

Zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

Dr. J. George

15.02.2023

1 Herleitung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

Die Schrödinger-Gleichung lässt sich nicht direkt aus der Mechanik herleiten. Es werden zusätzliche Annahmen benötigt. Schrödinger verwendete eine Analogie zum Übergang von geometrischer Optik (Strahlenoptik) zur Wellenoptik, um den Übergang von Mechanik zu Wellenmechanik herzuleiten. Ähnlich wie beim Licht erfolgt die Ausbreitung von freifliegenden Teilchen via geradliniger Trajektorien (Strahlen) oder wellenartig. Die wellenartige Ausbreitung ist zum Beispiel beim Doppelspaltexperiment beobachtbar. Schrödinger suchte deshalb nach einer Wellengleichung für die Mechanik. [1]

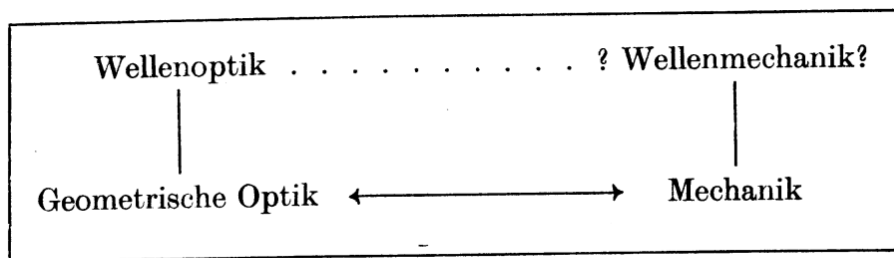


Abbildung 1: Zusammenfassung der Analogie zwischen Optik und Mechanik. Das Bild wurde von [2] übernommen und angepasst.

Schrödinger verallgemeinerte hierzu die klassische Hamilton-Jacobi-Gleichung, welche die Bewegung eines mechanischen Systems beschreibt [3]:

- Für die Herleitung starten wir von der klassischen Hamilton-Jacobi-Gleichung mit der Wirkungsfunktion S und der Hamilton-Funktion H , die von den kanonischen Koordinaten \mathbf{q} , \mathbf{p} und der Zeit t abhängt:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = 0.$$

- Im nächsten Schritt wird mit Hilfe des Planck'schen Wirkungsquantum eine dimensionslose Wellenfunktion eingeführt. Das Planck'sche Wirkungsquantum ist eine erst seit dem Beginn der Quantenmechanik bekannte Größe und kann nicht aus der Mechanik abgeleitet werden:

$$\psi = e^{(i/\hbar)S}, \text{ oder}$$

$$S = \frac{\hbar}{i} \log \psi.$$

- Nun wird die Ableitung von S nach der Zeit t gebildet:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\hbar}{i} \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t}.$$

- Durch das Einsetzen der Ableitung von S in die Hamilton-Jacobi-Gleichung und die Multiplikation mit Ψ wird die folgende Gleichung erhalten:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \psi, \text{ bzw. } i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \psi.$$

- Die Hamiltonfunktion wird im nächsten Schritt durch den Hamilton-Operator ersetzt. Ein Operator beschreibt eine Rechenvorschrift. Dann erhalten wir die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (siehe Gleichung 1).

2 Zeitabhängigkeit quantenmechanischer Zustände

Der quantenmechanische Zustand eines Teilchens wird durch die komplexe Wellenfunktionen $\Psi(\mathbf{r}, t)$ mit dem Ortsvektor $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$ und der Zeit $t \in \mathbb{R}$ beschrieben.

Die zeitliche Veränderung dieser Zustände wird für ein Teilchen in einem konservativen Kraftfeld, in dem das Teilchen die potentielle Energie $V(\mathbf{r}, t)$ hat, durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t)}. \quad (1)$$

\hat{H} : Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator \hat{H} wird mit Hilfe des Korrespondenzprinzips aus der Hamiltonfunktion H hergeleitet.

Beispielsweise gilt für ein Teilchen im Potential $V(\mathbf{r})$:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

mit \hat{T} als Operator für die kinetische Energie und \hat{V} als Operator für die potentielle Energie.

