

Theoretical Biophysics

-

Quantum Theory and Molecular Dynamics

10. Vorlesung

Pawel Romanczuk
WS 2017/18

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

Zusammenfassung letzte VL

- **Der Spin**

- Grundlegende Eigenschaften
- Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen – Spinoren und Matrixdarstellung
- Spin $\frac{1}{2}$ Teilchen in Magnetfeldern
- Addition von Drehimpulsen/Spins

Zwei Teilchen Wellenfunktion

- Wir wollen den Gesamtzustand (Wellenfunktion) von zwei Teilchen beschreiben. Nehmen wir an ein Teilchen ist im Zustand a und das zweite im Zustand b , und wir nehmen erst mal an, dass die Teilchen **unterscheidbar** sind. Wenn wir den Spin vernachlässigen, dann werden die die einzelnen Teilchen durch Wellenfunktionen beschrieben die nur vom Ort abhängen:

$$\psi_a(\mathbf{r}_1) \quad \bullet \quad \blacksquare \quad \phi_b(\mathbf{r}_2)$$

- Falls die Teilchen **unterscheidbar** sind, können wir die Wellenfunktion als ein einfaches Produkt ansetzen:

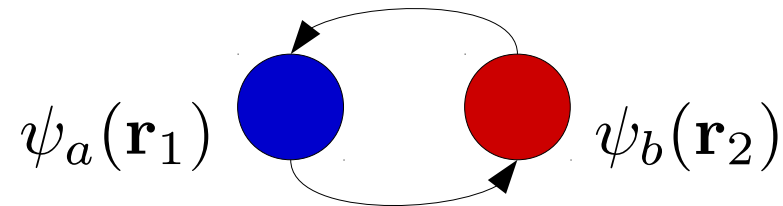
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2)$$

- Man kann also theoretisch einen Operator spezifisch nur auf ein Teilchen wirken lassen, um den Erwartungswert einer beliebigen Observablen bezogen auf das ausgewählte Teilchen zu messen:

$$\langle \Psi | \hat{A}^{(\varphi)} | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \psi_a | \psi_a \rangle}_{=1} \langle \phi_b | \hat{A}^{(\varphi)} | \phi_b \rangle = \langle \phi_b | \hat{A}^{(\varphi)} | \phi_b \rangle$$

Zwei Identische Teilchen

- Wir wollen den Gesamtzustand (Wellenfunktion) von zwei identischen Teilchen z.B. Elektronen beschreiben. Nehmen wir an ein Teilchen ist im Zustand a und das zweite im Zustand b . Und die Zwei-Teilchen Funktion kann als Kombination von ein-teilchen Funktionen konstruiert werden (unverschränkte Teilchen):

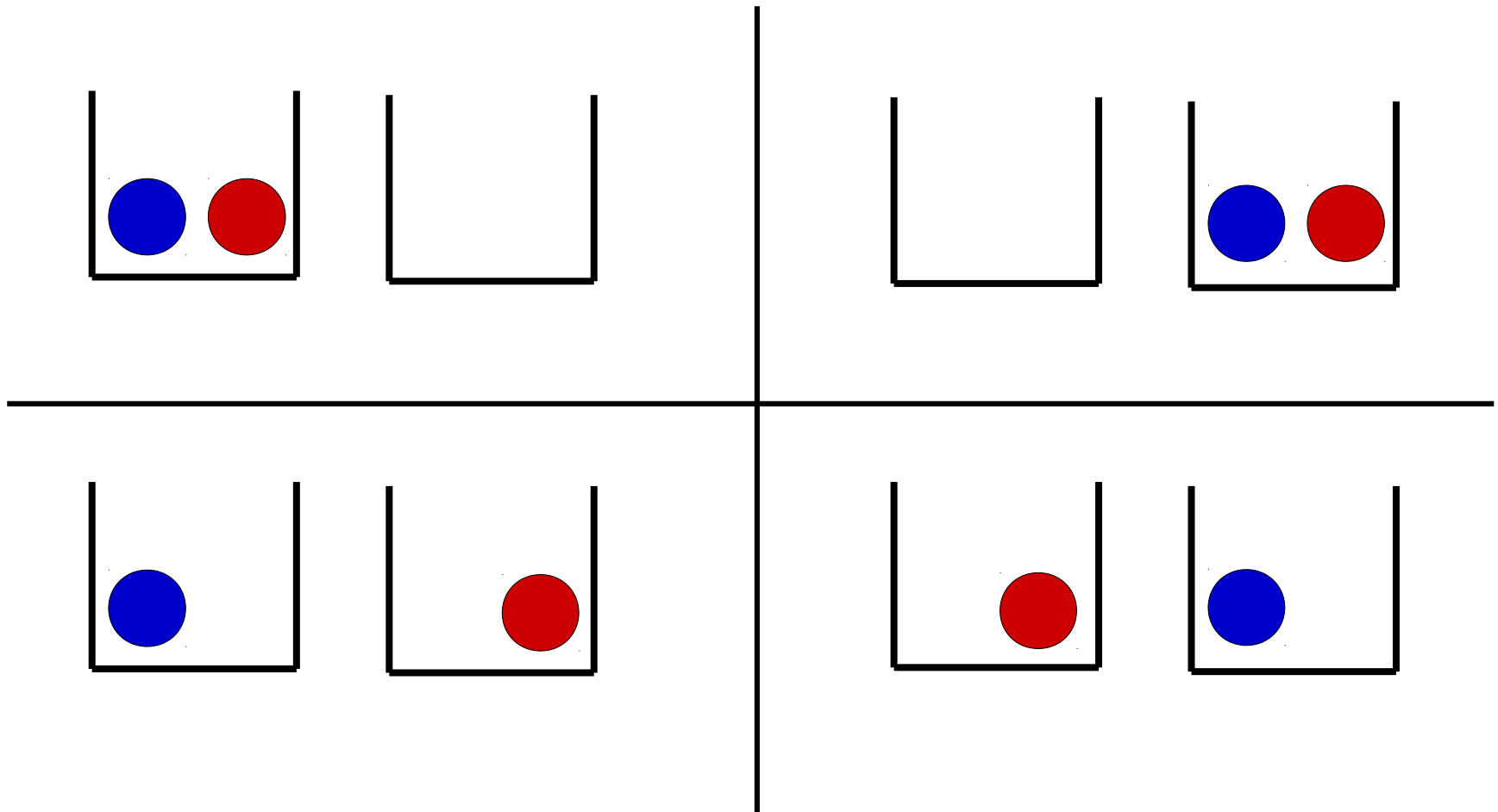


- Allerdings sind quantenmechanisch die beiden Elektronen völlig identisch und nicht unterscheidbar. Deshalb müssen wir eine Wellenfunktion konstruieren bei der nicht festgelegt ist in welchem Zustand welches der beiden Elektron ist → Invarianz gegen Vertauschung der Elektronen.
- Hierfür haben wir im allgemeinen zwei Möglichkeiten:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \pm \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)]$$

