5.) Eindimensionale Potentialprobleme – Eigenwertgleichungen

bisher: Diskussion der Schrödingergl. für freies Teilchen

nun: Diskussion der Schrödingergl. in einer Dimension für realistische Modellsysteme mit einfachen Potentialen

a) Zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x,t) = \hat{H}\, \Psi(x,t) \qquad \text{mit } \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + V(x)$$

Ansatz für zeitunabhängige Potentiale $V(x)$:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\,\varphi(t)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x)\,\varphi(t) = \hat{H}\, \psi(x)\,\varphi(t)$$

$$\rightarrow \quad \psi(x)\, i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) = \varphi(t)\, \hat{H}\, \psi(x) \qquad \Big| : \Psi$$

$$\rightarrow \quad \underbrace{\frac{1}{\varphi(t)}\, i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t)}_{\text{Funktion nur von } t} = \underbrace{\frac{1}{\psi(x)}\, \hat{H}\, \psi(x)}_{\text{Funktion nur von } x}$$

→ Beide Seiten müssen konstant sein, Dimension Energie → E

Damit: (i) $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\varphi(t) = E\,\varphi(t) \;\rightarrow\; \varphi(t) = e^{-i/\hbar\, E t} =: U$ — unitärer Zeitentwicklungsoperator

→ Oszillation mit Frequenz $\omega = E/\hbar$ (de Broglie!)

(ii) $\hat{H}\,\psi(x) = E\,\psi(x)$

Stationäre (zeitunabhängige) Schrödingergleichung

Anmerkungen: – H identifiziert als Energie des Systems in der kl. Mechanik

– Nun: Lösungen sind Energieeigenzustände $\psi_i(x)$ von $\hat{H}$ mit Energieeigenwerten E_i!

→ Eigenwertgleichung!

Somit: Lösungsrezept: – Finde Eigenzustände und Energieeigenwerte $\psi_i(x)$, E_i!

– Passe Superposition $\sum_i c_i \psi_i$ an Anfangsbed. an!

(– Betrachte Zeitentwicklung)

b) Allgemeine Form der Lösungen

Zeitunabhängige Schrödingergleichung: $\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$

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

$$\rightarrow \Psi''(x) + \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V(x)\right)}_{=k^2(x)}\Psi(x) = 0$$

$$\rightarrow \Psi''(x) + k^2(x)\Psi(x) = 0$$

Anmerkungen:

- Wegen $V(x)$ reell ist auch $\Psi^*(x)$ eine Lösung
  - → Auch Superposition $\Psi(x) \pm \Psi^*(x)$ ist eine Lösung.
  - → Reelle Linearkomb. immer möglich.
- $\Psi(x)$ endlich wegen Wahrscheinlichkeitsinterpretation von $|\Psi|^2$.
- $$\Psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V(x)\right)\Psi(x)$$

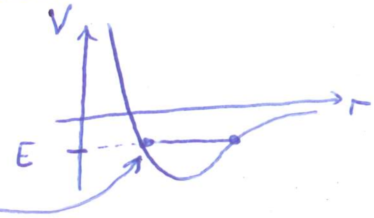
  Wir diskutieren das Stetigkeitsverhalten / Differenzierbarkeit:
  - $V(x)$ hat endliche Sprünge: Knick in $\Psi'(x)$, $\Psi'(x)$ stetig, $\Psi(x)$ stetig/diff'bar
  - $V(x)$ hat unendliche Sprünge: $\Psi'(x)$ nicht stetig, $\Psi(x)$ stetig

Wir unterscheiden die folgenden Fälle:

(i) $E > V$, $k^2 > 0$: klassisch erlaubte Bewegung

→ ausreichend Energie für kinetischen Term $E = T + V \rightarrow T > 0$

Beispiel: Planetenbewegung



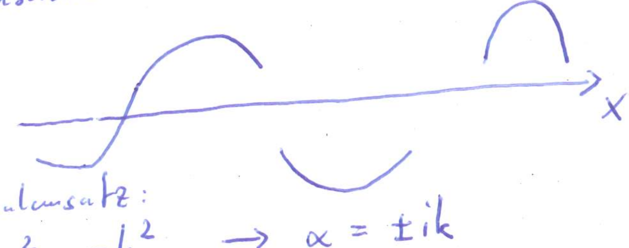
(ii) $E = V$, $k^2 = 0$: klassische Umkehrpunkte

(iii) $E < V$, $k^2 < 0$: klassisch verboten!

