

Ferienkurs Quantenmechanik

Sommersemester 2013

Daniel Rosenblüh und Florian Häse
Fakultät für Physik
Technische Universität München
10. September 2013

Schrödingergleichung und Potentialprobleme

Für die Physik interessant ist im Allgemeinen nicht ein einzelner Zustand, sondern vielmehr die zeitliche Entwicklung eines Zustandes, beispielsweise die Trajektorie eines Massepunktes in der klassischen Mechanik. Daher werden wir uns nun der zeitlichen Beschreibung quantenmechanischer Zustände widmen und deren Verhalten genauer untersuchen. Essentieller Bestandteil der Betrachtungen wird die Schrödingergleichung sein, die nachfolgend auf einige Potentialprobleme angewendet werden soll.

1 Zeitentwicklung und Schrödingergleichung

In der klassischen Mechanik kann die Zeitentwicklung eines Teilchens durch seine Trajektorie beschrieben werden. Man ordnet dabei jedem Zeitpunkt einen Raumpunkt zu und kann so die Bewegung des Teilchens verfolgen. Eine solche Beschreibung ist in der Quantenmechanik allerdings nicht mehr möglich. Verschiedene Experimente, wie zum Beispiel Interferenzerscheinungen bei der Streuung von Elektronen am Doppelspalt lassen sich durch eine reine Teilchenbeschreibung des Elektrons nicht erklären. Ausgehend davon nahm man an, dass das Elektron sowohl Teilchen- als auch Welleneigenschaften besitzt.

1.1 Eindimensionale Bewegung eines Teilchens

Ein Elektron mit Impuls \vec{p} und Energie $E = \vec{p}^2/2m$ kann in der Quantenmechanik generell durch eine Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ beschrieben werden, die sowohl vom Ort \vec{x} des Elektrons als auch von der Zeit t abhängt. Diese Wellenfunktion besitzt eine durchaus nützliche physikalische Interpretation:

Hypothese 1 *Das Betragsquadrat der Wellenfunktion $\Psi(\vec{x}, t)$ eines Teilchens liefert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens $\rho(\vec{x}, t)$ am Ort \vec{x} zur Zeit t .*

$$\rho(\vec{x}, t) = |\Psi(\vec{x}, t)|^2 \quad (1)$$

Wichtig hierbei ist, dass $\rho(\vec{x}, t)$ lediglich die Wahrscheinlichkeitsdichte ist. Will man das Teilchen in einem bestimmten Volumen detektieren, muss man daher die Wahrscheinlichkeitsdichte über das Volumen integrieren. Im eindimensionalen Fall ist deshalb die Wahrscheinlichkeit $w(\vec{x}, t)$, das Teilchen zur Zeit t im "Volumenintervall" $[a, b]$ zu finden, über ein Integral zu berechnen

$$w(\vec{x}, t) = \int_a^b dx \rho(\vec{x}, t) = \int_a^b dx |\Psi(\vec{x}, t)|^2$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichte resultiert dabei nicht aus der Verteilung vieler Teilchen mit definierten Trajektorien, sondern ist charakteristisch für jedes einzelne Teilchen, so dass im wechselwirkungsfreien Fall die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines Mehrteilchensystems die Summe der einzelnen Wahrscheinlichkeitsverteilungen ist.

In der Definition der Wahrscheinlichkeitsdichte kann man bereits eine gewisse Freiheit bei der Wahl der Wellenfunktion erkennen, die der Beschreibung der zeitlichen Entwicklung des Teilchens dienen soll.

Beispiel 1 Ebene Welle

Betrachtet man ein Teilchen, das keine Wechselwirkung erfährt, so erscheint es sinnvoll dieses Teilchen durch eine ebene Welle zu beschreiben. Bei einer ebenen Welle ist die Ausbreitungsrichtung und -geschwindigkeit der Welle räumlich konstant, was man von einem freien Teilchen erwarten würde. Der Ansatz für den eindimensionalen Fall ist daher

$$\Psi(x, t) = C e^{i(kx - \omega t)}$$

Hierbei ist k die Wellenzahl und ω die Frequenz der Welle. Diese beiden Größen können bei einem Photon direkt mit dessen Energie und Impuls in Beziehung gesetzt werden. Es ist

$$E = \hbar\omega \quad \text{und} \quad p = \hbar k$$

Diese Beziehungen werden nun auf allgemeine Teilchen erweitert, indem man deren Wellenzahl und Frequenz durch Energie und Impuls definiert. Daher ist

$$\Psi(x, t) = C \exp \left[\frac{i}{\hbar} (px - Et) \right] \quad \text{und} \quad \rho(x, t) = |C|^2 \quad (2)$$

Die im Allgemeinen komplexe Normierungskonstante C hängt damit stets vom betrachteten Volumen ab. Sofern das Teilchen im betrachteten Volumen existiert, sollte die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo innerhalb dieses Volumens zu detektieren gerade 1 ergeben. Aus dieser Bedingung kann man das Betragsquadrat der Normierungskonstante berechnen.