Klassischer Fall: Zwei Teilchen

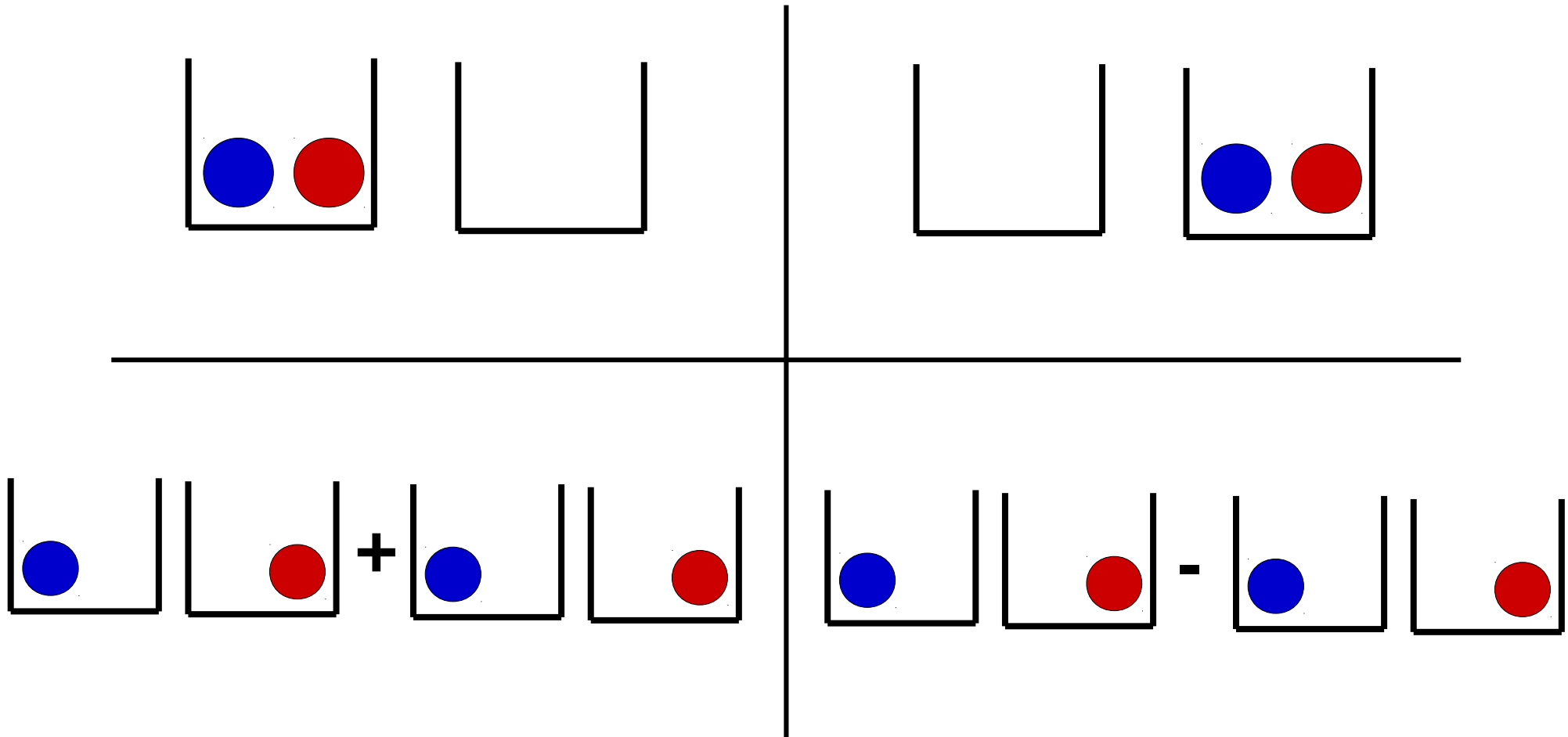
- Vier mögliche Kombinationen, zwei Teilchen in zwei Zustände zu packen.



→ Gilt auch für unterscheidbare Teilchen in der QM

Quantenmechanik: Zwei identische Teilchen

$$|\Psi\rangle = A(|a\rangle |b\rangle \pm |b\rangle |a\rangle)$$



Bosonen und Fermionen

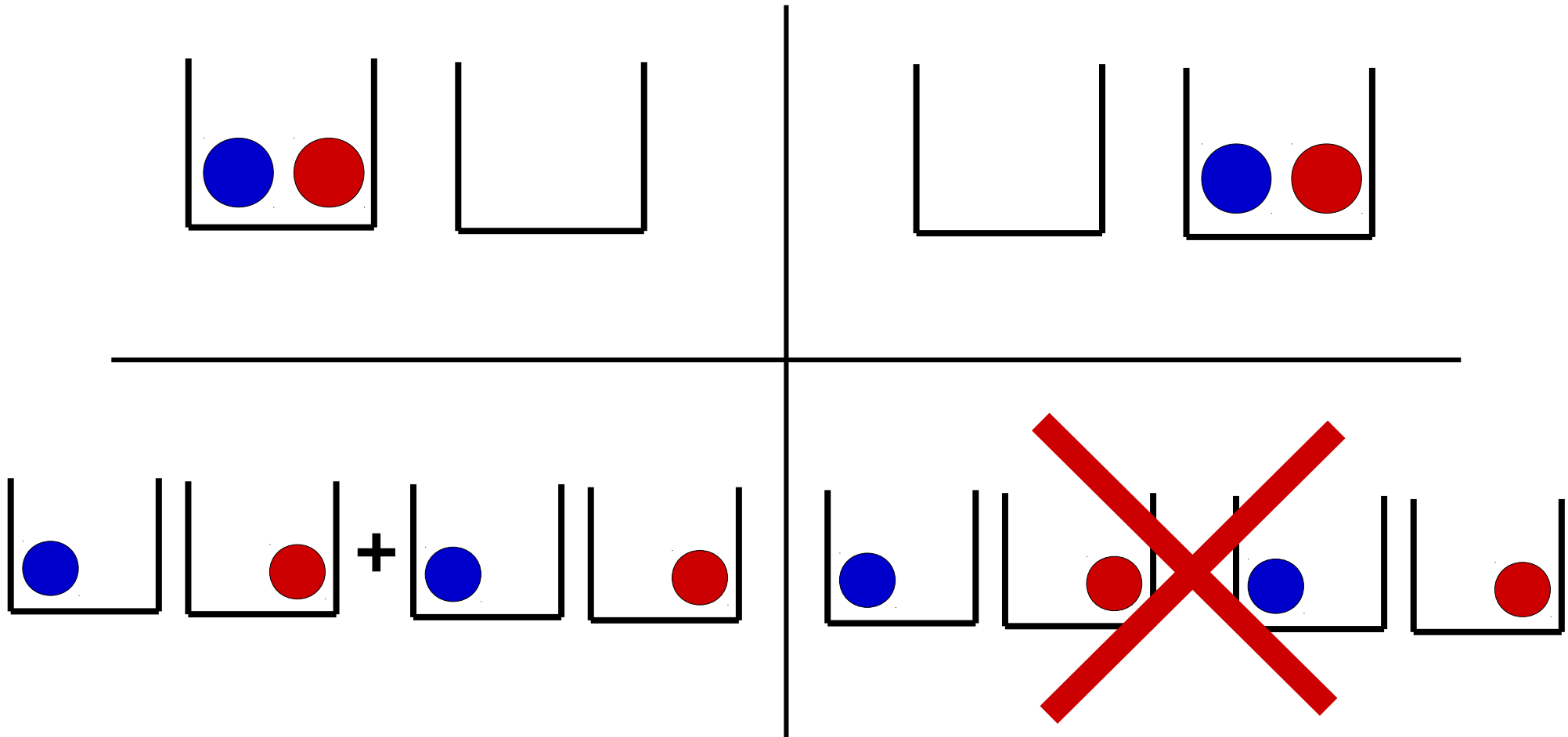
$$|\Psi\rangle = A(|a\rangle |b\rangle \pm |b\rangle |a\rangle)$$

