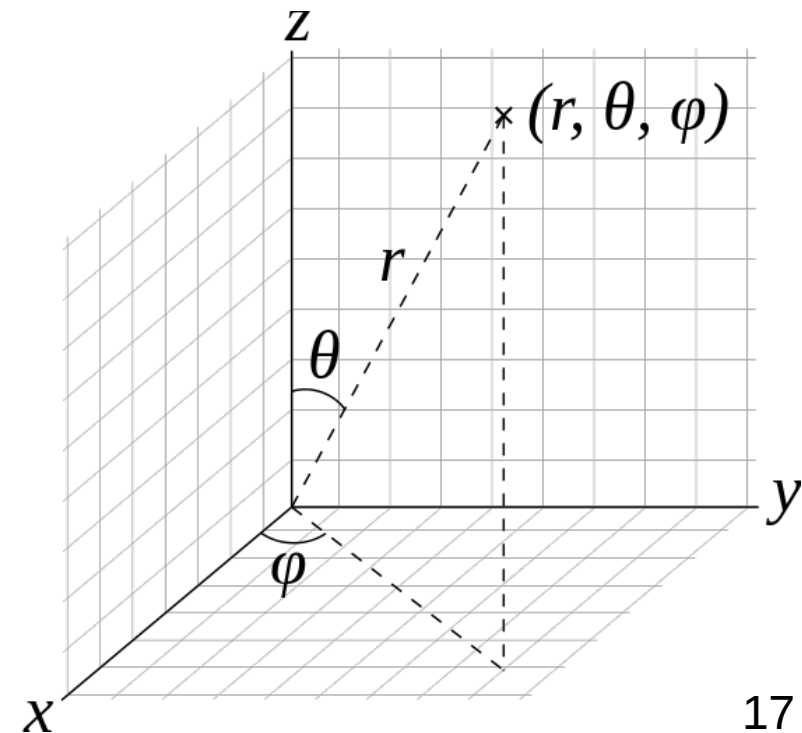
Wobei wir, der Einfachheit halber, eine verkürzte Schreibweise benutzen:

$$|\psi_{lm}\rangle := |l, m\rangle$$

In Polarkoordinaten gilt:

$$\mathbf{r} = r \mathbf{e}_r$$

$$\hat{\nabla} = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$



# Bahndrehimpuls in Polarkoordinaten

Wir erhalten durch direkte Rechnung

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left( -\sin \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \varphi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\hat{L}_{\pm} = \hbar e^{\pm i\varphi} \left( \pm \frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$$

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

# Eigenwertgleichung in Polarkoordinaten

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \psi_{l,m}(\varphi, \theta) = -l(l+1) \psi_{l,m}(\varphi, \theta)$$

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{l,m}(\varphi, \theta) = im \psi_{l,m}(\varphi, \theta)$$

Separationsansatz:

$$\psi_{l,m}(\varphi, \theta) = A(\varphi) B(\theta)$$

$$A(\varphi) = e^{im\varphi}$$

Es bleibt übrig:

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] B(\theta) = -l(l+1) B(\theta)$$

# Eigenwertgleichung in Polarkoordinaten

$$\left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + l(l+1) \right] B(\theta) = 0$$

Diese Differentialgleichung wird durch sogenannte assoziierte Legendre-Funktionen  $P_{l,m}(\cos \theta)$  gelöst.

Die normierte Gesamtlösungsfunktion bzw. Welleneigenfunktion des Drehimpulsoperators wird am Ende durch sogenannte Kugelflächenfunktionen gegeben:

$$Y_{l,m} = A(\varphi)B(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \cdot \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{lm}(\cos \theta) e^{im\varphi}$$

# Ganzzahligkeit

- Die Kugelflächenfunktionen leben auf der Oberfläche einer Kugel mit Einheitsradius.
- Die Kugelflächenfunktionen müssen stetig sein für volle Drehungen:

$$\psi_{lm}(\varphi + 2\pi, \theta) = \psi(\varphi, \theta)$$

- Daraus folgt zwingend die Ganzzahligkeit von  $m$  und  $l$ :

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

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$$

# Assoziierte Legendre-Polynome

$$P_{lm}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1 - x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2 - 1)^l$$

mit dem hier relevanten Argument  $x = \cos \theta$

$$P_{lm}(\cos \theta) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} \sin^m \theta \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} \sin^{2l} \theta$$

Es gilt:  $P_{l,l+1}(x) = 0$

$$P_{l,0}(x) = P_l(x)$$

$$P_{l,l}(x) = (2l - 1)!! (1 - x^2)^{l/2}$$

mit  $n!! = n(n - 2)(n - 4) \dots 1$

Legendre Polynom  
 $l$ -ten Grades

Die Eigenschaften der ALP definieren die Eigenschaften und Rechenregeln der Kugelflächenfunktionen.