Gleichzeitig sieht man, dass man zu jeder Wellenfunktion stets eine komplexe Phase dazumultiplizieren kann, ohne die Wahrscheinlichkeitsdichte zu verändern. Diese Beobachtung ist für die Quantenmechanik von großer Bedeutung.

1.2 Heuristische Herleitung der Schrödingergleichung

Wir haben bereits gesehen, wie man freie Teilchen durch ebene Wellen beschreiben kann. Allerdings ist dieser Fall eher uninteressant, so dass wir eine allgemeine Bewegungsgleichung für ein Teilchen $\Psi(\vec{x}, t)$ in einem Potential $V(\vec{x}, t)$ aufstellen wollen. Das freie Teilchen soll dabei nach wie vor eine Lösung dieser Bewegungsgleichung sein. Ausgangspunkt ist daher die Wellengleichung eines freien Teilchens, Gleichung (2). Darüber hinaus soll die Bewegungsgleichung die Energie-Impuls Beziehung $E = \vec{p}^2/2m$ reproduzieren können.

In der klassischen Mechanik hat man gesehen, dass Bewegungsgleichungen durch zeitliche Ableitungen gekennzeichnet sind. Bildet man die zeitliche Ableitung der Wellenfunktion, dann erkennt man

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -E \frac{i}{\hbar} \Psi(x, t) \stackrel{E = \frac{\vec{p}^2}{2m}}{=} -\frac{p^2}{2m} \frac{i}{\hbar} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t)$$

In diesen Gleichungen wurden zwei wesentliche Zusammenhänge verwendet. Man kann für die ebene Welle die Energie und den Impuls der Welle mit zeitlichen bzw. räumlichen Ableitungen identifizieren. Demnach kann man Energie und Impuls durch Operatoren darstellen. Dieses Konzept, die Darstellung physikalischer Observablen durch Operatoren, ist ein wesentliches Charakteristikum der Quantenmechanik. Es gilt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = E \Psi(x, t) \quad \Rightarrow \quad E = i\hbar \partial_t$$

$$\frac{p^2}{2m} \Psi(x, t) = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) \quad \Rightarrow \quad p = -i\hbar \partial_x$$

Fordert man also die Erfüllung der Energie-Impuls Beziehung, so findet man die *zeitabhängige Schrödingergleichung eines freien Teilchens*

Satz 1 Die Schrödingergleichung lautet

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t)$$

Man sieht, dass diese Differentialgleichung bezüglich der Zeit eine Differentialgleichung erster Ordnung ist, so dass $\Psi(x, t)$ durch eine Anfangsverteilung $\Psi(x, 0)$ bestimmt werden kann. Weiterhin ist die Differentialgleichung linear in Ψ , so dass Superposition gilt. Eine Erweiterung dieser Gleichung auf den dreidimensionalen Raum ist ohne Schwierigkeiten möglich. Es gilt

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \Psi(\vec{r}, t)$$

In beiden Fällen wurde allerdings noch kein wirkendes Potential berücksichtigt. Befindet sich ein klassisches Teilchen in einem Potential $V(\vec{r}, t)$, so berechnet sich dessen Energie aus $E = \vec{p}^2/2m + V(\vec{r}, t)$.

Satz 2 Demzufolge ist die dreidimensionale zeitabhängige Schrödingergleichung für ein Teilchen in einem Potential $V(\vec{r}, t)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (3)$$

Diese Gleichung ist grundlegend für die Quantenmechanik und wird in vielen verschiedenen Bereichen der Physik erfolgreich angewendet. Dennoch ist die Herleitung heuristisch, eine tiefergründige Ableitung der Schrödingergleichung ist nicht möglich.

1.3 Kontinuität in der Quantenmechanik

Eine erste Konsequenz der Schrödingergleichung ist die Existenz einer Kontinuitätsgleichung. Zur Herleitung betrachtet man zunächst die Wahrscheinlichkeitsdichte, deren

zeitliche Änderung manF genauer untersucht.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r}, t)$ ist gegeben über das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t) \geq 0$. Bei der Berechnung der zeitlichen Änderung muss daher die Produktregel angewendet werden. man erhält

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = \Psi^* \frac{\partial}{\partial t}\Psi + \Psi \frac{\partial}{\partial t}\Psi^*$$

An dieser Stelle kann man die zeitlichen Ableitungen der Wellenfunktion mit Hilfe der Schrödingergleichung ausdrücken. Zu beachten ist hierbei jedoch die komplexe Konjugation der Wellenfunktion. Es gilt

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t) \\ -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\vec{r}, t) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V^*(\vec{r}, t) \right] \Psi^*(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Bei der komplexen Konjugation ändert sich also das Vorzeichen, was bei der Substitution der zeitlichen Ableitung entsprechend berücksichtigt werden muss. Man erhält dementsprechend

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho = \dots = \frac{1}{i\hbar} \left(\Psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi - \Psi \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V^*(\vec{r}, t) \right] \Psi^* \right)$$

Betrachtet man ein reelles Potential $V = V^*$, dann verschwinden die Summanden, in denen das Potential als Faktor enthalten ist. Daher kann man schlussfolgern, dass gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho &= -\frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \vec{\nabla}^2 \Psi - \Psi \vec{\nabla}^2 \Psi^* \right) \\ &= -\frac{\hbar}{2im} \vec{\nabla} \cdot \left(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right) \end{aligned}$$

In Analogie zu einer beliebigen Kontinuitätsgleichung, wie sie beispielsweise bereits aus der Elektrodynamik bekannt ist, kann man nun eine Wahrscheinlichkeitsstromdichte \vec{j} einführen.