- Entsprechend dem Vorzeichen unterscheiden wir zwei fundamentale Arten von identischen qm-Teilchen:
 - 1) **Bosonen** mit „ + “ → ganzzahliger Spin
 - 2) **Fermionen** mit „ - “ → halbzahliger Spin
- Bosonen und Fermionen haben unterschiedliche statistische Eigenschaften, die von grundlegender Bedeutung für den Aufbau von Materie sind.

Anm.: Theoretische Herleitung im Rahmen der relativistischen Quantenmechanik außerhalb dieser Vorlesung.

Bosonen

$$|\Psi\rangle = A(|a\rangle |b\rangle + |b\rangle |a\rangle)$$



Bosonen – Bose-Einstein Kondensation

In einem Ensemble können beliebig viele Bosonen exakt den gleichen Zustand annehmen, z.B. bei $T \rightarrow 0$ den Grundzustand:

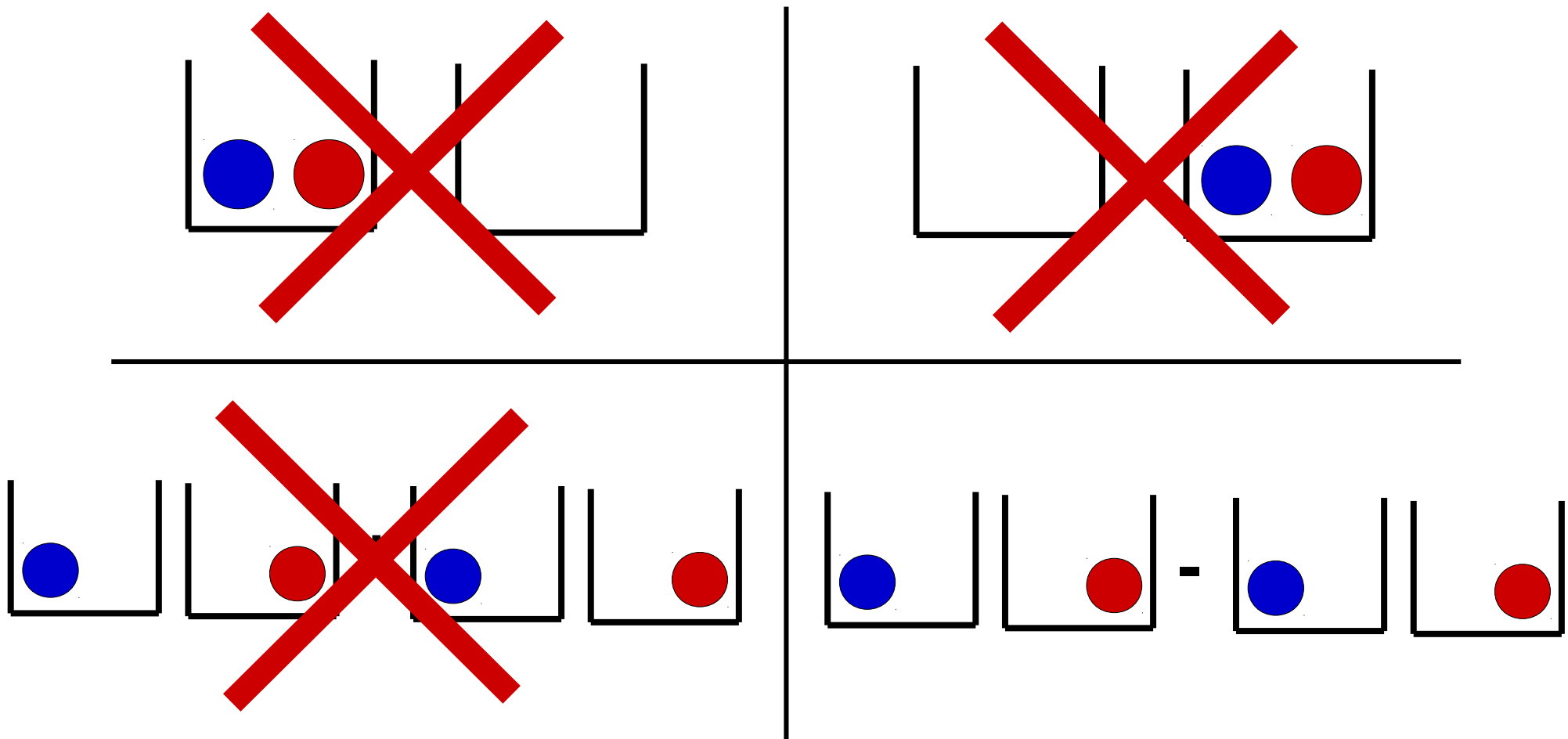
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)$$