Im nächsten Schritt drücken wir den Operator für die kinetische Energie mit Hilfe des Impulsoperators aus:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V}.$$

Nun kommt das Korrespondenzprinzip zwischen klassischer Mechanik und Quantenmechanik zum Einsatz und wir ersetzen Ortsoperator \mathbf{r} und den Impulsoperator \mathbf{p} :

$$\boxed{\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \hat{V} \underset{\hat{\mathbf{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla, \hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}}{=} -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V} \quad (2)$$

V ist hierbei das Potential bzw. die potentielle Energie und es wird der Laplace-Operator

$\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}$ verwendet. Wichtig zu erinnern ist auch: $\Delta = \nabla^2$.

Wir setzen nun Gleichung 2 in Gleichung 1 ein:

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

An Gleichung 3 ist zu erkennen, dass die Schrödinger-Gleichung eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung ist.

Die Linearität führt dazu, dass das Superpositionsprinzip gilt: Wenn Ψ_1 und Ψ_2 Lösungen der Schrödinger-Gleichung sind, so ist auch die Linearkombination $\alpha \Psi_1 + \beta \Psi_2$ mit $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ eine Lösung.

Bisher wurde die Schrödinger-Gleichung in der so-genannten Ortsdarstellung verwendet (d.h. die Wellenfunktion ist eine Funktion des Ortes). Im weiteren Verlauf der Vorlesung werden wir auch die Impulsdarstellung kennenlernen.

3 Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Wellenfunktion

Nach der Born'schen Regel (nach Max Born) und im Rahmen der sogenannten Kopenhagener Interpretation der Quantenmechanik kann nur $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ physikalisch interpretiert werden. Die Quantenmechanik muss zudem statistisch gedeutet werden. $\Psi(\mathbf{r}, t)$ selbst hat keine physikalische Interpretation.

$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen zur Zeit t am Ort \mathbf{r} zu finden.

Im eindimensionalen Fall ergibt sich also, die Wahrscheinlichkeit $P(t)$ ein Teilchen an einem Ort von a bis b zu finden als:

$$P(t) = \int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx.$$

Wird die gleiche Messung mehrfach wiederholt und ist $\Psi(\mathbf{r}, t)$ gleichzeitig zeitunabhängig, kann $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ als relative Häufigkeitsverteilung betrachtet werden. Das ist im folgenden Bild dargestellt:

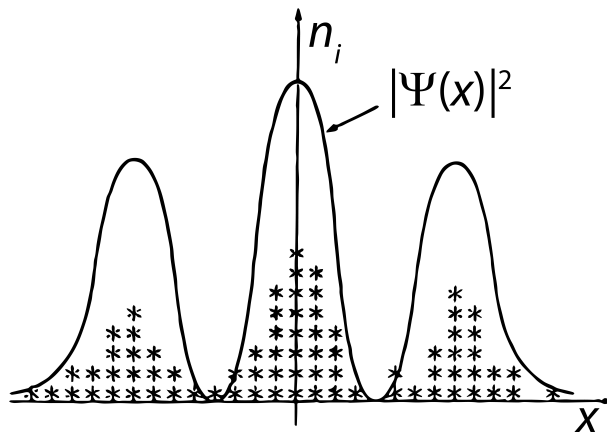


Abbildung 2: Das Bild wurde der Referenz [4] entnommen. Hier wurde ein Experiment mit einem Teilchen mehrfach wiederholt. Am Detektor wird immer nur ein Teilchen an einem bestimmten Ort registriert (Sternchen) und erst durch die mehrfache Wiederholung nähert sich die relative Häufigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte und damit dem wellenartigen Verhalten an.

Daraus folgt auch die Normalisierungsbedingung der Wellenfunktion:

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = 1$$

Es folgt weiterhin, dass jede Funktion $\Psi(\mathbf{r}, t)$ quadratintegrabel bezüglich \mathbf{r} sein muss. $\Psi(\mathbf{r}, t) = 0$ oder $\Psi(\mathbf{r}, t)$ mit $\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r = \infty$ (nicht quadratintegrabel) können den physikalischen Zustand eines Teilchens nicht beschreiben, obwohl sie die Schrödingergleichung erfüllen würden. $\Psi(\mathbf{r}, t)$ mit $\int_{\mathbb{R}^3} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r < \infty$ sind mit einer komplexen Konstante A normierbar. Aus der Linearität der Schrödingergleichung folgt, dass $A\Psi(\mathbf{r}, t)$ eine Lösung der Schrödingergleichung ist, falls $\Psi(\mathbf{r}, t)$ eine solche ist. Solche Wellenfunktionen sind also auch zulässig.

