Karlsruhe Institute of Technology

3. Atomphysik

Prof. David Hunger

Physikalisches Institut, KIT Fakultät für Physik

3.4 Schrödinger Gleichung

2.4 Schrödingergleichung

Materiewelle für freies Teilchen

$$\psi(x,t) = Ae^{-i(\omega t - kx)} = Ae^{-i/\hbar(E_{kin}t - px)}$$

sollte einer Wellengleichung genügen; Analogie zur Optik:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v_{ph}^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} \quad (*) \quad \text{mit Phasengeschwindigkeit } v_{ph}$$

falls E und p zeitunabhängig

$$\psi(x,t) = \psi(x)\psi(t) = Ae^{ikr}e^{-i\omega t}$$

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = -k^2\psi(x); \text{ mit } k^2 = \frac{p^2}{h^2} = 2mE_{kin}/\hbar^2$$

$$\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}E_{kin}\psi(x)$$

Stationäre Schrödingergleichung für ein freies Teilchen

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = E_{kin}\psi(x)$$

mit äußerem Potential und in 3D: $E = E_{kin} + E_{pot}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + E_{pot}\psi = E\psi$$

Stationäre Schrödingergleichung

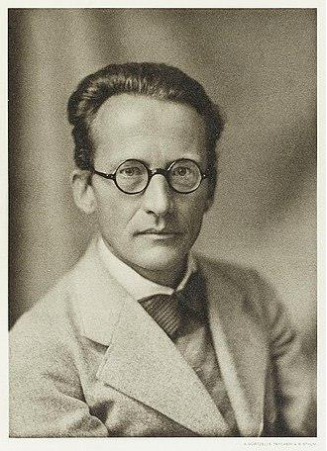


Bild: Wikipedia

Erwin Schrödinger (1926)

Zeitabhängige Schrödingergleichung

- Differenziere $\psi(x,t) = Ae^{-i/\hbar(E_{kin}t - px)}$ nach der Zeit

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E_{kin}\psi$$

- vergleiche mit $\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}\psi(x)$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \psi$$

- Für nichtstationäre Probleme ($E_{kin} = E_{kin}(t), p = p(t)$) gilt nicht mehr

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E_{kin}\psi$$

- Schrödinger postulierte dass auch bei zeitabhängiger Energie folgende Gleichung gilt:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + E_{pot}(r,t)\right)\psi(r,t)$$

zeitabhängige Schrödinger Gleichung

Schrödinger Gleichung

Kommentare zur Schrödingergleichung

- Sie beruht auf der deBroglie Welle mit $p = \hbar k$
- Quadratische Dispersionrelation $\omega = \hbar k^2/2m$
- Entspricht dem Energiesatz der Quantenmechanik $E\psi = E_{kin}\psi + E_{pot}\psi$
- Die Schrödingergleichung ist eine lineare, homogene Differentialgleichung → verschiedene Lösungen können überlagert werden, Superpositionsprinzip
- Erster Ordnung in der Zeit, zweiter Ordnung im Ort → nicht relativistisch invariant (haben auch nichtrel. Energie-Impuls Beziehung $E = \frac{p^2}{2m}$ verwendet)
- Relativistische Gleichungen: Klein-Gordon Gleichung, Dirac Gleichung
- Enthält Masse als Parameter → Teilchenzahl bleibt erhalten
- Enthält $\hbar$
- SG ist komplex, damit auch ihre Lösungen

Observablen und Operatoren

Messgrößen werden ersetzt durch Vorschriften / Operatoren

- Ort $\hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}\,\cdot$ → Multiplikation der Wellenfunktion mit $\boldsymbol{r}$
- Impuls: betrachte $\psi(\boldsymbol{r}, t) = Ae^{-i/\hbar(E_{kin}t - \boldsymbol{p}\cdot\boldsymbol{r})}$, differenziere nach dem Ort

  $-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x} = p_x\psi$, analog für y, z

  $\hat{\boldsymbol{p}} = -i\hbar\boldsymbol{\nabla}$ $\quad\rightarrow \hat{\boldsymbol{p}}\psi = \boldsymbol{p}\psi$

- Drehimpuls: $\hat{\boldsymbol{L}} = \boldsymbol{r} \times (-i\hbar\boldsymbol{\nabla})$

- Energieoperator

  $\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\partial}{\partial t}\psi_0 e^{-i/\hbar(Et - pr)} = -\frac{i}{\hbar}E\psi$

  $\hat{E} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$

- Kinetische Energie

  $\hat{E}_{kin} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

Gesamtenergie: Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\hat{r})$$

Erwartungswert

- Mittelwerte in der klassischen statistischen Physik
- Z.B mittlere Geschwindigkeit $\bar{v}$ bei Geschwindigkeitsverteilung $f(v)$

$$\bar{v} = \langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot f(v) dv$$

- QM: Wahrscheinlichkeit, Teilchen im Intervall $[x, x + dx]$ zu finden ist $|\psi(x)|^2$
- Mittlere Position = **Erwartungswert**

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot |\psi(x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\, x \cdot \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x)\, \hat{x}\, \psi(x) dx$$

- Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer physikalischen Messgröße A

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(r,t) \hat{A} \psi(r,t) d^3r =: \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle$$

mit Operator $\hat{A}$ $\quad\quad$ $\langle \psi | \coloneqq$ bra $\quad\quad$ $|\psi\rangle \coloneqq$ ket

entspricht $\quad\quad$ x^T $\quad\quad$ x

Observablen und Operatoren

Eigenwert und Eigenfunktion: Wenn gilt

$$\hat{A}\psi = A\psi$$

dann ist ψ Eigenfunktion zum Operator $\hat{A}$ und A der Eigenwert (reelle Zahl).