Bose-Einstein Kondensation: Neuer Zustand von Materie bei dem Quantenphänomäne auf makroskopischen Skalen beobachtbar werden (z.B.: ^4He -Superfluidität)

- Theoretische Vorhersage 1915 durch Bose und Einstein.
- Experimentelle Realisation mit Gasatomen erst 1995 durch Wiemann und Ketterle (Nobelpreis 2001)

Fermionen

$$|\Psi\rangle = A(|a\rangle |b\rangle - |b\rangle |a\rangle)$$



Fermionen - Pauli Prinzip

Für Fermionen, also auch Elektronen, folgt dass sie nicht exakt den gleichen Zustand annehmen können:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = A[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)] = 0$$

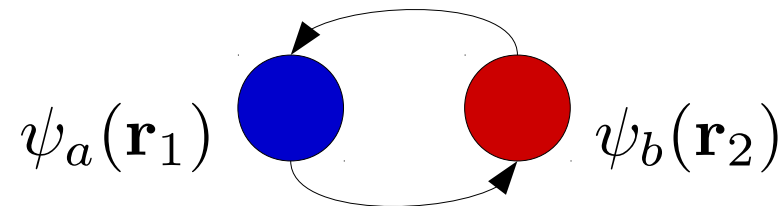
Dies ist das sogenannte Ausschluss Prinzip von Pauli, mit wichtigen Konsequenzen für die Quantenmechanik von Vielteilchensystemen (Quantenstatistik)

Vorgeschlagen von Pauli 1925 als Erklärung des Schalenmodells von Atomen mit bestimmter maximaler Anzahl von Elektronen pro Schale.

Austauschoperator und Symmetriebedingung

Wir definieren einen Austauschoperator \hat{P} :

$$\hat{P}f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = f(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$



Es gilt $\hat{P}^2 = 1$ also sind die Eigenwerte von \hat{P} : $\lambda = \pm 1$

Für identische Teilchen gilt: $m_1 = m_2$ (Massengleichheit) und $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ (Invarianz des Potentials), somit wirkt der Hamilton Operator identisch unabhängig von Vertauschung.

Austauschoperator und Symmetriebedingung

\hat{P} und \hat{H} sind verträgliche Observablen:

$$[\hat{P}, \hat{H}] = 0$$

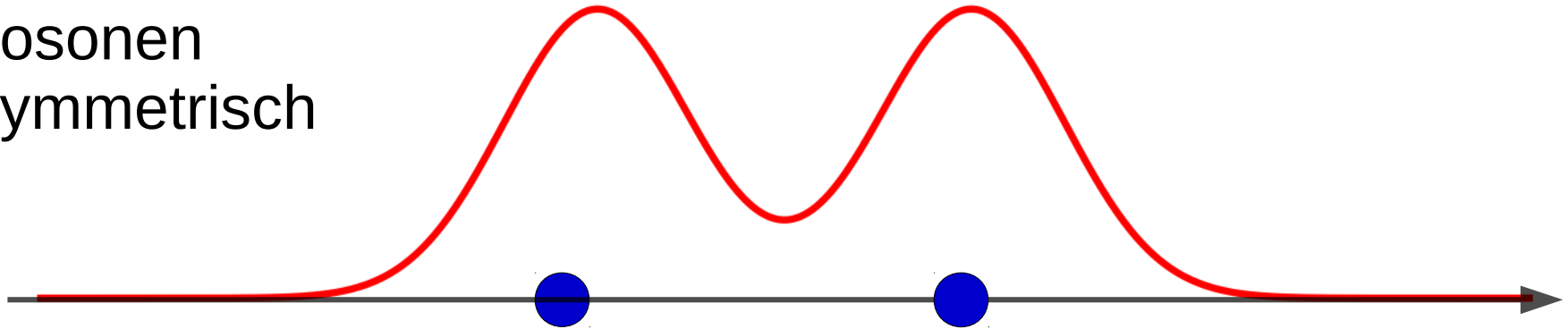
mit vollständigen Satz von Funktionen, die gleichzeitig Eigenfunktionen von beiden Operatoren sind. Speziell gibt es Lösungen der Schrödinger-Gl. die unter Austausch von Teilchen

- symmetrisch (Bosonen, $\lambda = +1$) oder
- anti-symmetrisch (Fermionen, $\lambda = -1$) sind:

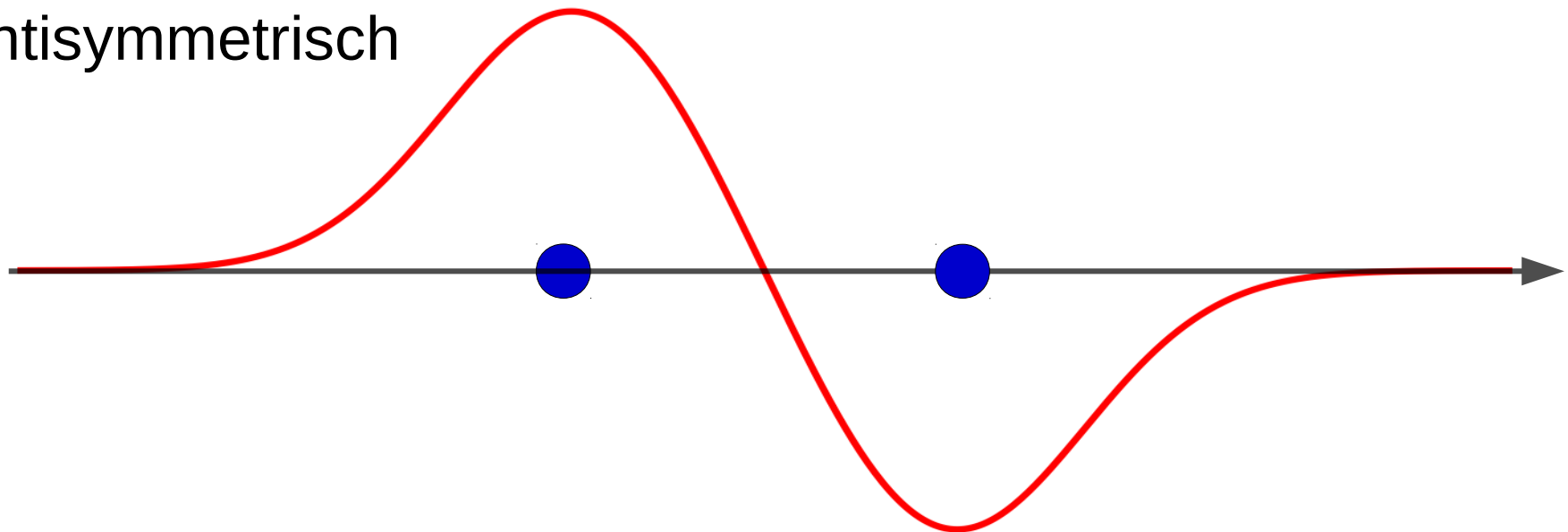
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$$