4 Erhaltung der Wahrscheinlichkeit

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Wahrscheinlichkeit eine Erhaltungsgröße ist, d.h. die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im gesamten Raum (\mathbb{R}^3) zu finden, zeitunabhängig ist. Dies ist die Voraussetzung für die zuvor gezeigte Normierungsbedingung. Dazu werden wir auch eine Wahrscheinlichkeitsstromdichte \mathbf{j} einführen und eine Kontinuitätsgleichung definieren, die der Kontinuitätsgleichung mit Ladungsdichte und Stromdichte aus der Elektrodynamik sehr ähnlich ist.

Im ersten Schritt leiten wir die Wahrscheinlichkeitsdichte nach der Zeit ab:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial |\Psi|^2}{\partial t} \\ &= \frac{\partial (\Psi^* \Psi)}{\partial t}\end{aligned}$$

Wir wenden die Produktregel an:

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

Dann setzen wir die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für $\frac{\partial \Psi}{\partial t}$ ein:

$$\begin{aligned}i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi &\Leftrightarrow \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\hat{H}}{i\hbar} \Psi \\ &= \Psi^* \frac{\hat{H}}{i\hbar} \Psi + \left(\frac{\hat{H}}{i\hbar} \Psi \right)^* \Psi \\ &= \Psi^* \frac{\hat{H} \Psi}{i\hbar} - \frac{(\hat{H} \Psi)^*}{i\hbar} \Psi\end{aligned}$$

Durch das Einsetzen des Hamiltonoperators $\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V$ wird folgendes erhalten:

$$= \Psi^* \frac{\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V \right) \Psi}{i\hbar} - \frac{\left(\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V \right) \Psi \right)^*}{i\hbar} \Psi$$

Da das Potential reellwertig ist, kann vereinfacht werden:

$$\begin{aligned}&= \Psi^* \frac{\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V \right) \Psi}{i\hbar} - \frac{\left(\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V \right) \Psi^* \right)}{i\hbar} \Psi \\ &= \Psi^* \frac{\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \Psi}{i\hbar} - \frac{\left(\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \Psi^* \right)}{i\hbar} \Psi + \frac{\Psi^* V \Psi}{i\hbar} - \frac{V \Psi^* \Psi}{i\hbar}\end{aligned}$$

Die Vereinfachung führt zu:

$$= \Psi^* \frac{\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}\right) \Psi}{i\hbar} - \frac{\left(\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}\right) \Psi^*\right)}{i\hbar} \Psi$$

Es kann weiter vereinfacht werden mit $-1 = i^2$:

$$= \Psi^* \left(\frac{i\hbar \nabla^2}{2m}\right) \Psi - \left(\frac{i\hbar \nabla^2}{2m}\right) \Psi^* \Psi$$

Umformen führt dann zu:

$$= \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \nabla^2 \Psi^* \Psi)$$

Wir erinnern uns nun an die Elektrodynamik und die Ähnlichkeit zur Kontinuitätsgleichung $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}$ mit ρ als Ladungsdichte, \mathbf{j} als Stromdichte. Wir vereinfachen die Gleichung nun so, dass wir eine Wahrscheinlichkeitsstromdichte \mathbf{j} in Analogie zur Stromdichte definieren können.

Dazu addieren wir folgenden Ausdruck, der gleich 0 ist: $\frac{i\hbar}{2m} (\nabla \Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi \nabla \Psi^*)$

$$= \frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \nabla^2 \Psi^* \Psi + \nabla \Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi \nabla \Psi^*)$$

Dann wenden wir die Produktregel rückwärts an. Der folgende Ausdruck hier verdeutlicht, die im nächsten Schritt vorgenommene Ersetzung:

$$\nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \Psi) = \nabla \Psi^* \nabla \Psi + \Psi^* \nabla^2 \Psi - \nabla \Psi \nabla \Psi^* - \nabla^2 \Psi^* \Psi$$

$$= \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \Psi)$$

Durch Vergleich mit der Kontinuitätsgleichung aus der Elektrodynamik können wir nun \mathbf{j}

folgendermaßen definieren: $\boxed{\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m} (\Psi^* \nabla \Psi - \nabla \Psi^* \Psi)}$.

