

# **Theoretical Biophysics**

-

## **Quantum Theory and Molecular Dynamics**

Übersicht der Inhalte

Pawel Romanczuk

WS 2017/18

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

# 1. Vorlesung

- Historische Einleitung
  - Um 1900 immer mehr Experimente die nicht mit klassischen Theorien erklärt werden konnten → Notwendigkeit für einer neuen Theorie
- Quantenmechanische Postulate:
  - Grundlagen und Ausgangspunkt der Theorie → Essentielles Fundament

# 1. VL – Frage 1

- Wie werden meßbare Observablen im Rahmen der QT beschrieben?
  - Durch hermitesche Operatoren

$$\langle a | \hat{A} b \rangle = \langle \hat{A} a | b \rangle$$

# 1. VL – Frage 2

- Die möglichen Meßwerte meßbarer Observablen sind ...?
- Welche Eigenschaft haben sie?

Die möglichen Meßwerte sind Eigenwerte der entsprechenden Operatoren. Für hermitesche Operatoren sind es immer reelle Zahlen.

# 1. VL – Frage 3

- Was ist der Unterschied zwischen reinen und gemischten Quantenzuständen?
- Reine Zustände → Eigenzustände des entsprechenden Operators
- gemischte Zustände → lineare Kombinationen der Eigenzustände

# 2. Vorlesung

- Kurze Exkursion in die Wahrscheinlichkeitsrechnung
- Grundlagen der Quantenmechanik:
  - Wellenfunktion / Normierung
  - Operatoren (z.B. Orts- / Impulsoperator) → Vergleich mit klassischen Meßgrößen
  - Unschärferelation
  - Zeitunabhängige Schrödingergleichung und Ihre Lösung: stationäre Zustände, überlagerte Zustände
  - Lösungen der Schrödinger-Gl. ohne Potential → freie Teilchen

## 2. VL – Frage 1

- Wie wird eine Wellenfunktion normiert?

$$1 = \int \psi^*(x)\psi(x)dx$$

$$\psi(x) = N f(x) \quad 1 = N^2 \int f^*(x)f(x)dx$$

## 2. VL – Frage 2

- Wie wird der Erwartungswert einer Observable berechnet?

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} \psi \rangle = \int \psi^*(x) \hat{A} \psi(x) dx$$



## 2. VL – Frage 3

- Wie sehen der Ortsoperator, der Impulsoperator und der Hamiltonoperator in der Ortsdarstellung aus?

$$\hat{x} = x$$

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V$$

# 3. Vorlesung

Grundlegende Probleme in 1d:

- Orts- und Impulsdarstellung
- Gaussches Wellenpaket
- Unendlicher Potentialtopf

Lösungen: Energieeigenwerte und Wellenfunktionen  
(1d und 2d)

- Einfache Anwendung: Free Electron Model für Polyene

### 3. VL – Frage 1

- Was sind die Eigenzustände für ein freies Teilchen?
  - Lösungen der zeitunabhängigen Schrödinger Gl. Ohne Potential → **Ebene Wellen**

$$\Psi(x, t) = Ae^{i(kx - \frac{\hbar k^2}{2m} t)} + Be^{-i(kx + \frac{\hbar k^2}{2m} t)}$$

### 3. VL – Frage 2

- Was besagt die Ort-Impuls Unschärferelation?
  - Ort und Impuls können nicht beliebig exakt gleichzeitig gemessen werden.

$$\Delta x \Delta p \gtrsim h$$

### 3. VL – Frage 3

- Was sind die Eigenenergien und Eigenzustände eines unendlichen Potentialtopfes?

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

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

# 4. Vorlesung

- Harmonischer Oszillator:
  - Algebraische Methode
  - Leiteroperator Methode / Rechnen mit Leiteroperatoren
  - Energieeigenwerte und Eigenfunktionen
  - Anwendung Molekülschwingungen
- Klassifizierung von Quantenzuständen (gebundene und Streuzustände)

## 4. VL – Frage 1

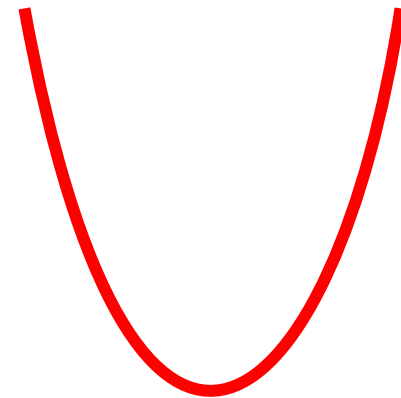
a) Wie lauten die Energieeigenwerte des QM harmonischen Oszillators?