Mehrteilchen-Wellenfunktion

Bosonen
Symmetrisch



Fermionen
Antisymmetrisch



Unendlicher Potentialtopf

Eigenzustände: $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right), \quad E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma} = n^2 \epsilon$

Unterscheidbare Teilchen:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x_1, x_2) = \frac{2}{a} \psi_{n_1}(x_1) \psi_{n_2}(x_2) \quad E_{n_1, n_2} = (n_1^2 + n_2^2) \epsilon$$

- Grundzustand:

$$\Psi_{11}(x_1, x_2) = \frac{2}{a} \sin(\pi x_1/a) \sin(\pi x_2/a) \quad E_{11} = 2\epsilon$$

- 1. angeregter Zustand: zweifach entartet

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \frac{2}{a} \sin(\pi x_1/a) \sin(2\pi x_2/a) \quad E_{12} = 5\epsilon$$

$$\Psi_{21}(x_1, x_2) = \frac{2}{a} \sin(2\pi x_1/a) \sin(2\pi x_2/a) \quad E_{21} = 5\epsilon$$

Unendlicher Potentialtopf

Identische Teilchen - Bosonen:

- Grundzustand:

$$\Psi_{11}(x_1, x_2) = \frac{2}{a} \sin(\pi x_1/a) \sin(\pi x_2/a) \quad E_{11} = 2\epsilon$$

- 1. angeregter Zustand: nicht entartet!

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \frac{\sqrt{2}}{a} [\sin(\pi x_1/a) \sin(2\pi x_2/a) + (\sin(2\pi x_1/a) \sin(\pi x_2/a))] \\ E_{12} = 5\epsilon$$

Identische Teilchen - Fermionen:

- Es gibt keinen Zustand mit $E = 2\epsilon$
- Grundzustand:

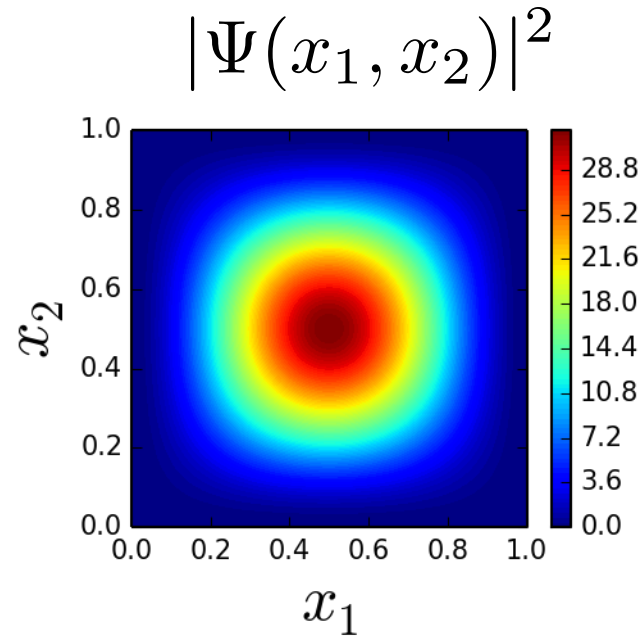
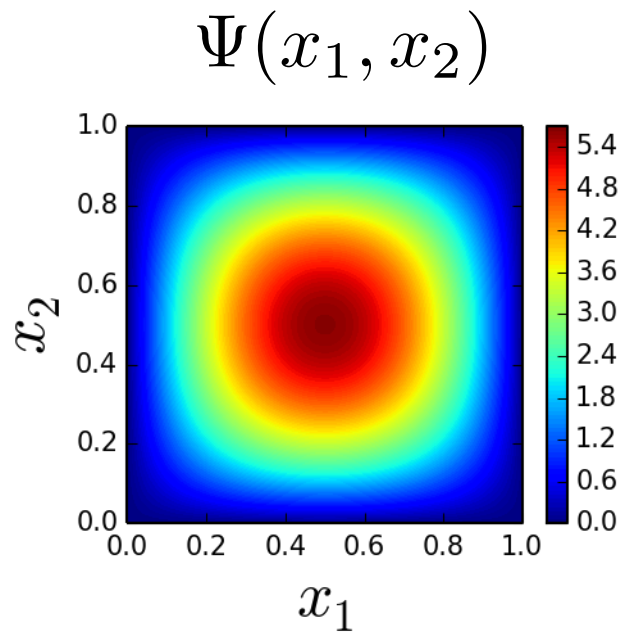
$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \frac{\sqrt{2}}{a} [\sin(\pi x_1/a) \sin(2\pi x_2/a) - (\sin(2\pi x_1/a) \sin(\pi x_2/a))]$$

Unendlicher Potentialtopf

Identische Teilchen - Bosonen:

Grundzustand

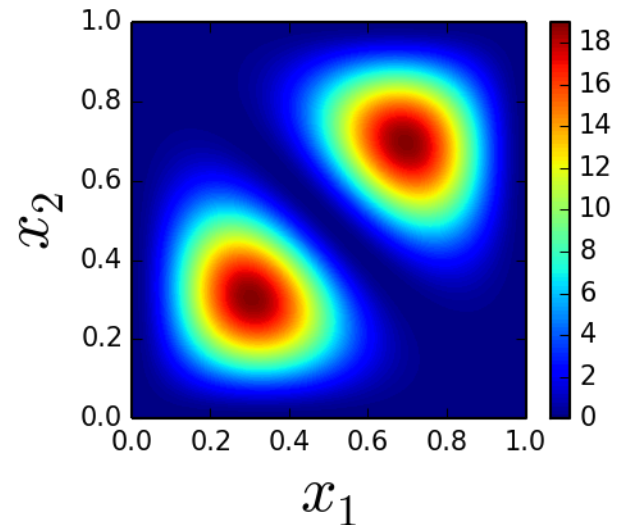
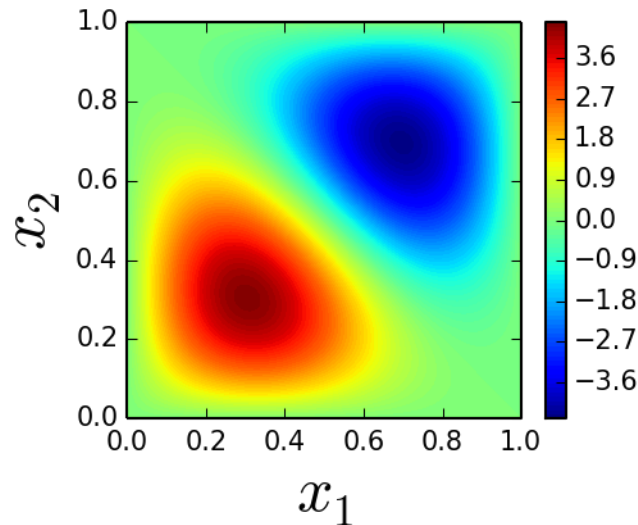
$|11\rangle$