Satz 3 Die Kontinuitätsgleichung lautet

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad \text{mit} \quad \vec{j} = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right)$$

Eine Interpretation dieser Gleichung ist, dass ein Teilchen in einem reellen Potential nicht verschwinden kann. Betrachtet man die zeitliche Veränderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit, dann ist nach der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d}{dt} \int d^3r |\Psi(\vec{r}, t)|^2 = \int d^3r \frac{\partial}{\partial t}\rho = - \int d^3r \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = - \oint d\vec{F} \cdot \vec{j}$$

Bei der letzten Umformung wurde der Gauß'sche Satz verwendet. Die Wahrscheinlichkeitsstromdichte wird also über den Rand integriert werden. Nun ist die Wahrscheinlichkeitsstromdichte allerdings gerade

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{2im} \left(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right)$$

Die Wellenfunktion Ψ muss quadratintegrabel sein, um die Normierbarkeitsbedingung zu erfüllen. Aus diesem Grund muss die Wellenfunktion aber im Unendlichen verschwinden, so dass die zeitliche Änderung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit verschwindet. Ein Teilchen kann demnach in einem reellen Potential weder erzeugt, noch vernichtet werden. Als Anmerkung sei erwähnt, dass in einem komplexen Potential allerdings sehr wohl Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse stattfinden können, wovon man sich leicht durch Nachrechnen mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung überzeugen kann.

1.4 Herleitung des Ehrenfesttheorems

Aufgrund der experimentell nachgewiesenen Gültigkeit der klassischen Mechanik auf makroskopischen Skalen bei kleinen Geschwindigkeiten muss diese als Grenzfall in der Quantenmechanik enthalten sein. In welchem Sinne dies der Fall ist, wird durch das Ehrenfesttheorem festgelegt.

In einem Messprozess werden lediglich die Erwartungswerte physikalischer Observablen detektiert. Um quantenmechanisch Vorhersagen über eventuelle Messergebnisse machen zu können, sind also insbesondere die Zeitentwicklungen dieser Erwartungswerte von Interesse. Eine physikalische Observable wird in der Quantenmechanik jedoch stets durch einen Operator repräsentiert.

Ein Operator beschreibt prinzipiell eine Abbildung von einem Vektorraum auf einen anderen. In der Quantenmechanik sind Operatoren meist Ableitungen nach verschiedenen Größen, so wird der Impulsoperator beispielsweise durch $\hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla}$ dargestellt. Analog kann man den Hamiltonoperator \hat{H} einführen, durch den man die Schrödingergleichung in einer kompakteren Form schreiben kann.

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}, t)$$

Diese Gleichung kann als die allgemeine Form der Schrödingergleichung bezeichnet werden, da der Hamiltonoperator nicht immer die Gestalt haben muss, durch die er eingeführt worden ist. Für andere Hamiltonoperatoren sei an dieser Stelle auf die Übungen verwiesen.

Zur Herleitung des Ehrenfestschen Theorems betrachten wir nun einen beliebigen hermiteschen Operator \hat{A} , der eine physikalische Observable repräsentieren soll. Interessant

ist an dieser Stelle das zeitliche Verhalten des Erwartungswertes des Operators, so dass wir versuchen wollen die zeitliche Ableitung des Erwartungswertes zu berechnen.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle &= \frac{d}{dt} \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) A \Psi(\vec{r}, t) \\ &= \int d^3r \left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi^*(\vec{r}, t) \right) A \Psi(\vec{r}, t) + \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \left(\frac{\partial}{\partial t} A \right) \Psi(\vec{r}, t) + \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) A \left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \right) \end{aligned}$$

Hierbei wurde lediglich die Definition des Erwartungswertes sowie die Produktregel angewendet. Um diese Terme weiter aufzulösen kann man die Schrödingergleichung verwenden. Wir bereits festgestellt, ändern sich die Vorzeichen entsprechend, wenn man die Schrödingergleichung für die komplex konjugierte Wellenfunktion aufschreiben möchte. Zu beachten ist, dass der Hamiltonoperator \hat{H} hermitesch ist, durch die komplexe Konjugation also unbeeinflusst bleibt, da das Hermitesche dieses Operators mit dem Operator selbst identisch ist.

$$\begin{aligned} i\hbar \Psi(\vec{r}, t) &= \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \\ -i\hbar \Psi^*(\vec{r}, t) &= \hat{H} \Psi^*(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

Nutzt man diese beiden Gleichungen, dann kann man die zeitlichen Ableitungen der Wellenfunktion $\Psi(\vec{r}, t)$ sowie ihres komplex Konjugierten entsprechend ausdrücken. Man erhält