Diskussion der drei Fälle:

(i) $E > V$, $k^2 > 0$ $\rightarrow$ $\Psi''(x) = -k^2(x)\Psi(x)$

$\Psi''(x)$ hat immer entgegengesetztes Vorzeichen zu $\Psi(x)$



Wir machen einen Exponentialansatz:

$\Psi(x) = e^{\alpha x} \rightarrow \alpha^2 = -k^2 \rightarrow \alpha = \pm ik$

Wir erhalten somit die Lösung $\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ mit $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V)}$

Dies entspricht Oszillationen !

Vergleich mit der Lösung des freien Teilchens $(V=0,\ E>0)$

$$\psi(x)\varphi(t) \propto \left(A e^{ikx} + B e^{-ikx}\right) e^{-i/\hbar\, Et} = A e^{i/\hbar (px - Et)} + B e^{i/\hbar(-px-Et)}$$

$\longrightarrow$ links- bzw. rechts laufende Welle !

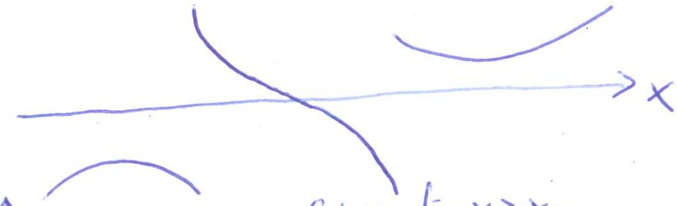
(ii) $E = V,\ k^2 = 0 \quad \longrightarrow \quad \psi''(x) = 0$

Wendepunkte von $\psi(x)$

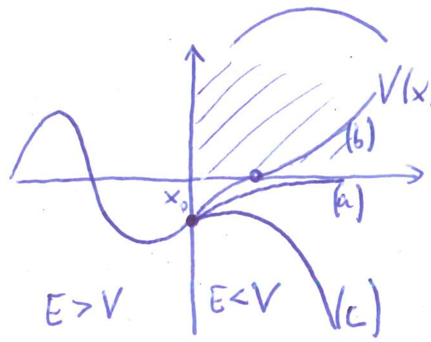
(iii) $E < V,\ k^2 < 0 \quad \longrightarrow \quad \psi''(x) = -k^2(x)\,\psi(x)$

$\psi''(x)$ und $\psi(x)$ haben stets das gleiche Vorzeichen

$\longrightarrow$ $\psi(x)$ ist immer von der x-Achse weggekrümmt



Beispiel: Gebundenes System



$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{für } x > x_0 \\ 0 & \text{für } x < x_0 \end{cases} \qquad E > 0$$

3 Möglichkeiten: (b) + (c) divergieren $\longrightarrow$ $\psi(x) \to \pm\infty$ für $x \to \infty$

keine Wahrscheinlichkeitsinterpretation möglich!

(a) Asymptotisches Abklingen im verbotenen Bereich.

Definiere $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)} = i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V-E)} = i\varkappa$

Exponentialansatz: $\psi(x) = e^{\alpha x} \longrightarrow \alpha^2 = \varkappa^2 \longrightarrow \alpha = \pm\varkappa$

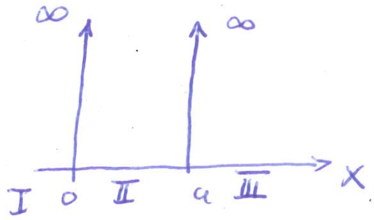
Nur $e^{-\varkappa x}$ ist normierbar!

$\longrightarrow \quad \psi(x) = A e^{-\varkappa x}$ exponentielles Abklingen!

