Zeitunabhängige Schrödingergleichung (SG)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

sei nun $\hat{H}$ nicht explizit zeitabhängig

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \underbrace{V(\hat{\underline{r}})}_{\text{Potential nicht zeitabhängig}}$$

SG in Ortsdarstellung

$\hat{p} \to \frac{\hbar}{i}\nabla$

$\hat{\underline{r}} \to \underline{r}$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\underline{r},t)}{\partial t} = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})\right)}_{\text{}} \psi(\underline{r},t)$$

Partielle Differentialgleichung mit zeitl. konstanten „Koeffizienten"!

Lösung durch Separationsansatz

$$\psi(\underline{r},t) = \varphi(\underline{r})\,\chi(t)$$

„Separation der Variablen"

Einsetzen in die SG

$$\Rightarrow i\hbar\, \varphi(\underline{r}) \frac{\partial}{\partial t}\chi(t) = \left(\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})\right)\varphi(\underline{r})\right)\chi(t)$$

Umstellen:

$$\underbrace{\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\chi(t)}{\chi(t)}}_{\text{hängt nur von } t \text{ ab!}} = \underbrace{\frac{\overbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\underline{r}) + V(\underline{r})\varphi(\underline{r})}^{\hat{H}\varphi(\underline{r})}}{\varphi(\underline{r})}}_{\text{hängt nur von } \underline{r} \text{ ab!}}$$

$\Rightarrow$ Beide Seiten müssen für alle $\underline{r}$ und t erfüllt sein!

Dann muß gelten:

$$\frac{i\hbar \frac{\partial \chi(t)}{\partial t}}{\chi(t)} = \frac{\hat{H}\,\varphi(\underline{r})}{\varphi(\underline{r})} = \text{Const} \quad !!$$

Wir setzen: $\text{Const} = E$ (Energie) !

Damit folgt:

$$\boxed{\begin{aligned} &i) \quad i\hbar \frac{\partial \chi_E(t)}{\partial t} = E\,\chi_E(t) \\ &ii) \quad \hat{H}\,\varphi_E(\underline{r}) = E\,\varphi_E(\underline{r}) \end{aligned}}$$

Die SG entkoppelt in zwei gewöhnl. DGL's!

mit $\chi_E(t)$: zeitabhängig Anteil von $\psi(\underline{r},t)$ zu Energie E

$\varphi_E(\underline{r})$: ortsabhängige Anteil zu Energie E

Die zweite Gleichung ii) heißt
Zeitunabhängige Schrödingergleichung
(stationäre Schrödingergleichung)

Bemerkungen:

• Gleichung i) läßt sich leicht lösen

$$i\hbar \frac{\partial \chi_E(t)}{\partial t} = E\, \chi_E(t)$$

lineare gewöhnl. DGL erster Ordnung

$$\Rightarrow \chi_E(t) = \text{const} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$= \text{const} \cdot e^{-i\omega t}$$

$E = \hbar\omega$

• Die zeitunabhängige SG ii)

$$\boxed{\hat{H}\, \varphi_E(\underline{r}) = E\, \varphi_E(\underline{r})}$$

hat die Struktur wie eine Eigenwertgleichung

(Analogie zur linearen Algebra:

$$\underline{\underline{A}}\, \underline{x} = \alpha\, \underline{x}$$

Matrix, Vektor, Zahl, Vektor

α Eigenwert

$\underline{x}$ Eigenvektor zum Eigenwert α)

Man nennt hier:

$\varphi_E(\underline{r})$: Eigenfunktion (Eigenzustand) von $\hat{H}$

E : (Energie-) Eigenwert von $\hat{H}$

Die Gesamtheit der Eigenwerte heißt „Spektrum" von $\hat{H}$

Man unterscheidet:

a) es sind nur bestimmte Eigenwerte möglich

$\Leftrightarrow$ diskretes (Energie-) Spektrum

„quantisierte" Energie

b) kontinuierliche Eigenwerte möglich

$\Leftrightarrow$ kontinuierliches Spektrum

Beachte:

Die verschiedenen Eigenfunktionen zu Energien E_n (Annahme: diskrete Energien)
können überlagert werden (Linearität der SG!)

$\Rightarrow$ allgemeine Lösung der (vollen) Schrödingergleichung

$$\boxed{\Psi(\underline{r},t) = \sum_n \underbrace{c_n}_{\text{Konstant}} \underbrace{\varphi_{E_n}(\underline{r})\, e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}}_{\text{Lösung für eine Energie } E_n}}$$

II.7. Anwendungen der stationären SG in einer Dimension

II.7.1. Freies Teilchen

$\hat{p}_x = \hat{p}$: Impulsoperator (x-Komponente)

Potential $V(\underline{r}) = \underbrace{V(x)}_{\text{1 Dimension}} = 0$, $\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$

stationäre SG in Ortsdarstellung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\varphi_E(x) = E\varphi_E(x)$$

Unterscheide im Folgenden die beiden E

Lösungen:

$$\varphi(x) = A_{\pm} e^{\pm\lambda x} \xrightarrow{\text{Einsetzen}} \text{mit } -\frac{\hbar^2}{2m}\lambda^2 \overset{!}{=} E$$

es gibt also zwei linear unabhängige Lösungen!

$$\Rightarrow \hbar\lambda = \sqrt{-2mE} \quad (*)$$

Fallunterscheidung bzgl. E

a) $E > 0$ (physikal. zu erwarten!)