$$E_{11} = 2\epsilon$$

1. angeregter Zustand

$|12\rangle$



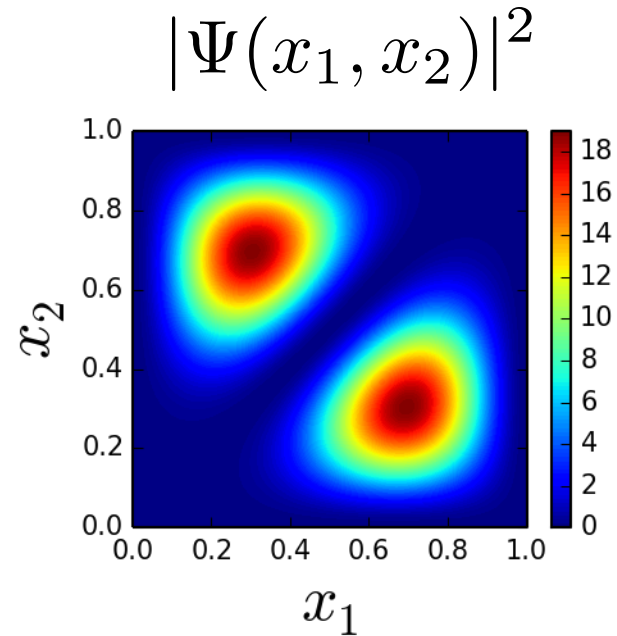
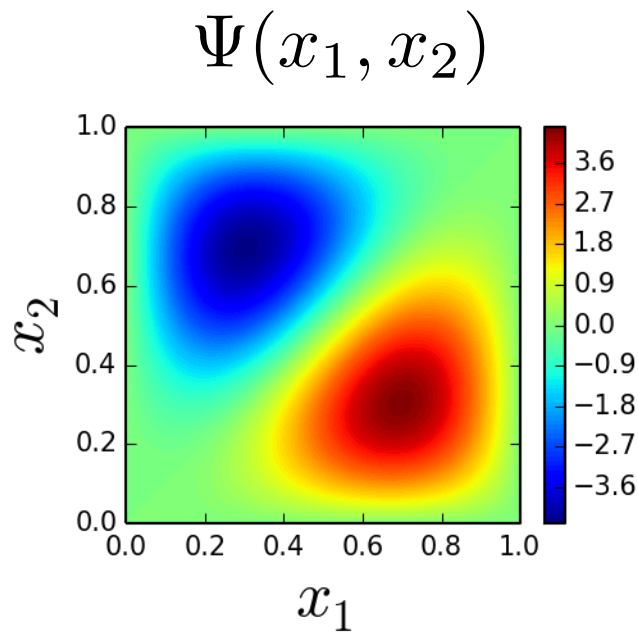
$$E_{12} = 5\epsilon$$

Unendlicher Potentialtopf

Identische Teilchen - Fermionen:

Grundzustand

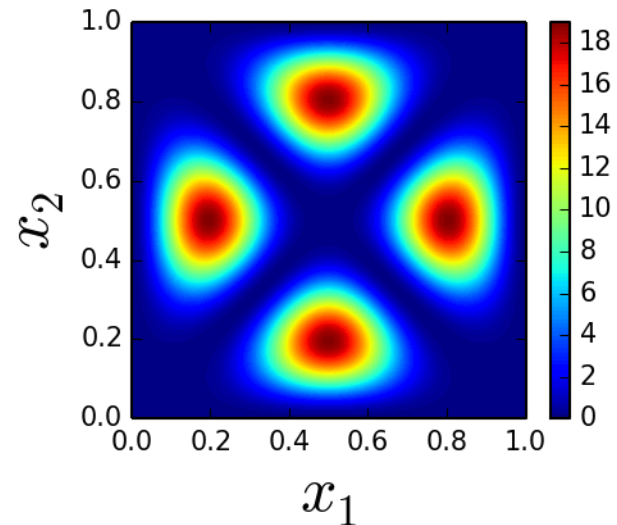
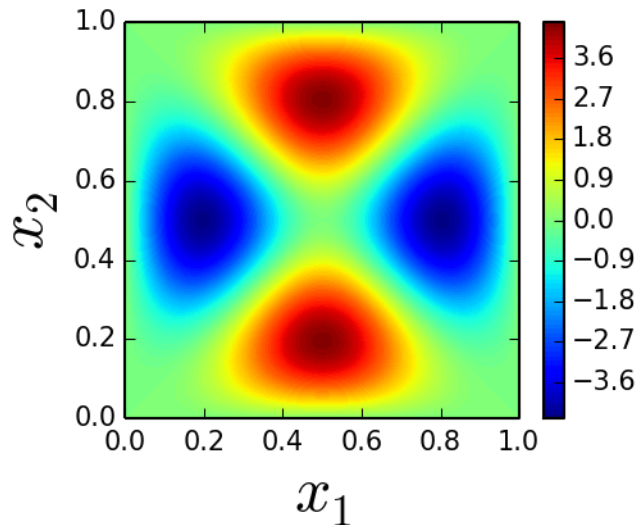
$|12\rangle$



$$E_{11} = 5\epsilon$$

1. angeregter Zustand

$|13\rangle$



$$E_{12} = 10\epsilon$$

Folgen der Symmetriebedingungen

- Für den Erwartungswert für das Quadrat des Abstands zwischen zwei Teilchen gilt:

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle = \langle x_1^2 \rangle + \langle x_2^2 \rangle - 2\langle x_1 x_2 \rangle$$