Dann ergibt sich folgender Ausdruck.

$$= -\nabla \mathbf{j}$$

Hiermit wurde eine Kontinuitätsgleichung erhalten.

- Wir haben also folgenden Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsstromdichte erhalten:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}$$

mit

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\nabla \Psi^* \Psi - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (4)$$

Ausgehend von der Kontinuitätsgleichung kann nun die Erhaltung der Wahrscheinlichkeit gezeigt werden.

- Mittels Integration wird hier gezeigt, dass die Ableitung der Wahrscheinlichkeit $P(t)$ nach der Zeit Null ist ($\frac{\partial P(t)}{\partial t} = 0$, d.h. die Wahrscheinlichkeit erhalten bleibt):

$$\frac{\partial P(t)}{\partial t} = \int_V d^3r \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \int_V d^3r \nabla \cdot \mathbf{j} \stackrel{\text{Gauß'scher Satz}}{=} - \oint_{S(V)} \mathbf{j} d\mathbf{f}.$$

Mit Hilfe des Gauß'schen Satzes wird das Volumenintegral über die Divergenz in ein Oberflächenintegral umgewandelt. \mathbf{f} ist hier die Flächennormale und $S(V)$ die Oberfläche, die V umschließt.

$$\int_V d^3r \nabla \cdot \mathbf{j} = \oint_{S(V)} \mathbf{j} d\mathbf{f}$$

Im letzten Schritt wird angenommen, dass Ψ im Unendlichen hinreichend schnell verschwindet und damit auch $\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\nabla \Psi^* \Psi - \Psi^* \nabla \Psi)$ verschwindet.

$$\frac{\partial P(t)}{\partial t} = \int_V d^3r \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \int_V d^3r \nabla \cdot \mathbf{j} \stackrel{\text{Gauß'scher Satz}}{=} - \oint_{S(V)} \mathbf{j} d\mathbf{f} = 0.$$

5 Zerfließen eines Gauß'schen Wellenpaketes

Ein eindimensionales Gauß'sches Wellenpaket mit der Wellenfunktion $\Psi(x, t)$ zerfließt mit der Zeit. In einem Jupyter-Notebook, das über einen weiter unten gezeigten QR-Code erreichbar ist, nutzen wir die Finite-Differenzen-Methode, um dieses Verhalten numerisch zu berechnen. Diese Methode kann allgemein für die Lösung von Differentialgleichungen verwendet werden. Um das Notebook interaktiv zu nutzen, muss es mittels *Kernel* und *Restart Kernel and Rerun All Cells* neugestartet werden.



Abbildung 3: https://mybinder.org/v2/gh/JaGeo/Gaussian_Wave_Packet/main?labpath=Gaussian_wave_paket_td_SGL.ipynb

Hier wird nun die Idee hinter der Finite Differenzen-Methode im Rahmen der expliziten Euler-Methode beschrieben. $\Psi(t_{n+1})$ und $\Psi(t_n)$ sind Wellenfunktionen zu den Zeiten t_{n+1} und t_n mit einem Abstand von $\Delta t = t_{n+1} - t_n$. Bei der numerischen Lösung nähern wir die Ableitung mit Hilfe eines Differenzenquotienten an:

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} \approx i \frac{\Psi(t_{n+1}) - \Psi(t_n)}{\Delta t} = \hat{H} \Psi^{(n)}$$

Durch Umformen erhalten wir dann:

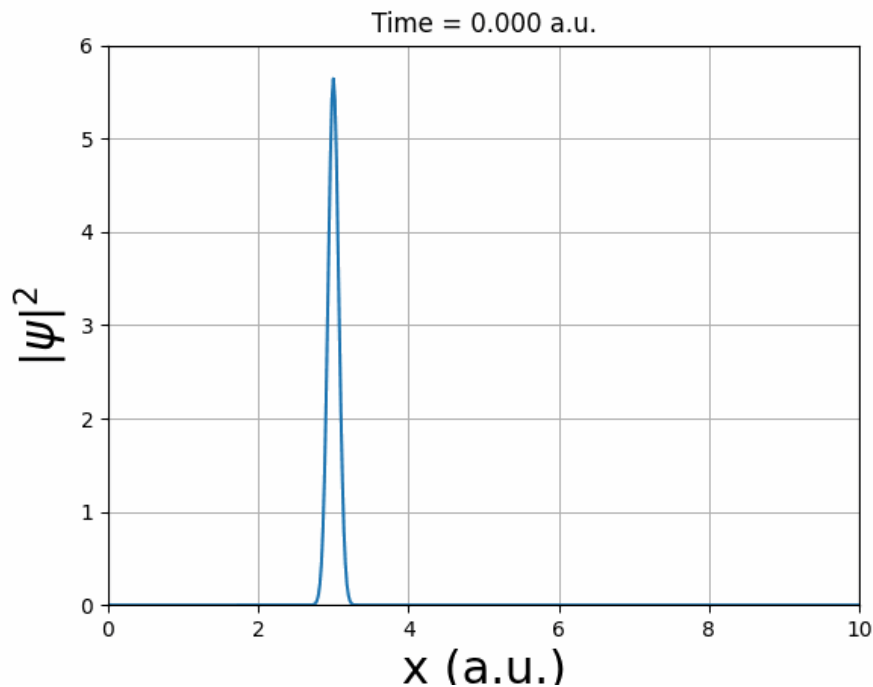
$$\Psi(t_{n+1}) = \Psi(t_n) - i \Delta t \hat{H} \Psi(t_n)$$

Ausgehend von einer Anfangsbedingung $\Psi(t_0)$ zum Zeitpunkt t_0 können die Werte für $\Psi(t_n)$ ermittelt werden. Die explizite Euler-Methode ist allerdings numerisch instabil und liefert ungenaue Ergebnisse. Sie ist hier nur dargestellt, um den grundsätzlichen Lösungsweg anzudeuten. Für die Lösung im Jupyter-Notebook wird das numerisch stabile Runge-Kutta-Verfahren verwendet, das die Ableitung genauer annähert als der obige Differenzenquotient im Rahmen der expliziten Euler-Methode. Auch für dieses Verfahren wird eine Anfangsbedingung benötigt.

Als Anfangsbedingung (für t_0) wird ein Gauß'sches Wellenpaket genutzt:

$$\Psi = A e^{\frac{-(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} e^{ik_0 x}$$

$$A = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}}$$



6 Zusammenfassung

- Die Schrödinger-Gleichung ist eine Fundamentalgleichung und lässt sich nicht aus der Mechanik herleiten.
- Die Wellenfunktion beschreibt den quantenmechanischen Zustand eines Teilchens (z.B. Elektron).
- $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ ist die Wahrscheinlichkeitsdichte, das Teilchen zur Zeit t am Ort \mathbf{r} zu finden.
- Die Wellenfunktion muss eine normierbare quadratintegrale Funktion sein und es gilt eine Normierungsbedingung.
- Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im gesamten Raum zu finden, bleibt über die Zeit erhalten.
- Mit Hilfe von Korrespondenzregeln können klassische Hamiltonfunktionen in quantenmechanische Hamiltonoperatoren überführt werden

7 Literaturempfehlungen

- S. Gasiorowicz, Quantenphysik, Oldenbourg, 2005.
- W. Nolting, Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik-Grundlagen, Springer-Verlag, 2008.
- T. Fließbach, Quantenmechanik: Lehrbuch Zur Theoretischen Physik III, Springer-Verlag, 2018.

- S. Brandt, H. D. Dahmen, Quantenmechanik in Bildern, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.

Literatur

- [1] N. Straumann, *arXiv* **2001**, <http://arxiv.org/abs/quant-ph/0110097>.
- [2] A. Uhlmann, *Sitzungsberichte der sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig* **1989**.
- [3] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**.
- [4] T. Fließbach, *Quantenmechanik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*, Springer-Verlag, **2018**.