Zur Erinnerung
$\underline{p} = \hbar\underline{k}$
hier: $p = \hbar k$

$\overset{(*)}{\Rightarrow} \lambda$ rein imaginär

Setze: $\lambda = ik$ mit $k = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$

$$\varphi_{\pm}(x) = A_{\pm} e^{\pm ikx}$$

Interpretation: ebene Welle, die entweder nach rechts ($\underline{k} = +k\hat{e}_x$) oder nach links ($\underline{k} = -k\hat{e}_x$) läuft

Einheitsvektor in x-Richtung

Bemerk.:
Jeder (positive) Wert von E ist möglich!
$\Rightarrow$ „kontinuierliches Spektrum"

b) $E < 0$

$\overset{(*)}{\Rightarrow} \lambda$ reell , $\varphi_\pm(x) = A_\pm e^{\pm\lambda x}$

Die Lösungen divergieren für $x \to \pm\infty$

~~\#~~ sinnlos, da damit auch die Aufenthaltswahrscheinl. $|\varphi|^2$ divergiert

$\Rightarrow$ Widerspruch zur statist. Interpretation von $|\varphi|^2$!

$\Rightarrow$ Lösungen mit $E<0$ sind für das freie Teilchen verboten, sie existieren nicht!

$\boxed{\text{Vereinbar mit der Interpretation } E = \frac{p^2}{2m} \text{ als kinet. Energie}}$

Zurück zu Fall a) $E>0$

Wir haben gesehen:

- es gibt zwei unabhängige Lösungen pro Energie E (rechts- bzw. linkslaufende Welle) „Streuzustände"

$\Leftrightarrow$ Die Energie-Eigenwerte E sind „zweifach entartet"

Hintergrund: $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$ ist „symmetrisch" in x (keine x-Richtung ist ausgezeichnet!)

• Normierung der Eigenfunktion $\varphi_\pm(x) = A_\pm e^{\pm ikx}$

Fordere: $$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, |\varphi_\pm(x)|^2 \overset{!}{=} 1$$

typische Normierung: $$\varphi_\pm(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\pm ikx}$$

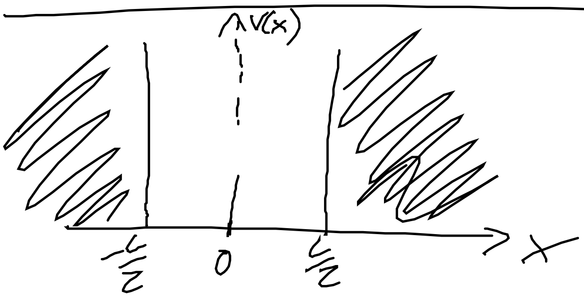
und $$\int_{-L/2}^{L/2} dx \, |\varphi_\pm|^2 \overset{!}{=} 1$$

wobei L die Länge eines riesigen Intervalls ist!

Annahme dahinter:

Eigenwertproblem eines Teilchens in einem solchen Intervall (oder „Kasten") geht im Limes $L \to \infty$ über in das Problem des freien Teilchens! $\Rightarrow$ siehe II.7.2

II.7.2. Unendlich hoher Potentialtopf



$$V(x) = \begin{cases} 0, & |x| < \frac{L}{2} \\ \infty, & |x| \geq \frac{L}{2} \end{cases}$$

Vorüberlegungen

i) Auch in diesem Fall ist $\hat{H}$ offensichtlich symmetrisch in x (aufgrund Symmetrie von $V(x)$ bzgl. $x=0$)

$\Rightarrow$ mit $\varphi(x)$ ist auch $\varphi(-x)$ Eigenfunktion

$\Rightarrow$ Eigenfunktionen können zerlegt werden in einen „geraden" Anteil

$$\varphi_g(x) = \frac{1}{2}\left(\varphi(x) + \varphi(-x)\right)$$

„gerade Parität"

und einen „ungeraden" Anteil

$$\varphi_u(x) = \frac{1}{2}\left(\varphi(x) - \varphi(-x)\right)$$

„ungerade Parität"

ii) $V(x) = \infty$ für $|x| > \frac{L}{2}$

$\Rightarrow \underbrace{|\varphi(x)|^2}_{\text{Aufenthaltswahrsch.}} = 0$ für $|x| > \frac{L}{2}$

$\Rightarrow \varphi(x) = 0$ für $|x| > \frac{L}{2}$

iii) Wir müssen nur Lösungen für den Innenbereich $|x| < \frac{L}{2}$ konstruieren!

