Ziel:

Bewegungsgleichung für die Wellenfunktion
$\psi(\underline{r}, t)$ im Fall, daß Kräfte
anwesend sein können!

Anforderungen

i) Kräftefreien Fall: Lösungen sollen ebene Wellen
oder Linearkombination ~~d~~ davon
sein!

ii) Die Gleichung muß linear in $\psi(\underline{r}, t)$ sein
→ damit das Superpositionsprinzip gilt
(wichtig für die Begründung Wellenpakete)
(" für die Erklärung von Interferenzeffekte

iii) Die Gleichung soll eine (partielle)
Differentialgleichung 1. Ordnung
in der Zeit sein

Dann ist $\psi(\underline{r}, t)$ vollständig festgelegt
durch Anfangswert $\psi(\underline{r}, t=0)$

(vgl. klass. Mechanik z.B. Lagrange-Gl. 2. Art sind Differentialgleichungen 2. Ordnung in der Zeit!

$\Rightarrow$ man muss sowohl den Ort als auch die Geschwindigkeit eines Teilchens bei $t=0$ vorgeben!

Betrachte zunächst freies Teilchen und „probiere"

$$\psi(\underline{r},t)=Ae^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(\underline{r},t)=\frac{\partial}{\partial t}Ae^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}$$

$$=-i\omega Ae^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}=-i\omega\psi(\underline{r},t)$$

$$=-i\hbar\frac{k^2}{2m}\psi(\underline{r},t)$$

Dispersionsrelation

$$\omega=\frac{\hbar k^2}{2m}\quad\text{(freies Teilchen!)}$$

andererseits gilt: Divergenz Gradient

$$\underset{\text{Laplace}}{\Delta}\psi(\underline{r},t)=\nabla\cdot\nabla\psi=\nabla\cdot\nabla Ae^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}$$

$$\Delta\psi(\underline{r},t) = \nabla\cdot\left(i\underline{k}\,A\,e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}\right)$$

$$= i^2\underline{k}^2 A\,e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}$$

$$= -k^2 A\,e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}$$

$$= -k^2\,\psi(\underline{r},t)$$

Vergleiche das mit der (1.) Zeitableitung

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi(\underline{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\underline{r},t)}$$

Zeitabhängige Schrödingergleichung (SG) für ein <u>freies</u> Teilchen (in der sogenannten „Ortsdarstellung")

Bemerkung:

Dieselbe SG gilt auch für ein Wellenpaket (Linearkombination ebener Wellen)

$$\psi(\underline{r},t) = \int d\underline{k}\; e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}\, f(\underline{k})$$

mit $\omega = \underline{\hbar k^2}$

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\underline{r},t)}{\partial t} = \int d\underline{k} \left(\underbrace{-i^2}_{+1} \hbar \, \omega f(\underline{k}) e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)} \right.$$

$2m$

$$= \int d\underline{k} \, \frac{\hbar^2 k^2}{2m} f(\underline{k}) \, e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)}$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\underline{k} \, \Delta e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)} f(\underline{k})$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \int d\underline{k} \, e^{i(\underline{k}\cdot\underline{r}-\omega t)} f(\underline{k})$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\underline{r},t)$$

Umformulierung der kräftefreien SG

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\underline{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\underline{r},t)$$

vektorieller Operator

Gradient

definiere $\hat{p} := \frac{\hbar}{i} \nabla$ „Impulsoperator" in der Ortsdarstellung

(Notation $\hat{A}$ ist ein Operator!)

$$\hat{p} \, \psi(\underline{r},t) = \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\underline{r},t)$$

$$\hat{p}^2 \psi(\underline{r},t) = \frac{\hbar}{i}\nabla\cdot\left(\frac{\hbar}{i}\nabla \psi(\underline{r},t)\right)$$

$$= -\hbar^2 \Delta \psi(\underline{r},t) \qquad !$$

Folgerung: $$\frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(\underline{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi(\underline{r},t)$$

Einsetzen in die Kräftefreien SG:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi(\underline{r},t)}{\partial t} = \frac{\hat{p}^2}{2m}\psi(\underline{r},t)}$$

Der Ausdruck $\frac{\hat{p}^2}{2m}$ erinnert

schon an die klass. Mechanik.

Dort $$\underbrace{E = \frac{p^2}{2m}}_{\text{Energie des freien Teilchens}} = T = H_{kin}$$

kinetische Energie

kinetische Anteil der Hamiltonfunktion

Identifiziere:

$$\frac{\hat{p}^2}{2m} = \hat{H}_{kin}$$

„Hamilton-Operator" eines freien Teilchens

– analog zur kinetischen Energie in der Mechanik!

also: $$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi(\underline{r},t)}{\partial t} = \hat{H}_{kin} \psi(\underline{r},t)}$$

SG für freies Teilchen

Bemerkung: $$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}_{kin} \psi$$

SG für ein freies Teilchen in darstellungsunabhängiger Form!