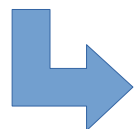
Unterscheidbare Teilchen: $\psi_a(x_1) \leftrightarrow |a\rangle$ $\phi_b(x_2) \leftrightarrow |b\rangle$

$$\Psi(x_1, x_2) \leftrightarrow |a, b\rangle \leftrightarrow |a\rangle |b\rangle$$

$$\langle x_1^2 \rangle = \langle \Psi | \hat{x}_1^2 | \Psi \rangle = \langle a, b | \hat{x}_1^2 | a, b \rangle = \langle a | \hat{x}_1^2 | a \rangle \langle b | b \rangle = \langle x^2 \rangle_a$$

$$\langle x_2^2 \rangle = \langle \Psi | \hat{x}_2^2 | \Psi \rangle = \langle a, b | \hat{x}_2^2 | a, b \rangle = \langle a | a \rangle \langle b | \hat{x}_2^2 | b \rangle = \langle x^2 \rangle_b$$

$$\langle x_1 x_2 \rangle = \langle \Psi | \hat{x}_1 \hat{x}_2 | \Psi \rangle = \langle a | \hat{x}_1 | a \rangle \langle b | \hat{x}_2 | b \rangle = \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b$$



$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_u = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b$$


Folgen der Symmetriebedingungen

Identische Teilchen: $\psi_a(x_1) \rightarrow |a\rangle \quad \psi_b(x_2) \rightarrow |b\rangle$
 $|\Psi\rangle = |a, b\rangle_{\pm} = (|a\rangle |b\rangle \pm |b\rangle |a\rangle)/2$

$$\langle x_1^2 \rangle = \langle \Psi | \hat{x}_1^2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} (\langle a, b | \hat{x}_1^2 | a, b \rangle \pm \langle b, a | \hat{x}_1^2 | b, a \rangle)$$

$$= \frac{1}{2} [(\langle a | \langle b | \pm \langle b | \langle a |) \hat{x}_1^2 (|a\rangle |b\rangle \pm |b\rangle |a\rangle)]$$

$$= \frac{1}{2} [\langle a | x^2 | a \rangle \overbrace{\langle b | b \rangle}^{=1} + \langle b | x^2 | b \rangle \overbrace{\langle a | a \rangle}^{=1} \\ \pm \langle a | x^2 | b \rangle \underbrace{\langle b | a \rangle}_{=0} \pm \langle b | x^2 | a \rangle \underbrace{\langle a | b \rangle}_{=0}]$$

 $\langle x_1^2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b) \quad \langle x_2^2 \rangle = \frac{1}{2} (\langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b)$

Folgen der Symmetriebedingungen

Identische Teilchen:

$$\begin{aligned}\langle x_1 x_2 \rangle &= \langle \Psi | \hat{x}_1 \hat{x}_2 | \Psi \rangle = \frac{1}{2} [(\langle a | \langle b | \pm \langle b | \langle a |) \hat{x}_1 \hat{x}_2 (|a\rangle |b\rangle \pm |b\rangle |a\rangle)] \\ &= \frac{1}{2} [\langle a | x | a \rangle \langle b | x | b \rangle + \langle b | x | b \rangle \langle a | x | a \rangle \\ &\quad \pm \langle a | x | b \rangle \langle b | x | a \rangle \pm \langle b | x | a \rangle \langle a | x | b \rangle] \\ &= \langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \pm |\langle x \rangle_{ab}|^2\end{aligned}$$

$$\langle x \rangle_{ab} = \langle a | x | b \rangle$$

$$\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle_{i,\pm} = \langle x^2 \rangle_a + \langle x^2 \rangle_b - 2\langle x \rangle_a \langle x \rangle_b \mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2.$$



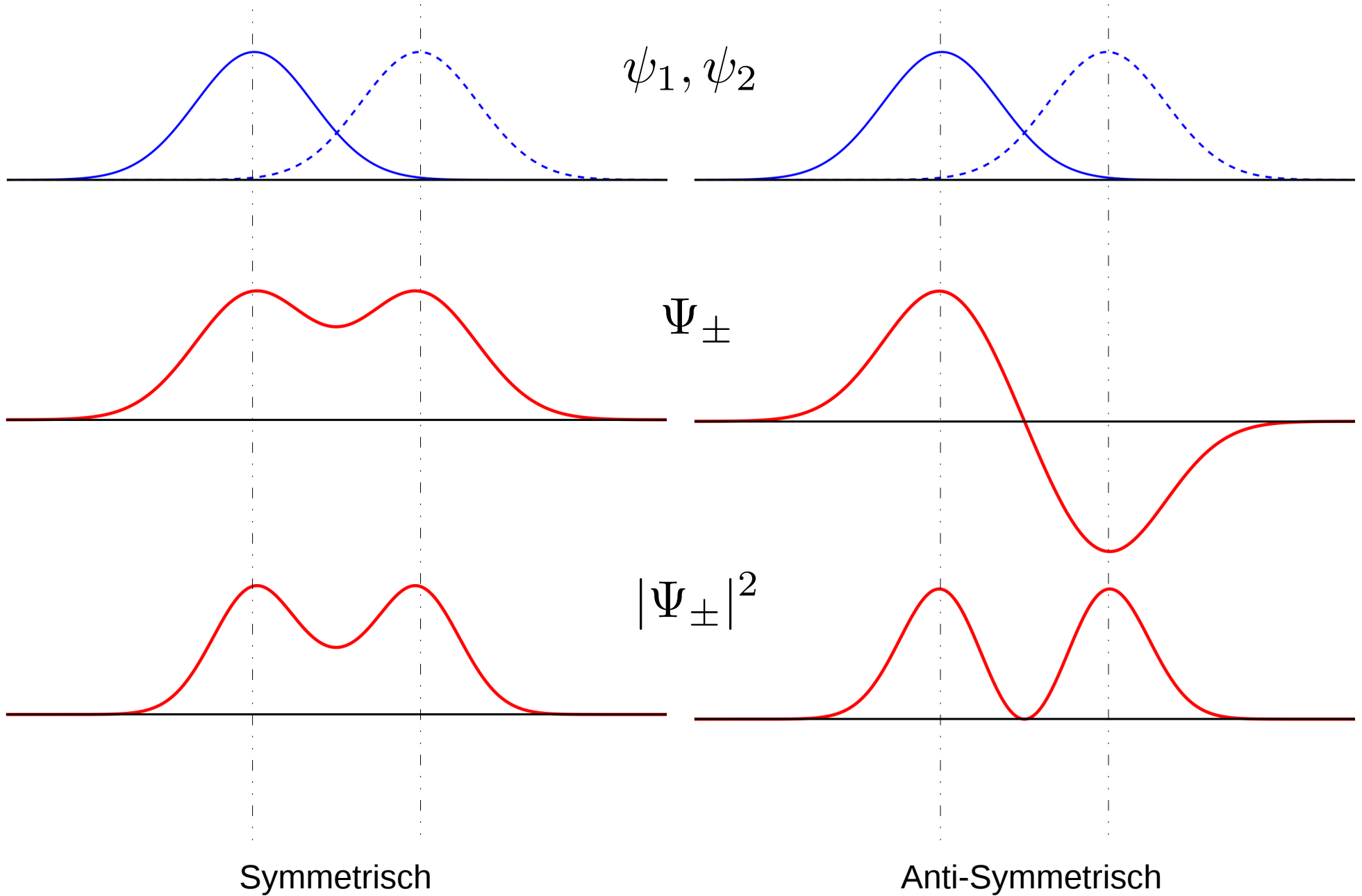
$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_{i,\pm} = \langle (\Delta x)^2 \rangle_u \mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2.$$