Hier ist $V(x) = 0$

$\Rightarrow$ SG entspricht hier der SG des freien Teilchens!

$\Rightarrow$ Wir können die Lösungen im Innenbereich sofort angeben.

$$\varphi_g(x) \sim \frac{1}{2}\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) \quad \text{mit } \hbar k = \sqrt{2mE}$$

$$\varphi_u(x) \sim \frac{1}{2}\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) \qquad E>0$$

<u>Aber</u>: Im Unterschied zum freien Teilchen gibt es jetzt „Anschlussbedingungen" für die Wellenfunktion bei $x = \pm \frac{L}{2}$!!!

(Stellen, wo sich V sprunghaft ändert)

Fordere $\boxed{\varphi_{\text{innen}}\left(\frac{L}{2}\right) = \varphi_{\text{außen}}\left(\frac{L}{2}\right)}$ gilt sowohl für φ_g als auch für φ_u

analog für $-\frac{L}{2}$ Stetigkeit der Wellenfunktion

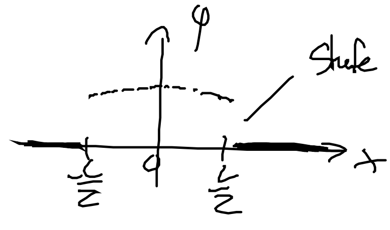
hier: $\varphi_{\text{außen}}\left(\frac{L}{2}\right) = \varphi_{\text{außen}}\left(-\frac{L}{2}\right) = 0$

da Potential dort ∞ !!

Warum fordern wir, dass φ stetig ?

sei φ unstetig bei $x = \pm \frac{L}{2}$

$$\Rightarrow \frac{d\varphi}{dx} = \underset{\text{const}}{a}\, \underbrace{\delta\left(x \pm \frac{L}{2}\right)}_{\infty \text{ bei } x = \pm \frac{L}{2}}$$



$\frac{d\varphi}{dx} = \varphi'$ unendlich $\Longleftrightarrow$ Widerspruch zu der Vorstellung, dass der Erwartungswert vom Impuls, genauer $\hat{p}^2$, endlich sein muss!

denn:

$$\langle p^2 \rangle = \int dx \; \varphi^*(x) \, \hat{p}^2 \, \varphi(x) \qquad \hat{p} \to \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\sim \int dx \; \varphi^*(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) \qquad \text{Partiell integrieren}$$

$$\sim \int dx \frac{\partial}{\partial x} \varphi^*(x) \, \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x) = \int dx \left(\varphi'(x) \right)^2$$

nach Weglassen des Randterms

φ' unendlich würde also bedeuten, dass $\langle p^2 \rangle$ unendlich!

Folgerungen aus der Anschlussbedingung für unseren konkreten Fall

$$\varphi_g\left(x = \pm \frac{L}{2}\right) = \frac{A_g}{2} \left(e^{ik\frac{L}{2}} + e^{-ik\frac{L}{2}} \right) \stackrel{!}{=} 0 \qquad \varphi_{\text{außen}}\left(\pm\frac{L}{2}\right)$$

$$= A_g \cos\left(\frac{kL}{2}\right) \stackrel{!}{=} 0$$

geht nur falls $\boxed{\frac{kL}{2} = \left(m + \frac{1}{2}\right)\pi}$ (*) mit $m \in \mathbb{Z}$

$$\varphi_u\left(x = \pm \frac{L}{2}\right) = \frac{A_u}{2} \left(e^{ik\frac{L}{2}} - e^{-ik\frac{L}{2}} \right) \stackrel{!}{=} 0$$

$$= A_u\, i \sin\left(\frac{kL}{2}\right) \overset{!}{=} 0$$

gilt nur $\boxed{\frac{kL}{2} = m\pi}$ (**) mit $m \in \mathbb{Z}$

$\Rightarrow$ Die k-Werte werden eingeschränkt

$\Rightarrow$ Damit auch die E-Werte $\quad \hbar k = \sqrt{2mE}$

Zusammenfassung:

aus (*) $\quad kL = (2m+1)\pi$

aus (**) $\quad kL = 2m\pi$

$\Rightarrow$ Die möglichen Energieeigenwerte sind

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2 n^2}{L^2}$$

mit $n = 2m$
bzw. $n = 2m+1$

quantisierte Energie!
(diskretes Spektrum)

n ganzzahlig!
($m \in \mathbb{Z}$)
„Quantenzahl"

wobei gilt

n gerade: Eigenfunktion ungerade

$$\varphi(x) = \varphi_u(x) = A_u \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right)$$

n ungerade: Eigenfunktion gerade

$$\varphi(x) = \varphi_g(x) = A_g \cos\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$