Falls $E < V$ für alle x, so ist $\psi(x) = 0$!

c) Konkrete Beispiele verschiedener Potentiale

(i) ∞ - Potentialtopf



$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{für } x \leq 0 \,\&\, x \geq a \\ 0 & \text{für } 0 < x < a \end{cases}$$

→ Lösungen verschwinden außerhalb des Topfes: $\psi(x) = 0$ in I, III

Im Bereich II gilt für $E > 0$: $\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$

mit $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)}$

Bestimmung der Konstanten aus Anschlußbedingungen:

$$\psi(0) = A e^{0} + B e^{-0} = A + B \overset{!}{=} 0 \quad \rightarrow \quad A = -B$$

$$\psi(a) = A\left(e^{ika} - e^{-ika}\right) = A\, 2i \sin(ka) \overset{!}{=} 0$$

$$\rightarrow ka = n\pi \quad \rightarrow \quad k_n = \frac{\pi n}{a} \qquad n = 1, 2, 3, \dots$$

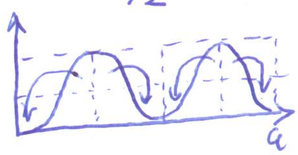
Somit ergeben sich als Energieeigenzustände (Eigenwertgleichung):

$$E_n = \frac{\hbar}{2m} k_n^2 \underbrace{+ V}_{=0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

Der Parameter A erfolgt aus der Normierung: $\int dx\, |\Psi(x,t)|^2 = \int dx\, |\psi(x)|^2$

$$\int_0^a dx\, |\psi(x)|^2 = \int_0^a dx\, A^2 (2i)(-2i) \sin^2(kx) = 4A^2 \underbrace{\int_0^a dx\, \sin^2(kx)}_{= a/2}$$

$$= 4A^2 \frac{a}{2} \overset{!}{=} 1$$



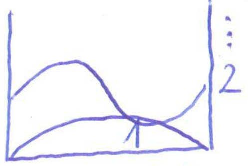
$$\rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2a}}$$

Somit ergeben sich als Energieeigenzustände mit Energieeigenwerten:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right) \quad \text{mit} \quad E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2$$

globale Phase entfernt!

→ Stehende Wellen mit diskreten Energieniveaus!



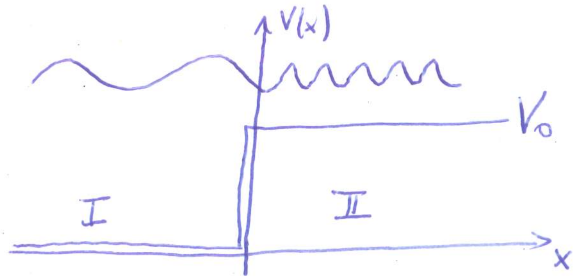
Niedrigste mögliche Energie: $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} > 0$ in Vereinbarkeit mit der Heisenberg'schen Unschärferelation!

Naiv: $x_{max} = a \rightarrow x_{max}\, p_{min} = \frac{\hbar}{2}$

$$E_{min} = \frac{p_{min}^2}{2m} = \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

später: diskrete Energieniveaus im Wasserstoffatom!

(ii) Potentialstufe:



$$V(x) = \begin{cases} +V_0 & \text{für } x \geq 0 \\ 0 & \text{für } x < 0 \end{cases}$$

Fall $E > V_0$:

I $\quad \psi''(x) = -k^2 \psi(x)$ mit $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$

II $\quad \psi''(x) = -q^2 \psi(x)$ mit $q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - V_0)}$

Lösungen: I $\quad \psi_I(x) = e^{ikx} + R e^{-ikx}$ $\quad \leftarrow$ kontinuierlicher, nicht normierbarer Elektronenfluss $\rightarrow$ Streuung

II $\quad \psi_{II}(x) = T e^{iqx}$

Stetigkeitsbedingungen: $\psi_I(0) = \psi_{II}(0)$, $\psi_I'(0) = \psi_{II}'(0)$

$\rightarrow \quad 1 + R = T \quad , \quad ik(1-R) = iqT$

$\rightarrow \quad R = \frac{k-q}{k+q} \quad , \quad T = \frac{2k}{k+q} \qquad (*)$

$\rightarrow$ Teilchenwelle wird reflektiert und transmittiert!