Austauschwechselwirkung

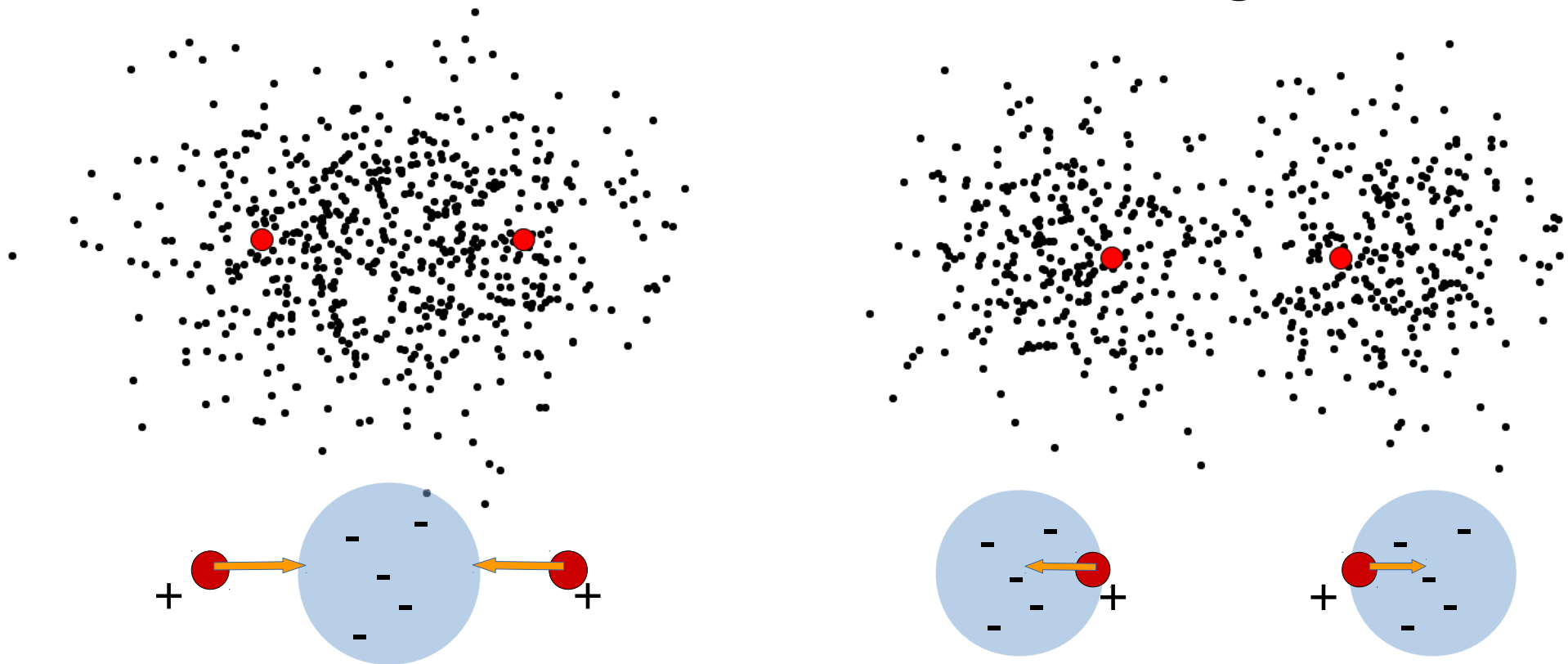
$$\langle (\Delta x)^2 \rangle_{i,\pm} = \langle (\Delta x)^2 \rangle_u \mp 2|\langle x \rangle_{ab}|^2$$

- Bosonen: Der quadratische Abstand der beiden Teilchen wird um $2|\langle x \rangle_{ab}|^2$ reduziert \rightarrow effektive Anziehung
- Fermionen: Der quadratische Abstand der beiden Teilchen wird um $2|\langle x \rangle_{ab}|^2$ erhöht \rightarrow effektive Abstoßung
- Stärke des Effekts abhängig von dem Überlappintegral der Einteilchen-(Ort)-Wellenfunktionen!

Austauschwechselwirkung & Symmetriebedingung



Kovalente Molekülbindung



- Bindung durch Valenzelektronen (z.B. H_2); Gesamtwellenfunktion:

$$\Psi_e = \Psi(\mathbf{r})\chi(s)$$

- Spin-Singulett-Kombination antisymmetrisch, daher nur Kombination mit symmetrischer Ortswellenfunktion möglich um antisymmetrische Gesamtwellenfunktion zu erhalten. Für Triplett genau umgekehrt!
- Singulettzustand \rightarrow bindend; Triplettzustand \rightarrow antibindend

Exkurs zum Helium-Atom

Elektron 1

Elektron 2

$$H = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_1} \right\} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{r_2} \right\} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$$

- Vernachlässigung der Coulomb-WW zwischen den Elektronen erlaubt Separationsansatz
- Gesamtwellenfunktion als Produkt der Wasserstoff-Wellenfunktionen:

Coulomb-WW e-e

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{nlm} \psi_{n'l'm'} \quad E = 4(E_n + E_{n'})$$

- Vorhersage: Singulett mit Grundzustandsenergie: $E_0 = -109eV$
- tatsächlicher Wert: $E_0 = -79eV$
(höhere Energie durch e-e Abstoßung)

Para- und Orthohelium

- Betrachte angeregten Zustände des Helium mit einem Elektron im H-Grundzustand und zweitem angeregt
- Symmetrische und antisymmetrische Kombination sind möglich
- Antisymmetrisch/Singulett
Parahelium \rightarrow e-e näher \rightarrow stärkere Abstoßung \rightarrow höhere Anregungsenergien
- Symmetrisch/Triplett \rightarrow Orthohelium \rightarrow e-e weiter weg \rightarrow kleinere Abstoßung \rightarrow kleinere Anregungsenergien

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_{nlm}\psi_{100}$$