# Eigenschaften der Kugelfunktionen

- **Orthogonalität:**

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l',m'}^*(\theta, \varphi) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

$$\langle l, m | l', m' \rangle = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

- **Vollständigkeit:**

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{l',m'}^*(\theta', \varphi') Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \delta(\varphi - \varphi') \delta(\cos \theta - \cos \theta')$$

- **Parität** - Effekt der Transformation  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  bzw.

$$(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \theta - \pi, \varphi + \pi)$$

$$Y_{l,m}(\theta - \pi, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

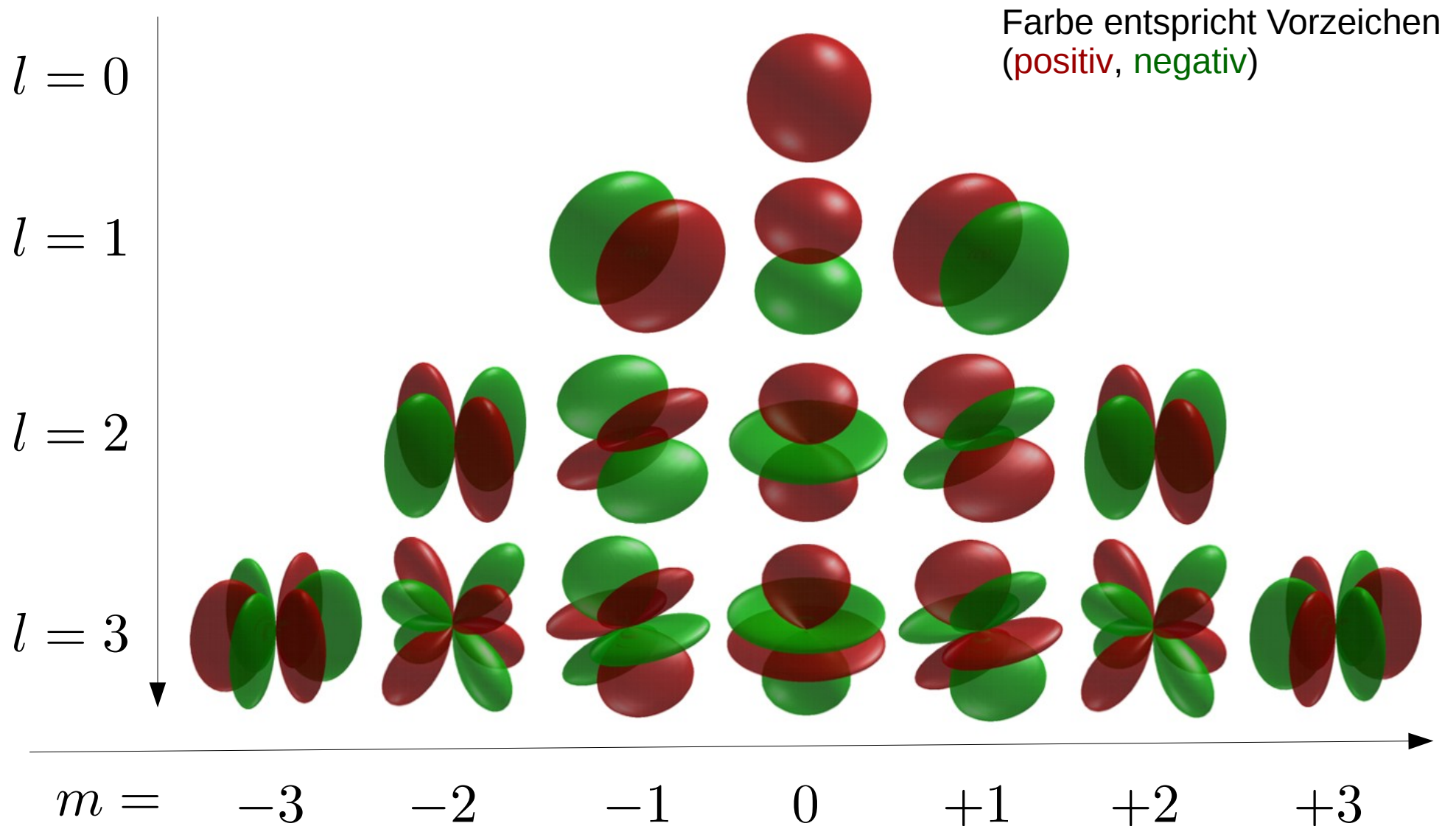
# Die ersten Kugelfunktionen

$Y_{lm}$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
$m = -3$				$\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \vartheta e^{-3i\varphi}$
$m = -2$			$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{-2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{-2i\varphi}$
$m = -1$		$\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{-i\varphi}$	$\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{-i\varphi}$
$m = 0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \vartheta - 3 \cos \vartheta)$
$m = 1$		$-\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \vartheta e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{i\varphi}$	$-\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \vartheta (5 \cos^2 \vartheta - 1) e^{i\varphi}$
$m = 2$			$\sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \vartheta e^{2i\varphi}$	$\sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \vartheta \cos \vartheta e^{2i\varphi}$
$m = 3$				$-\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \vartheta e^{3i\varphi}$