klassisch: keine Reflexion, sondern Bewegung mit verminderter Geschwindigkeit in II!

nun: Reflexion und Transmission mit Teilchenzahlerhaltung

Erinnerung: Wahrscheinlichkeitsstrom, hier Teilchenzahlstrom:

$$j(x, \cancel{t}) = \frac{\hbar}{2im}\left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} - \frac{d\psi^*}{dx}\psi\right)$$

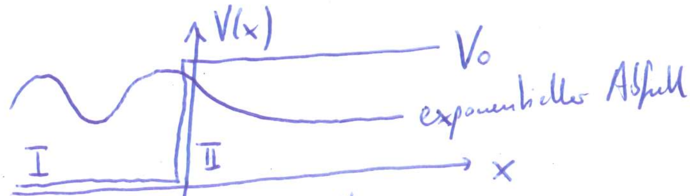
$$\rightarrow \quad j_I(x) = \frac{\hbar}{2im}\Big[\left(e^{-ikx} + R^* e^{ikx}\right) ik \left(e^{ikx} - R e^{-ikx}\right) - (-ik)\left(e^{-ikx} - R^* e^{ikx}\right)\left(e^{ikx} + R e^{-ikx}\right)\Big]$$

$$= \frac{\hbar k}{2im}\left(1 - |R|^2\right) = j_{ein} - j_{refl.}$$

$$j_{II}(x) = \frac{\hbar q}{2m}|T|^2 = j_{trans.}$$ und damit $j_{ein} = j_{refl.} + j_{trans.}$

Aus $(*)$ folgt $k(1 - |R|^2) = q|T|^2$

Fall: $0 < E < V_0$



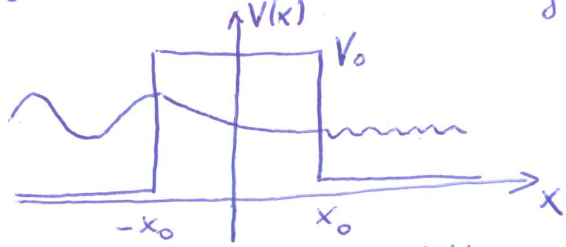
I $\quad \psi_I(x) = e^{ikx} + R e^{-ikx}$

II $\quad \psi_{II}(x) = T e^{-\kappa x}$ $\quad$ mit $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}(V_0 - E)}$

Dann (ohne Rechnung): $\quad R = \frac{k - i\kappa}{k + i\kappa} \quad , \quad T = \frac{2k}{k + i\kappa} \quad \rightarrow \quad |R|^2 = 1$

$\rightarrow$ Teilchenwelle wird vollständig reflektiert, dringt aber in die Potentialbarriere ein!

(iii) Potentialwall : Qualitative Diskussion → Übung !



$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{für } |x| < x_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Erneut: Reflektierte und transmittierte Welle

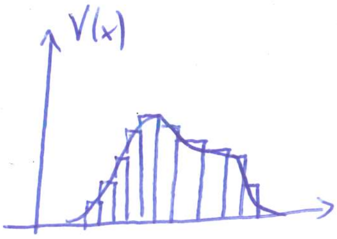
→ Rechnung führt auf den Gamov-Faktor: Transmissionswahrscheinlichkeit

$$T(E) = e^{-4/\hbar \sqrt{2m(V_0-E)}\, x_0}$$

→ Obwohl klassisch die Energie nicht ausreicht den Wall zu überqueren, gibt es quantenmechanisch eine Transmissionswahrscheinlichkeit!

→ Tunneleffekt!