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle = \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) \left(\frac{\partial}{\partial t} A \right) \Psi(\vec{r}, t) + \frac{i}{\hbar} \int d^3r \Psi^*(\vec{r}, t) (HA - AH) \Psi(\vec{r}, t)$$

Diesen Ausdruck kann man nun noch weiter zusammenfassen. Man erkennt, dass das erste Integral nichts anderes als der Erwartungswert der zeitlichen Ableitung des Operators \hat{A} ist. Darüber hinaus steht in der Klammer des Integranden des zweiten Integrals gerade der Kommutator der beiden Operatoren \hat{H} und \hat{A} . Es folgt unmittelbar

Satz 4 *Das Ehrenfesttheorem*

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{A}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle \quad (4)$$

Mit Hilfe des Ehrenfesttheorems kann man zeigen, dass die klassischen Bewegungsgleichungen bereits in der Quantenmechanik enthalten sind. Diese Folgerung ist nicht besonders schwierig nachzuvollziehen und wird im folgenden Beispiel präsentiert werden.

Beispiel 2 Wir betrachten ein Teilchen in einem zeitlich konstanten Potential $V(\vec{r})$. Der Hamiltonoperator für dieses Teilchen ist dementsprechend $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(\vec{r})$. Auf dieses System können wir nun das Ehrenfesttheorem anwenden.

Zunächst setzen wir für den allgemein betrachteten Operator \hat{A} den Ortsoperator \hat{r} des Systems. Der Ortsoperator ist offenbar explizit zeitunabhängig, so dass dessen partielle Zeitableitung verschwindet. Weiterhin ist bekannt, dass der Kommutator des Impulsoperators \hat{p} mit den Ortsoperator \hat{r} gerade $[\hat{p}, \hat{r}] = -i\hbar$ ist^a. Ferner kommutiert das Potential $V(\hat{r})$ mit \hat{r} , da es nur vom Ortsoperator abhängt. Daher ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{r} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{r}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{r}}{\partial t} \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}), \hat{r} \right] \right\rangle \\ &= \frac{i}{2m\hbar} \langle \hat{p}[\hat{p}, \hat{x}] + [\hat{p}, \hat{x}]\hat{p} \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist analog der klassischen Definition des Impulses. Darüber hinaus kann man die gleiche Rechnung für $\hat{A} = \hat{p}$ durchführen. Auch der Impulsoperator ist explizit zeitunabhängig, so dass die partielle Zeitableitung verschwindet. Zu berechnen bleibt daher noch der Kommutator des Hamiltonoperators und des Impulsoperators.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{p}}{\partial t} \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}), \hat{p} \right] \right\rangle \end{aligned}$$

Offenbar kommutiert der Impulsoperator mit sich selbst. Es bleibt also der Kommutator des Potentials $V(\hat{r})$ und des Impulsoperators \hat{p} zu bestimmen. Dazu schreibt man den Impulsoperator in der Form $\hat{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ und erhält

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \hat{p} \rangle &= \dots = \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[V(\hat{r}), \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} \right] \right\rangle \\ &= \left\langle \left[V(\hat{r}), \vec{\nabla} \right] \right\rangle = - \left\langle \vec{\nabla} V(\hat{r}) \right\rangle = \left\langle \vec{F}(\hat{r}) \right\rangle \end{aligned}$$

Hierbei wurde ausgenutzt, dass ein Operator wie der Kommutator stets auf eine Funktion wirken muss. Nach dieser Rechnung sehen wir, dass auch dieser Fall in einer klassischen Gleichung resultiert.

^avgl. Übungen

Anhand des Beipiels haben wir gesehen, dass die klassischen Bewegungsgleichungen für die Mittelwerter erfüllt sind, die klassische Mechanik also als Grenzfall in der Quantenmechanik enthalten ist. Beachten muss man allerdings, dass die Mittelwerte $\langle \hat{r} \rangle$ und $\langle \hat{p} \rangle$ nicht notwendigerweise die klassischen Bewegungsgleichungen erfüllen müssen.

Dazu müsste $\langle \vec{F}(\hat{r}) \rangle = \vec{F}(\langle \hat{r} \rangle)$ gelten.

Eine unmittelbare Folgerung aus dem Ehrenfestschem Theorem ist, dass Konstanten der Bewegung mit dem Hamiltonoperator kommutieren müssen, da Erhaltungsgrößen durch explizit zeitunabhängige Operatoren dargestellt werden sollten.

2 Eindimensionale Potentialprobleme

Bisher wurde lediglich die Beschreibung eines quantenmechanischen Teilchens diskutiert, dass kein Potential spürt. Ein solches Teilchen kann durch eine ebene Welle beschrieben werden. Allerdings ist zu erwarten, dass ein Potential durchaus Einflüsse auf das Teilchen haben wird. In welchem Maße diese Einflüsse ausfallen, soll im Folgenden diskutiert werden.

Es sei dabei erwähnt, dass die Schrödingergleichung nur für recht wenige, einfach Potentiale gelöst werden kann. Die Lösung verläuft dabei stets nach einem ähnlichen Schema.