Konkret:

Ortsdarstellung:

$$\hat{H}_{kin} \psi(\underline{r},t) = \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(\underline{r},t) \underset{\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\nabla}{=} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$$

Was passiert in Anwesenheit von Kräften?

z.B. H-Atom: e^- (Elektron) ist gebunden an den positiv geladenen Atomkern

$\Rightarrow$ Coulombpotential $V(\underline{r}) \sim -\frac{1}{r}$

$\uparrow$ Abstand zw. e^- und Proton

definiere den „vollen" Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_{kin} + \underbrace{V(\hat{\underline{r}})}_{\text{potentieller Anteil}}$$

$\longleftarrow$ analog zur klass. Hamilton-Mechanik: $H = T + V$

$\hat{\underline{r}}$: „Orts-Operator"

Wirkung in der Ortsdarstellung $\hat{\underline{r}}\, \psi(\underline{r},t) = \underline{r}\, \psi(\underline{r},t)$ (d.h. angewandt auf ortsabhängige Wellenfunktion)

$$V(\hat{\underline{r}})\,\psi(\underline{r},t) = V(\underline{r})\,\psi(\underline{r},t)$$

<u>Vollständige Schrödingergleichung</u>

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \psi(\underline{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\, \psi(\underline{r},t)}$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m} + V(\hat{\underline{r}}) \xrightarrow[\text{Ortsdarstellung}]{} -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\underline{r})$$

Bemerkungen

i) Diese SG ist, wie anfangs gefordert, 1. Ordnung in der Zeit und linear in ψ !

ii) Erweiterung auf einige nicht-konservative Fälle (z.B. elektromagnet. Felder) möglich

— ähnlich wie in der klass. Mechanik Hamiltonfunktion eines Teilchens im elektromagnet. Feld

iii) SG ist als Postulat zu sehen (ähnlich wie die Newton'sche Axiome)

— hat sich im Vergleich mit Experimenten bewährt

II.3. Kontinuitätsgleichung

Erinnerung:

$|\psi(\underline{r},t)|^2 \mathrel{\hat{=}}$ Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, daß sich ein Teilchen zur Zeit bei $\underline{r}$ aufhält

(es gilt: $\int d\underline{r}\, |\psi(\underline{r},t)|^2 = 1$

Wie ändert sich die (Aufenthalts-) Wahrscheinlichkeits-dichte mit der Zeit?

Vorbemerkung: Analogie zu anderen Gebieten in der Physik!

z.B. – Elektrodynamik:

$$\text{Ladungsdichte} = \frac{\text{Ladung}}{\text{Volumenelement}}$$

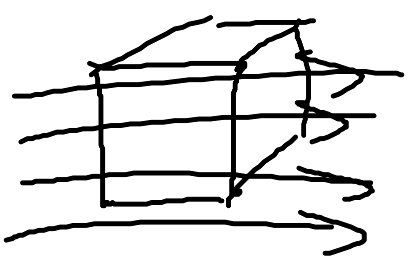
– Strömungsphysik:

$$\text{Massendichte} \mathrel{\hat{=}} \frac{\text{Masse}}{\text{Volumenelement}}$$

dort hat man:

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \underbrace{\rho}_{\text{Dichte}}(\underline{r},t) = -\overset{\text{Divergenz}}{\nabla} \underbrace{\underline{j}}_{\text{Stromdichte}}(\underline{r},t)}$$

Interpretation:
Ändert sich die Dichte (z.B. der Ladung, Masse) in einem Volumenelement, so impliziert das einen Fluß durch die Oberfläche dieses Volumens!



Man nennt die Gleichung „Kontinuitätsgleichung"
$$\left(\frac{\partial}{\partial t}\rho(\underline{r},t) = -\nabla \underline{j}(\underline{r},t)\right)$$

— reflektiert die „Erhaltung" einer Größe (z. B. Ladungserhaltung, Massenerhaltung)

NB:
$\langle \underline{r} \rangle = \int d\underline{r}\, |\psi(\underline{r},t)|^2 \underline{r}$ bzw.: $\int d\underline{r}\, |\psi(\underline{r},t)|^2 = 1$

Suche nun nach der Kontinuitätsgleichung für die Dichte der Aufenthaltswahrsch.

— Was ist also der „Strom" hier?

berechne dazu:
$$\frac{\partial}{\partial t}|\psi(\underline{r},t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t}(\psi\psi^*) = \frac{\partial\psi}{\partial t}\psi^* + \psi\frac{\partial}{\partial t}\psi^*$$

benutze die SG: $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$

$$\Rightarrow -i\hbar\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = \hat{H}\psi^* \quad !$$

Dabei haben wir benutzt, daß $\hat{H}$ reell ist

gehe in die Ortsdarstellung:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V(\underline{r}) \psi$$

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi^* + V \psi^*$$

Einsetzen

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(\underline{r},t)|^2 = \left(-\frac{\hbar}{2im} \Delta \psi + \frac{V}{i\hbar} \psi\right) \cdot \psi^*$$

$$+ \psi \left(\frac{\hbar}{2mi} \Delta \psi^* - \frac{V}{i\hbar} \psi^*\right)$$

$$= -\frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*\right)$$

$$\cancel{+\frac{V}{i\hbar} \psi \psi^*} \cancel{-\frac{V}{i\hbar} \psi \psi^*}$$

$$= -\frac{\hbar}{2mi} \left(\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*\right)$$

Erinnerung an die klass. Form der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\underline{r},t) = -\nabla \cdot j(\underline{r},t)$$

$$\downarrow$$

$$|\psi(\underline{r},t)|^2$$

schreibe die rechte Seite unserer Gleichung so um, dass Divergenz da steht

benutze:

$$\nabla \cdot (\psi^* \nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = \cancel{\nabla\psi^* \nabla\psi} + \psi^* \Delta\psi$$

$$- \cancel{\nabla\psi\nabla\psi^*} - \psi\Delta\psi^*$$

$$= \psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*$$

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(\underline{r},t)|^2 = -\nabla j(\underline{r},t)$$

$$\text{mit } j(\underline{r},t) = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla\psi - \psi\nabla\psi^*)$$

j ist hier der Strom in der Quantenmechanik