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots$$

b) Was ist  $\omega$  ?

→ Eigenfrequenz des harmonischen Oszillators

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2(x - x_0)^2$$

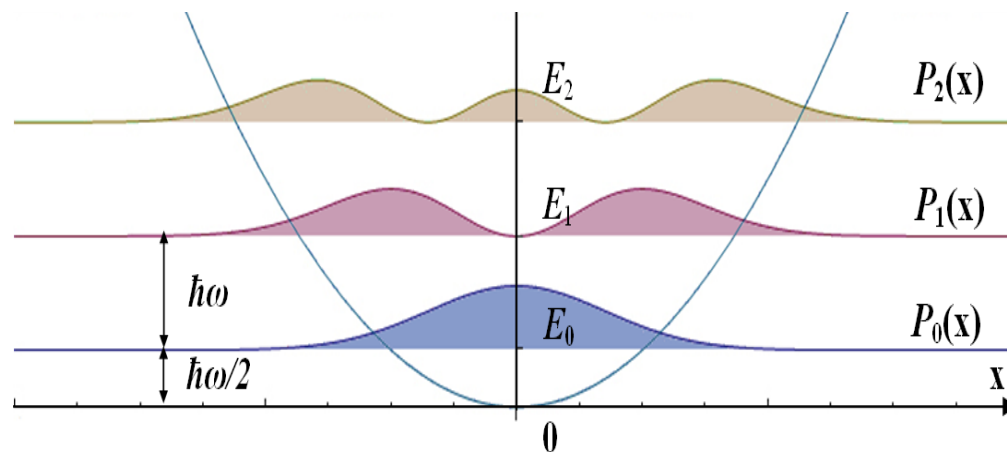


## 4. VL – Frage 2

a) Wie lauten die Wellenfunktion des Grundzustands des QM harmonischen Oszillators?

$$\psi_0(x) = \left( \frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

b) Skizziere die Wahrscheinlichkeitsdichte für die drei niedrigsten Zustände





# 5. Vorlesung

- Streuzustände:
  - Potentialschwelle
  - Potentialbarriere (Tunneleffekt)
  - Tunneleffekt - Beispiele
- Endlicher Potentialtopf
  - Gebundene Zustände
  - Streuung

# 5. VL – Frage 1

Beschreibe Streuung an der Potentialstufe:

a) Für  $E < V_0$  ?

Vollständige Reflexion, endliche Wahrscheinlichkeitsdichte innerhalb der Stufe (exponentiell abfallend)

b) Für  $E > V_0$  ?

Teilweise Reflexion, teilweise Transmission → klassisch nicht möglich; je höher die Energie desto geringer die Reflexion

## 5. VL – Frage 2

Was ist der Tunneleffekt?

Eine einfallende Wellenfunktion mit Energie  $E$  kann eine Potentialbarriere mit  $V > E$  überwinden ( $\rightarrow$  “durchtunneln”), was klassisch nicht möglich ist.

Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt von der Energiedifferenz und der Breite der Barriere ab.

Tunnelwahrscheinlichkeit fällt sehr schnell mit zunehmender Barrierebreite ab.

# 6. Vorlesung

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

# 6. VL – Frage 1

a) Was gilt beim Vertauschen von  $\alpha$  und  $\beta$  ?

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle^*$$

Index \*  $\rightarrow$  komplex konjugiert

b) Vervollständige die Gleichungen (Rausziehen der Konstante):

$$\langle \alpha | c\beta \rangle = c \langle \alpha | \beta \rangle$$

$$\langle c\alpha | \beta \rangle = c^* \langle \alpha | \beta \rangle$$

## 6. VL – Frage 2

Was gilt hier, wenn  $|\alpha_i\rangle$  Eigenzustände sind?

$$\langle \alpha_i | \alpha_j \rangle = \delta_{ij}$$

## 6. VL – Frage 3

Was heißt es wenn zwei Operatoren „verträglich“ sind?

Die entsprechenden Observablen sind gleichzeitig beliebig genau meßbar (keine Unschärfe)

Die beiden Operatoren haben die gleichen Eigenzustände

Der Kommutator der beiden Operatoren ist gleich Null

# 7. Vorlesung

- Quantenmechanik in 3d:
  - Drehimpulsoperatoren und Observablen
  - Rechnen mit Drehimpulsoperatoren in Dirac-Notation / Kommutator-Relationen
  - mögliche Eigenwerte der Drehimpulsoperatoren
  - Eigenfunktionen (Kugelflächenfunktionen)



# 7. VL – Frage 1

Wie lauten der Drehimpulsoperator?