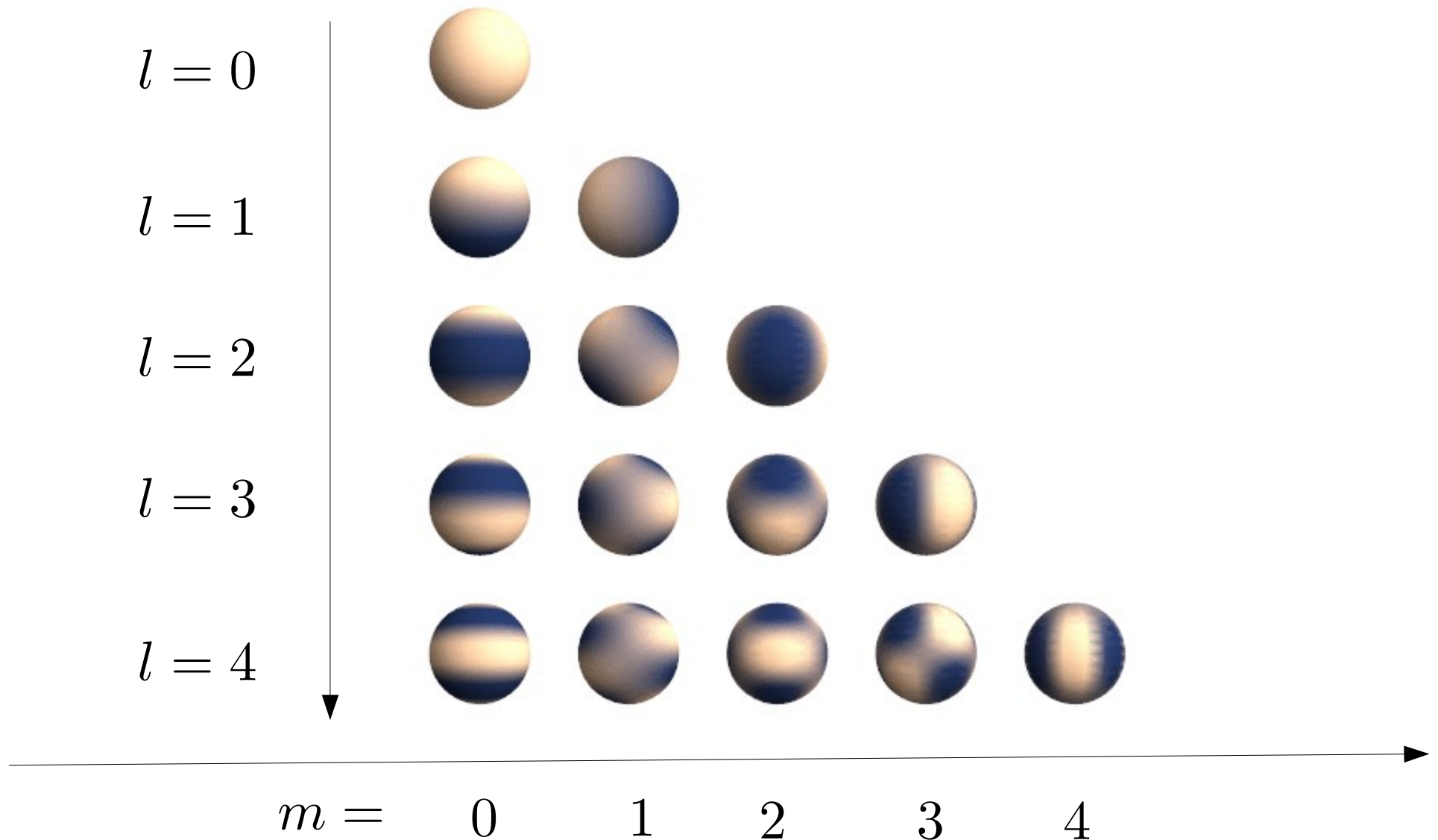
Quelle: Wikipedia



# Veranschaulichung der Kugelfunktionen



# Veranschaulichung der Kugelfunktionen



# Ausblick Wasserstoffatom

- Für alle Zentralkraftfelder, bei der das Potential nur vom Radius abhängt, (z.B. das Coulomb Potential), werden die winkelabhängigen Anteile der Wellenfunktionen in der Ortsdarstellung durch Kugelflächenfunktionen beschrieben.
- Mit der Bestimmung der Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators, haben wir praktisch den schwierigsten Teil der Berechnung des Wasserstoffatoms abgehandelt.
- Die Form der Atom- und Molekülorbitale werden maßgeblich von Kugelflächenfunktionen bestimmt.
- $l=0$  → s-Orbitale (kugelförmig),  
 $l=1$  → p-Orbitale (hantelförmig),  
 $l=2$  → d-Orbitale (gekreuzte Doppelhantel)

→ **Fortsetzung in der nächsten Vorlesung.**