Anwendung auf beliebige Potentialbarrieren:



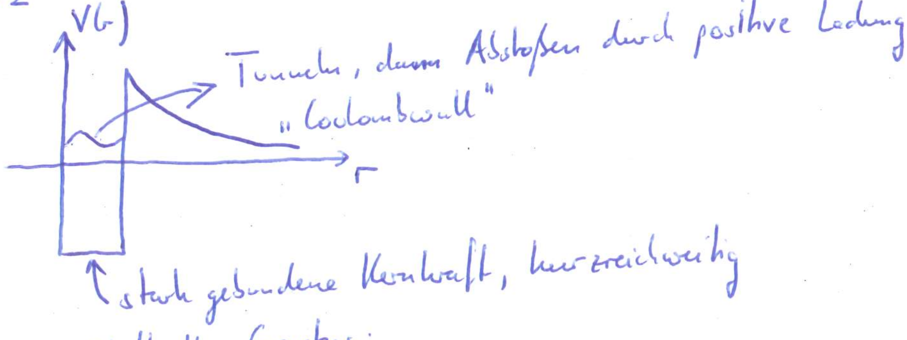
$$\rightarrow T(E) = e^{-2/\hbar \int_0^\infty \sqrt{2m(V(x')-E)}\, dx'}$$

Erklärung des α-Zerfalls von Atomkernen: α-Teilchen = He-Kerne (2p+2n)

Spontaner Zerfall unter Aussendung von α-Teilchen ohne Beeinflussung von außen (Druck, Temperatur)

→ α-Teilchen werden mit niedriger Energie ausgesandt, Halbwertszeiten sehr unterschiedlich!

^{212}Po: $\tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7}\,s$ $\quad$ ^{238}U: $\tau_{1/2} = 4.5 \cdot 10^{9}\,a$



→ Erklärung des Geiger-Nuttall-Gesetzes:

$$\ln \tau_{1/2} = A \frac{Z}{\sqrt{E}} - B Z^{2/3} + \ln t_0$$

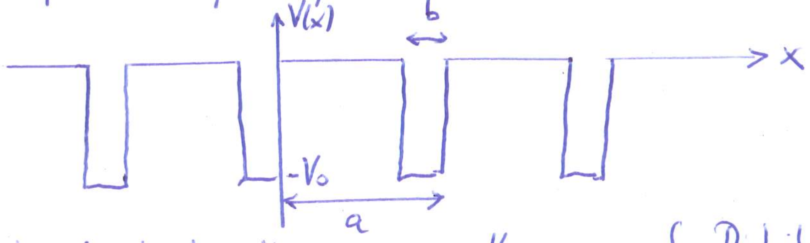
Kernladungszahl Z, kinetische Energie E des α-Teilchens

d) Kronig - Penney - Modell

bisher: einfache eindimensionale Potentialtöpfe wie $\sqcup$ oder $\sqcap$,

z. B. e^- im Atom $\sqcup$ $\rightarrow$ diskrete Energieniveaus

nun: Modell für Festkörper mit periodischem Potential



$V_0 \cdot b =$ konstant, $V_0 \rightarrow \infty$ $\rightarrow$ Kamm von δ-Distributionen

Erwartung: Elektronen können durch Potentialbarrieren tunneln $\rightarrow$ Leitung!

Konstruktion der Lösung für $-V_0 < E < 0$:

* $0 < x < a-b$: $\quad \psi_I(x) = A e^{\alpha x} + A' e^{-\alpha x}$ mit $\alpha^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}$

* $-b < x < 0$: $\quad \psi_{II}(x) = B e^{i\beta x} + B' e^{-i\beta x}$ mit $\beta^2 = \frac{2m(V_0 - |E|)}{\hbar^2}$

Bloch's Theorem: Für periodische Probleme erfüllt die Wellenfunktion gemäß

$$\psi(x) = e^{iKx}\, u(x)$$

mit periodischer Funktion $u(x+a) = u(x)$. Dann $|\psi(x+a)|^2 = |\psi(x)|^2$.

Damit folgt: $\quad \psi_I(x) = A e^{\alpha x} + A' e^{-\alpha x} = e^{iKx} \underbrace{\left(A e^{\alpha x - iKx} + A' e^{-\alpha x - iKx}\right)}_{u_I(x)}$

Genauso $\quad \psi_{II}(x) = u_{II}(x)\, e^{iKx}$ mit $u_{II}(x) = B e^{i(\beta - K)x} + B' e^{-i(\beta + K)x}$

Man fordert:

$$\left.\begin{array}{l} \psi(0^-) = \psi(0^+) \\ \psi'(0^-) = \psi'(0^+) \end{array}\right\} \text{Stetigkeit}$$

$$\left.\begin{array}{l} u(-b) = u(a-b) \\ u'(-b) = u'(a-b) \end{array}\right\} \text{Periodizität}$$

Dies sind 4 Gleichungen für 4 Unbekannte A, A', B, B'.