Wellenfunktionen sind Elemente eines Vektorraumes

$$\int \psi^* \psi \, dr \coloneqq \langle \psi | \psi \rangle$$ Skalarprodukt in diesem Vektorraum

Der Erwartungswert

$$\langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi \, dr = A$$

ist „scharf“ definiert, quadratische Schwankung verschwindet

$$\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = \int \psi^* \hat{A}^2 \psi dr - \left(\int \psi^* \hat{A} \psi dr \right)^2 = 0$$

Energie eines stationären Zustands: Eigenwert des Hamilton Operators

$$\hat{H}\psi = E\psi$$ stationäre Schrödingergleichung

Überlagerungszustände

- Betrachte Überlagerungszustand

  $\Psi = \sum_n c_n \psi_n$

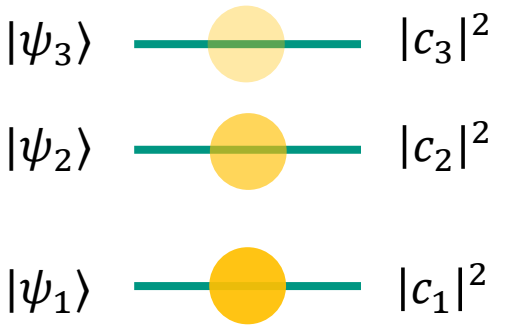
  ψ_n Eigenzustände, z.B. Energie Eigenzustände

  $\hat{H}|\psi_n\rangle = E_n|\psi_n\rangle$

- Eigenzustände mit versch. Eigenwerten sind orthonormal

  $\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}$

- wenn ψ_n normiert, dann ist $\sum_n |c_n|^2 = 1$



Z.B: Energie des Elektrons im Zustand Ψ

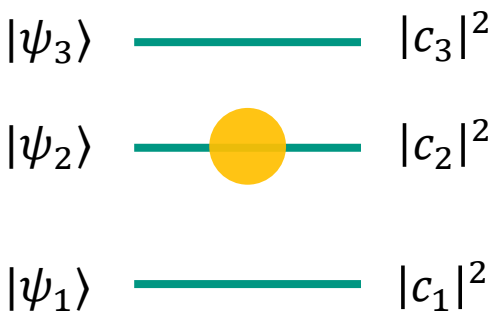
$$\langle\hat{H}\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_n \langle\psi_n|c_n^* \hat{H} c_n|\psi_n\rangle =$$
$$\sum_n |c_n|^2 E_n \langle\psi_n|\psi_n\rangle = \sum_n |c_n|^2 E_n$$

$|c_n|^2$ Wahrscheinlichkeit, das Elektron im Zustand ψ_n zu finden,

Energiewert E_n wird mit der Wkt. $|c_n|^2$ gemessen.

Messprozess

- Anfangszustand $\Psi = \sum_n c_n \psi_n$
- Nach der Messung ist das Elektron im Zustand ψ_n mit der Wkt. $|c_n|^2$
- Unsicherheit bei Einzelmessung kommt nicht durch Messfehler zustande sondern durch Unbestimmtheit
- Messung verändert das System → Kollaps der Wellenfunktion
- Der Kollaps kann nicht durch die Schrödingergleichung beschrieben werden
- weitere Messungen ergeben immer ψ_n



Unschärfe von Variablen

- Falls $\hat{A}\psi = A\psi$ gilt, d.h. ψ ist Eigenfunktion des Operators $\hat{A}$ mit Eigenwert A, dann ist A scharf definiert, keine Unschärfe

- Man kann zeigen dass zwei Observablen nur dann gleichzeitig scharf bestimmt werden können wenn ihre Operatoren **kommutieren**

$$\hat{A}_1\hat{A}_2 = \hat{A}_2\hat{A}_1$$

- Orts- und Impulsoperator kommutieren nicht (→ Heisenbergsche Unschärferelation)

$$\hat{p}\,\hat{x}\,\psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}x\,\psi = -i\hbar\left(1 + x\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi \neq \hat{x}\,\hat{p}\,\psi = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\psi$$

- Definiere **Kommutator** $\hat{A}_1\hat{A}_2 - \hat{A}_2\hat{A}_1 =: \left[\hat{A}_1, \hat{A}_2\right]$

- Die Unschärferelation kann mit Hilfe des Kommutators allgemein geschrieben werden

$$\Delta A_1 \Delta A_2 \geq \frac{1}{2}\left\langle\psi\middle|\left[\hat{A}_1, \hat{A}_2\right]\middle|\psi\right\rangle$$ mit $\Delta A = \sigma_A$ die Standardabweichung von A

Neue Weltsicht

- Vektoren & reelle Zahlen der klassischen Physik entsprechen Operatoren
- Reihenfolge der Anwendung spielt eine Rolle
- Ehrenfest Theorem: klassische Bewegungsgleichungen gelten für Erwartungswerte wenn Wellenfunktion genügend lokalisiert ist
- Historisch: Bohr‘sches Korrespondenzprinzip: Übergang zur klassischen Physik bei großen Quantenzahlen