2.1 Generelle Betrachtungen

Zunächst wollen wir eine generelle Beschreibung eines Teilchens in einem Potential erarbeiten. Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, kann die Schrödingergleichung als die Bewegungsgleichung der Quantenmechanik angesehen werden. Es gilt daher für das Teilchen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t) \quad \text{mit} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})$$

Der Hamiltonoperator für ein Teilchen hat in vielen Fällen obige Gestalt. Wir werden allerdings später auch noch auf andere Hamiltonoperatoren treffen.

Da wir an dieser Stelle lediglich Potentiale betrachten wollen, die nicht explizit zeitabhängig sind, kann die Lösung der Schrödingergleichung durch einen Separationsansatz erfolgen. Man vermutet, dass die Lösungsfunktion ein Produkt einer zeitabhängigen und einer ortsabhängigen Komponente ist.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r}) \cdot U(t)$$

Diesen Ansatz kann man in die Schrödingergleichung einsetzen. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund des zeitlich konstanten Potentials der Hamiltonoperator ebenfalls zeitlich konstant ist und daher keine Auswirkungen auf den zeitlichen Teil der Wellenfunktion hat. Man findet

$$i\hbar \Phi(\vec{r}) \frac{\partial}{\partial t} U(t) = U(t) \hat{H} \Phi(\vec{r})$$

Betrachtet man von Null verschiedene Lösungen, dann kann man diese Gleichung entsprechend umstellen und erhält

$$i\hbar \frac{\dot{U}(t)}{U(t)} = \frac{\hat{H}\Phi(\vec{r})}{\Phi(\vec{r})}$$

Hier sieht man nun, dass die linke Seite der Gleichung lediglich von der Zeit abhängt, wohingegen die rechte Seite lediglich vom Ort abhängig ist. Da Ort und Zeit unabhängige Größen sind, müssen beide Seiten der Gleichung also jeweils identisch einer Konstanten sein, die an dieser Stelle mit E bezeichnet werden soll. Die linke Seite der Gleichung kann man dann leicht durch beispielsweise Separation der Variablen lösen und erhält für die Zeitentwicklung

$$U(t) = \exp\left(-i\frac{E}{\hbar}t\right)$$

Dieser Ausdruck erscheint sinnvoll, da bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeitsdichte über das Betragsquadrat der Wellenfunktion dieser zeitliche Anteil gerade 1 ergibt, so dass die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein zeitlich konstantes Potential ebenfalls zeitlich konstant ist.

Den gefundenen Ausdruck für die Wellenfunktion kann man nun erneut in die Schrödingergleichung einsetzen

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\vec{r})U(t) = i\hbar \left(-i\frac{E}{\hbar}\right) \Phi(\vec{r})U(t) = E\Psi(\vec{r}, t)$$

Dieser Ausdruck führt nun unmittelbar auf die *stationäre Schrödingergleichung*, die zur Lösung von Potentialproblemen mit zeitunabhängigen Potentialen stets herangezogen werden kann.

Satz 5 *Die stationäre Schrödingergleichung*

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t)$$

An dieser Stelle wird ersichtlich, dass die eingeführte Konstante E tatsächlich als Energie des Teilchens aufgefasst werden kann, was aus der Analogie zur klassischen Mechanik abgeleitet werden kann¹.

Nun ist zu beachten, dass die Lösungen der stationären Schrödingergleichung noch keine zulässigen Zustände des Systems sein müssen. Diese reine Eigenwertgleichung könnte auch durch Wellenfunktionen gelöst werden, die beispielsweise nicht normierbar sind. Man fordert von einer Lösung Ψ der stationären Schrödingergleichung

- (i) Ψ muss normierbar sein
- (ii) Ψ muss auf dem gesamten Raum stetig sein

¹In der klassischen Mechanik beschreibt die Hamiltonfunktion die Energie des Teilchens.

Zusätzlich zur Stetigkeit fordert man im Allgemeinen auch Differenzierbarkeit, sofern das Potential keine Unstetigkeitsstellen aufweist. Für derartige Stellen kann man entsprechende *Sprungbedingungen* ableiten (vgl. Übungen).

2.2 Der Potentialtopf

Beispielhaft soll an dieser Stelle ein Potentialtopf untersucht werden. Dieses Beispiel mag recht akademisch erscheinen und ist in der Tat recht anschaulich, allerdings gibt es doch einige Anwendungsmöglichkeiten. Wir betrachten im Folgenden ein Potential

$$V(x) = -V_0 \theta(a - |x|)$$

wobei $\theta(a - |x|)$ die Heavisidesche Sprungfunktion darstellt und a ein beliebiger positiver Parameter ist.

Bei der Lösung eines Potentialproblems ist es stets sinnvoll, verschiedene Raumgebiete getrennt zu betrachten. Insbesondere nützlich kann es sein, den Raum in Gebiete zu unterteilen, auf denen das Potential stetig ist. An den Grenzen dieser Gebiete fordert man

- (i) $\Psi(x)$ ist stetig
- (ii) $\Psi'(x)$ ist stetig, falls $V(x)$ endlich ist

Zunächst betrachten wir gebundene Zustände. Diese Zustände tragen diesen Namen, da die Energie der Zustände zu klein ist, um dem Potentialtopf zu entfliehen. Es gilt daher für gebundene Zustände $-V_0 \leq E \leq 0$.