Lösung (ohne Rechnung): $\quad \cos(Ka) = \cosh(\beta b)\cos(\alpha(a-b)) + \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\sinh(\beta b)\sin(\alpha(a-b))$

Im Limes $V_0 \cdot b =$ konst und $V_0 \rightarrow \infty$ erhält man:

$$\cos(Ka) = \cos(\alpha a) + \frac{m V_0 b a}{\hbar^2}\sin(\alpha a) \qquad (*)$$

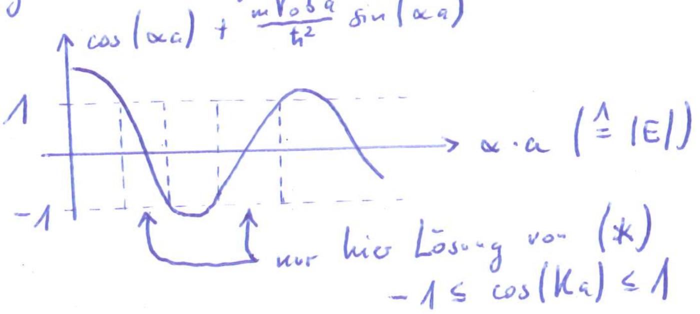
Dies liefert einen Zusammenhang zwischen Energie $\alpha a \hat{=} |E|$ und dem Wellenvektor K.

$\rightarrow$ Dies liefert einen Zusammenhang

$\rightarrow$ Dispersionsrelation!

Zuordnung $E \leftrightarrow K$

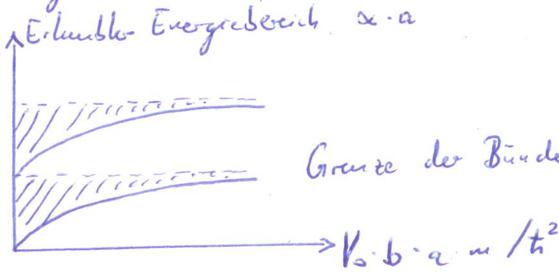
Elektron bewegt sich!



nur hier Lösung von $(*)$

$-1 \leq \cos(Ka) \leq 1$

Somit: Nur Energiebänder sind erlaubt!
$\rightarrow$ dazwischen sogenannte Bandlücken!



Grenze der Bänder wie im ∞-Kasten

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

Bänder bei $T = 0$ halb- oder ganz gefüllt.
$\uparrow$ Leiter $\quad$ $\uparrow$ Isolator

e) Eigenwertgleichungen des Orts- und Impulsoperator

Eigenwertgleichung Impulsoperator:

$$\hat{p}\, \psi(x) = p\, \psi(x)$$

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) = p\, \psi(x)$$

$$\rightarrow \psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}\, e^{ipx/\hbar}$$

im Allg. mit kontinuierlichem Spektrum p, außer bei Einschränkungen des Raumes, siehe Übung.

Eigenwertgleichung Ortsoperator:

$$\hat{x}\, \psi(x) = x' \psi(x)$$

$$x\, \psi(x) = x' \psi(x)$$

$$\rightarrow \psi_{x'}(x) = \delta(x - x')$$

im Allg. mit kontinuierlichem Spektrum x.

f) Entwicklung nach stationären Zuständen:
Entwicklung nach $\hat{H}$ die Zeitentwicklung:
Offenbar haben die Eigenfunktionen $\psi_n(x)$ von $\hat{H}$ die Zeitentwicklung:

$$\Psi_n(x,t) = e^{-iE_n t/\hbar}\, \psi_n(x)$$

Jede Lösung $\Psi(x,t)$ ~~ist dann~~ folgt dann:

$$\Psi(x,t) = \sum c_n\, e^{-iE_n t/\hbar}\, \psi_n(x)$$

mit c_n aus $\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$
$\uparrow$ Projektionen

$\rightarrow$ Entwicklung nach stationären Zuständen