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

$$\hat{\mathbf{L}} = -i\hbar \begin{pmatrix} y\partial_z - z\partial_y \\ z\partial_x - x\partial_z \\ x\partial_y - y\partial_x \end{pmatrix}$$

## 7. VL – Frage 2

Wie lauten die Drehimpuls-Kommutatorrelationen?

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

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

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

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

## 7. VL – Frage 3

a) Wie lauten die Drehimpulseigenwertgleichungen?

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

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

b) Welche Werte können die Drehimpulsquantenzahlen annehmen?

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

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

## 7. VL – Frage 4

Wie nennt man die Eigenwellenfunktionen des Drehimpulsoperators in 3d? Von welchen Variablen hängen Sie ab?

### **Kugelflächenfunktionen**

→ Funktionen von den Winkeln  $\theta, \varphi$  in Kugelkoordinaten

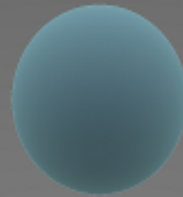
# 8. Vorlesung

- Wasserstoffatom:
  - Quantenmechanisches Zweikörperproblem
  - Zerlegung in Radial- und Winkelgleichung
  - Winkelgleichung → Lösung aus VL 7
  - Radialgleichung
  - Wellenfunktionen & Spektren

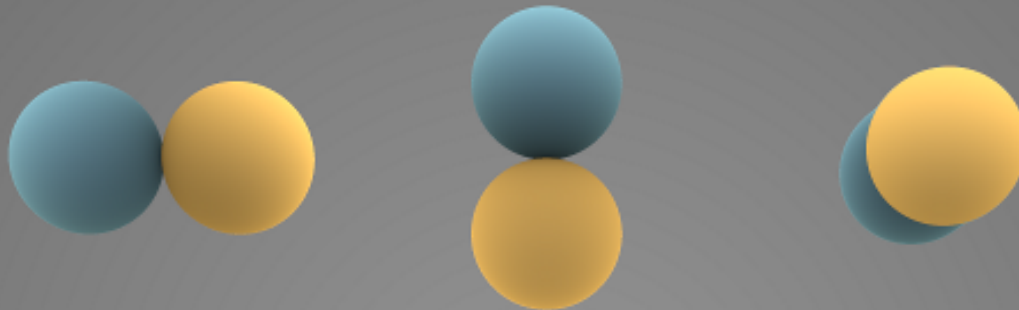
# 8. VL – Frage 1

a) Wie sehen näherungsweise die Kugelflächenfunktionen für  $l=0,1$ ?

$l = 0$



$l = 1$



## 8. VL – Frage 2

Was sind die Energiezustände des Wasserstoff-Atoms?

$$E_n = - \left[ \frac{me^4}{32\hbar^2\pi^2\varepsilon_0^2} \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

$$E_1 = -13,6eV$$

# 9. Vorlesung

- Der Spin:
  - Grundlegende Eigenschaften
  - Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen – Spinoren und Matrixdarstellung
  - Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen in Magnetfeldern
  - Addition von Drehimpulsen/Spins
  - Mögliche Spinkonfiguration von zwei Elektronen: Singulett und Triplettzustände



# 9. VL – Frage 1

a) Wie lauten die Spineigenwertgleichungen?

$$\hat{S}^2 |s m_s\rangle = \hbar^2 s(s + 1) |s m_s\rangle$$

$$\hat{S}_z |s m_s\rangle = \hbar m |s m_s\rangle$$

b) Was ist der fundamentale Unterschied zwischen Spin und Drehimpuls in der QM?

Spin ist unveränderlich → grundlegende Eigenschaft von Elementarteilchen.

Ganzzahlige und halbzahlige Spinquantenzahlen sind möglich.

# 9. VL – Frage 1

Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen:

Wie werden die Eigenzustände normalerweise beschrieben?

$$|m_s = +1/2\rangle \equiv |\uparrow\rangle \rightarrow \chi_+$$

$$|m_s = -1/2\rangle \equiv |\downarrow\rangle \rightarrow \chi_-$$

Spinoren:

$$\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

## 9. VL – Frage 2

Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen: Was sind die Pauli Matrizen?

Liefern die Matrixdarstellung der Spinoperatoren über:

$$\hat{S}_i = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}_i$$

$$\hat{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

## 9. VL – Frage 3

Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen im Magnetfeld: Wie sieht der Hamiltonoperator aus? Was sind die Energien von spin-up und spin-down Zuständen?

$$\hat{H} = -\gamma B_0 \hat{S}_z = -\frac{\hbar\gamma B_0}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

- *Spin-up:*  $\chi_+$  mit der Energie  $E_+ = -\frac{\hbar\gamma B_0}{2}$
- *Spin-down:*  $\chi_-$  mit der Energie  $E_- = +\frac{\hbar\gamma B_0}{2}$

→ Energie minimal wenn Spin parallel zum Magnetfeld

## 9. VL – Frage 4

Was sind Singulett und Tripletzustände?