Die Schrödingergleichung ist zunächst ganz allgemein

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x)$$

Als Randbedingungen für dieses Problem haben wir: $\Psi(x)$ und $\Psi'(x)$ sind stetig bei $x = \pm a$. Obige Schrödingergleichung gilt für den gesamten betrachteten Raum. Da allerdings das Potential $V(x)$ stückweise definiert ist, werden wir jetzt auch die Schrödingergleichung stückweise definieren.

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - E \right] \Psi(x) &= 0 & \text{für } |x| > a \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - (V_0 + E) \right] \Psi(x) &= 0 & \text{für } |x| \leq a \end{aligned}$$

Die Form dieser beiden Gleichungen ist ein wenig unschön, so dass wir die Gleichungen umformen wollen. Man erhält nach eingehender Betrachtung

$$\Psi''(x) = \begin{cases} \frac{2m|E|}{\hbar^2}\Psi(x) & = \kappa^2\Psi(x) & \text{für } |x| > a \\ -\frac{2m(E+V_0)}{\hbar^2}\Psi(x) & = -q^2\Psi(x) & \text{für } |x| \leq a \end{cases}$$

wobei zwei neue Größen eingeführt worden sind

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar} \quad \text{und} \quad q = \frac{\sqrt{2m(E+V_0)}}{\hbar}$$

Da wir nun zwei Gleichungen haben, eine für den Außenbereich und eine für den Innenbereich, werden wir natürlich auch für jeden dieser Bereiche jeweils eine Lösung bekommen. Durch die Anschlussbedingungen können wir diese beiden Lösungen kombinieren.

Weiterhin fordern wir, dass Ψ normierbar bleiben soll. Durch diese Forderung können wir uns ein wenig Rechenarbeit sparen. Betrachten wir zunächst den Bereich $|x| > a$. Die allgemeine Lösung ist hier

$$\Psi(x) = c_1 e^{-\kappa x} + c_2 e^{\kappa x}$$

Allerdings fordern wir Normierbarkeit, wodurch Ψ an den Rändern verschwinden muss. Daher lautet die Lösung für diesen Bereich

$$\Psi(x) = \begin{cases} c_1 e^{-\kappa x} & x > a \\ c_2 e^{+\kappa x} & x < -a \end{cases}$$

Für den Innenbereich finden wir analog die Lösung

$$\Psi(x) = c_3 e^{iqx} + c_4 e^{-iqx} = A \cos(qx) + B \sin(qx)$$

Da $-V_0 \leq E$ ist $q \in \mathbb{R}$. Nun gilt es, die Lösungen für den Innen- und den Außenraum zu vereinigen. Prinzipiell muss man dabei zwischen gerade und ungeraden Lösungen unterscheiden, die jeweils unterschiedliche Paritäten aufweisen.

Gerade Lösungen:

$$\Psi(x) = \begin{cases} A \cos(qx) & \text{für } |x| \leq a \\ ce^{-\kappa x} & \text{für } x \geq a \\ ce^{\kappa x} & \text{für } x \leq -a \end{cases}$$

Ungerade Lösungen:

$$\Psi(x) = \begin{cases} B \sin(qx) & \text{für } |x| \leq a \\ c' e^{-\kappa x} & \text{für } x \geq a \\ c' e^{\kappa x} & \text{für } x \leq -a \end{cases}$$

Die Konstanten können nun aus den Randbedingungen ermittelt werden. Aufgrund der Symmetrie des Problems genügt eine Betrachtung von $x = a$ aus. Die beiden Fälle *gerade* und *ungerade* Lösung müssen dabei getrennt betrachtet werden.

Für gerade Symmetrie folgt

$$\begin{aligned}\Psi(x) \text{ stetig} &\Rightarrow A \cos(qa) = ce^{-\kappa x} \\ \Psi'(x) \text{ stetig} &\Rightarrow qA \sin(qa) = \kappa ce^{-\kappa x}\end{aligned}$$

Teilt man die zweite Bedingung durch die erste, dann erhält man die Bedingung an die Energie der stationären Zustände

$$\tan(qa) = \frac{\kappa}{q} = \sqrt{\frac{|E|}{E + V_0}}$$

Für ungerade Symmetrie folgt

$$\begin{aligned}\Psi(x) \text{ stetig} &\Rightarrow B \sin(qa) = c'e^{-\kappa x} \\ \Psi'(x) \text{ stetig} &\Rightarrow qB \cos(qa) = -\kappa c'e^{-\kappa x}\end{aligned}$$

Teilt man die zweite Bedingung durch die erste, dann erhält man die Bedingung an die Energie der stationären Zustände

$$\cot(qa) = -\frac{\kappa}{q} = -\sqrt{\frac{|E|}{E + V_0}}$$

Diese beiden Gleichungen für gerade und ungerade Symmetrie können nur numerisch gelöst werden. Dennoch können wir durch eine Kurvendiskussion ermitteln, dass wir eine endliche Menge an Lösungen mit jeweils diskreten Energien gefunden haben.

Im Fall ungebundener Zustände betrachtet man Teilchen der Energie $E > 0$. Auch in diesem Fall ist eine Unterteilung in den Innenbereich und den Außenbereich sinnvoll. Es gelten jeweils die Schrödingergleichungen

$$\begin{aligned}\Psi''(x) &= -\frac{2mE}{\hbar^2}\Psi(x) = -k_{\text{außen}}^2\Psi(x) && \text{für } |x| > a \\ \Psi''(x) &= -\frac{2m(E + V_0)}{\hbar^2}\Psi(x) = -k_{\text{innen}}^2\Psi(x) && \text{für } |x| < a\end{aligned}$$

Die Lösungen kann man ganz analog dem vorhergehenden Fall bestimmen. Man erhält

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{außen}}(x) &= A_1 e^{ik_{\text{außen}}x} + A_2 e^{-ik_{\text{außen}}x} \\ \Psi_{\text{innen}}(x) &= B_1 e^{ik_{\text{innen}}x} + B_2 e^{-ik_{\text{innen}}x}\end{aligned}$$

Über die Anschlussbedingungen kann man die Werte der einzelnen Koeffizienten ermitteln. Diese Rechnung soll hier jedoch nicht weiter ausgeführt werden.

2.3 Eindimensionaler harmonischer Oszillator

Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist der harmonische Oszillator. Wie bereits in der klassischen Mechanik spielt der harmonische Oszillator auch in der Quantenmechanik eine sehr wichtige Rolle. Aus diesem Grund wollen wir nun Eigenzustände und deren zugehörige Eigenenergien suchen. Der Hamiltonoperator des quantenmechanischen harmonischen Oszillators ist gegeben durch

$$H(p, x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2$$

wobei ω die Oszillatorfrequenz darstellt. Mit diesem Hamiltonoperator hat die stationäre Schrödingergleichung gerade die Gestalt

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \right] \Psi(x) = E \Psi(x)$$

Problematisch hierbei ist, dass weder die Eigenfunktionen $\Psi(x)$ noch die Eigenenergien E bekannt sind.

Darüber hinaus sind noch viele Konstanten in der Gleichung enthalten, die wir zunächst durch die Einführung von dimensionslosen Größen y und ε eliminieren wollen. Wir definieren

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} y \quad \text{und} \quad E = \frac{\hbar\omega}{2} \varepsilon$$

Mit diesen beiden Größen können wir die Differentialgleichung ein wenig vereinfachen. Dazu ersetzen wir lediglich $\Psi(x) = u(y)$. Es ergibt sich

$$u''(y) + (\varepsilon - y^2)u(y) = 0$$

Zu beachten ist, dass $u''(y)$ hier die zweite Ableitung von u bezüglich y darstellt. Um diese Differentialgleichung zu lösen, kann man das asymptotische Verhalten der Differentialgleichung betrachten. Für betragsmäßig besonders große $|y| \rightarrow \infty$ sehen

wir, dass ε gegenüber y^2 vernachlässigt werden kann. Die Differentialgleichung reduziert sich für besonders große und besonders kleine y auf

$$u'' \simeq y^2 u \quad \Rightarrow \quad \text{Lösung der Gestalt } e^{-\frac{y^2}{2}}$$

Wir sehen also, dass die Lösung eine gewisse Gestalt haben muss, um die Differentialgleichung zumindest für betragsmäßig große y zu erfüllen. Wir machen daher den Ansatz $u(y) = v(y)e^{-\frac{y^2}{2}}$ mit einer zunächst noch unbekanntem Polynomfunktion $v(y)$. Setzt man diesen Ansatz in die Differentialgleichung ein, dann erhält man die Differentialgleichung

$$v'' - 2yv + (\varepsilon - 1)v = 0$$

Diese Differentialgleichung ist recht kompliziert zu lösen. Ein guter Ansatz für derartige Probleme ist allerdings ein Potenzreihenansatz. Wir setzen daher ein beliebiges Polynom für $v(y)$ an und versuchen Aussagen über die Koeffizienten zu treffen.

$$v(y) = \sum_{j=0}^{\infty} a_j y^j \quad \Rightarrow \quad (j+1)(j+2)a_{j+2} - 2ja_j + (\varepsilon - 1)a_j = 0$$

Eingesetzt in die Differentialgleichung erhalten wir also eine Rekursionsrelation für die Koeffizienten der Potenzreihe. Nun fordern wir für unsere Lösung allerdings Normierbarkeit, so dass die Potenzreihe irgendwann abbrechen muss. Dies ist genau dann der Fall, wenn $\varepsilon = 2n + 1$ mit $n \in \mathbb{N}$ ist. Es sind also nur diskrete Energieeigenwerte zugelassen. Die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators sind damit

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

Die Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators enthalten spezielle Funktionen, die als Hermite-Polynome bekannt sind.

$$\Psi_n(x) = \left[2^n n! \sqrt{\frac{\pi \hbar}{m\omega}} \right]^{-\frac{1}{2}} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}$$

Wie bereits beim Potentialtopf haben wir auch hier einen Satz an gebundenen Zuständen mit jeweils diskreten Energieeigenwerten. Neben dieser analytischen Methode gibt es allerdings noch eine andere, durchaus elegante Methode um das Problem des harmonischen Oszillators zu lösen. Diese Methode soll im Folgenden genauer dargestellt werden.