Zwei mögliche Konfigurationen von zwei Spin  $\frac{1}{2}$  Teilchen.

$$\text{Singulett, } s=0 \quad |0, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$$

$$\begin{aligned} \text{Triplet, } s=1 \quad |1, 1\rangle &= \uparrow\uparrow \\ |1, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow) \\ |1, -1\rangle &= \downarrow\downarrow \end{aligned}$$

# 10. Vorlesung

- Vielteilchen-Quantenmechanik:
  - Zweiteilchen-Wellenfunktion
  - Unterscheidbarkeit und Nicht-unterscheidbarkeit → Symmetriebedingung
  - Bosonen und Fermionen
  - Austausch-Wechselwirkung
  - Beispiele: Kovalente Bindung, Heliumenergien

# 10. VL – Frage 1

Was sind mögliche Zweiteilchenwellenfunktionen?

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

- 1) **Bosonen** mit „+“ → ganzzahliger Spin
- 2) **Fermionen** mit „-“ → halbzahliger Spin

# 10. VL – Frage 2

Was besagt das Pauli Prinzip?

Fermionen, also auch Elektronen, können nicht exakt den gleichen Zustand annehmen, da:

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



# 11. Vorlesung

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

# 11. VL – Frage 1

Zeitunabhängige Störungsrechnung

a) Wie errechnet sich die Energiekorrektur 1. Ordnung?

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle$$

b) Wie errechnet sich die Korrektur 1. Ordnung für die Eigenzustände?

$$|\psi_n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | \hat{H}' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |\psi_m^0\rangle$$

# 12. Vorlesung

- Variationsrechnung:
  - LCAO-Verfahren am Beispiel von  $\text{H}_2^+$
- Allgemein: QM-Behandlung von Molekülen:
  - Molekül-Hamiltonoperator
  - Born-Oppenheimer Näherung
  - Beispiel  $\text{H}_2^+$ : Molekülrotation und -schwingung

# 12. VL – Frage 1

Aus welchen Termen setzt sich der Molekül-Hamiltonoperator zusammen?

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

- kinetische Energie Elektronen
- kinetische Energie Kerne
- Elektron-Elektron-Wechselwirkung (Abstoßung)
- Kern-Kern-Wechselwirkung (Abstoßung)
- Elektron-Kern-Wechselwirkung (Anziehung)

## 12. VL – Frage 2

Was beschreibt die Born-Oppenheimer Näherung?

- Näherungsweise Lösung der Molekül-Schrödingergleichung unter Ausnutzung der Zeitskalen separation in der Dynamik der Kerne (langsam) und der Elektronen (schnell)
- Vorgehen: Zuerst das Elektronenproblem lösen mit Kernabständen als Parameter, dann im zweiten Schritt das Kernproblem lösen mit Elektronenenergien als effektives Potential

# 13. Vorlesung

- Emission und Absorption von Strahlung:
  - 2-Niveau System unter Einfluß einer EM-Welle / zeitabhängige Störungstheorie / grundlegende Prozesse
- Auswahlregeln und Symmetrie:
  - Berechnung der Dipolmatrixelemente
- Spektren und Übergangsprozesse in Molekülen:
  - Molekülrotationen (QM-Kreisel / Rotatoren), Molekülschwingungen und elektronische Übergänge (Fluoreszenz und Phosphoreszenz)
  - Jablonski-Schema inkl. nichtstrahlender Relaxationsprozesse

# 13. VL – Frage 1

a) Was ist ein Dipolmatrixelement?

$$D_{ab} = \langle a | z | b \rangle$$

b) Was gilt für Übergänge wo das Dipolmatrixelement gleich Null ist?

- In erster Näherung sind diese Übergänge verboten (Auswahlregeln) → praktisch heisst es dass diese Übergänge sehr unwahrscheinlich sind.

## 13. VL – Frage 2

Was sind die Auswahlregeln für  $m$  und  $l$ ?

$$\Delta m = 0, \pm 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$



# 13. VL – Frage 2

Was ist der Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz?

**Fluoreszenz:** schnelle, strahlende Relaxation → „erlaubte“ Übergänge zwischen Zuständen gleicher Multiplizität

$$\tau \sim 0.5 - 20 \text{ ns}$$

**Phosphoreszenz:** langsame, strahlende Relaxation → „verbotene“ Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Multiplizität

$$\tau \text{ bis } \sim 10^3 \text{ s}$$