Algebraische Methode

Bei der algebraischen Methode definiert man sich zwei neue Operatoren a und a^\dagger . Diese beiden Operatoren sind zwar nicht hermitesch, aber zueinander adjungiert. Sie werden wie folgt definiert

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right) \quad \text{und} \quad a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right)$$

Zu beachten ist, dass sowohl x als auch p in diesem Fall ebenfalls als Operatoren angesehen werden sollten. Die Definition dieser beiden Operatoren scheint zunächst vom Himmel gefallen zu sein. Eine Legitimation erfährt sie jedoch, wenn man sich das Produkt $a^\dagger a$ der beiden Operatoren ansieht. Die Operatoren dürfen dabei allerdings nicht ohne Weiteres kommutiert werden. Man muss für die erforderlichen Umformungen die Kommutatorrelation $[x, p] = i\hbar$ anwenden.

$$\begin{aligned} a^\dagger a &= \frac{m\omega}{2\hbar} \left(x - \frac{ip}{m\omega} \right) \left(x + \frac{ip}{m\omega} \right) = \frac{m\omega}{2\hbar} \left(x^2 + \frac{p^2}{m^2\omega^2} + \frac{i}{m\omega} \underbrace{(xp - px)}_{[x,p]} \right) \\ &= \frac{m\omega x^2}{2\hbar} + \frac{p^2}{2m\hbar\omega} - \frac{1}{2} = \frac{1}{\hbar\omega} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right) - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Der Ausdruck in der Klammer ist hierbei der Hamiltonoperator des quantenmechanischen harmonischen Oszillators. Wir haben damit eine Möglichkeit gefunden, den Hamiltonoperator dieses Systems durch die beiden neu definierten Operatoren auszudrücken

$$H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$$

Analog dazu kann man auch das umgekehrte Produkt aa^\dagger berechnen, was sich zu

$$aa^\dagger = \frac{1}{\hbar\omega} H + \frac{1}{2}$$

ergehen wird. Damit haben wir gleichzeitig eine Kommutatorrelation für die beiden Operatoren gefunden $[a, a^\dagger] = 1$. Um nun den quantenmechanischen harmonischen Oszillator zu lösen, muss lediglich der Eigenwert des *Besetzungszahloperators* $n = a^\dagger a$ gefunden werden.

$$H\Psi = E\Psi \quad \Rightarrow \quad \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \Psi = E\Psi \quad \Rightarrow \quad n\Psi = \nu\Psi$$

Die Operatoren a und a^\dagger haben aber noch weitere nützliche Eigenschaften. So wird der Operator a^\dagger auch als *Aufsteige- oder Erzeugungsoperator* bezeichnet, während man den Operator a auch *Absteige- oder Vernichtungsoperator* nennt. Diese Bezeichnung geht auf bestimmte Eigenschaften dieser Operatoren zurück, nach denen gilt:

Wenn Ψ Eigenfunktion von n zum Eigenwert ν ist, dann ist $a^\dagger\Psi_\nu$ Eigenfunktion von n

mit Eigenwert $\nu + 1$ und $a\Psi_\nu$ Eigenfunktion zum Eigenwert $\nu - 1$. Diese Eigenschaften werden in den Übungen genauer untersucht werden.

Bekannt ist, dass Zustände negativer Energie für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator nicht existieren können. Demnach kann man formulieren, dass es einen Zustand minimaler Energie geben muss, den Grundzustand Ψ_0 . Eine weitere Erniedrigung des Grundzustandes durch den Absteigeoperator führt auf die Null.

$$a\Psi_0(x) = 0$$

Schreibt man nun den Absteigeoperator nach seiner Definition aus, erhält man eine Differentialgleichung für den Grundzustand, die recht leicht durch beispielsweise Separation der Variablen gelöst werden kann.

$$\left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right] \Psi_0(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Psi_0(x) = A_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

Durch n-maliges Anwenden des Aufsteigeoperators kann man nun die Eigenfunktionen $\Psi_n(x)$ generieren. Man findet

$$\Psi_n(x) = A_n \left[\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x - \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \frac{d}{dx} \right]^n e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2}$$

in Übereinstimmung mit dem analytischen Resultat, was man durch einigen Rechenaufwand nachweisen kann. Darüber hinaus können wir die Eigenwerte des harmonischen Oszillators bestimmen. Der Teilchenzahloperator $n = a^\dagger a$ ist gerade das Produkt aus Aufsteige- und Absteigeoperator. Wendet man den Absteigeoperator jedoch auf den Grundzustand an, dann wird der Grundzustand vernichtet. Demzufolge gilt

$$n\Psi_0(x) = 0$$

so dass der Eigenwert des Teilchenzahloperators angewendet auf den Grundzustand identisch Null ist. Damit sehen wir, dass der Eigenwert des Hamiltonoperators zum Grundzustand $\hbar\omega/2$ ist. Für den n-ten Energieeigenwert E_n können wir daher folgern

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$