

Differentialgleichungen in der Quantenmechanik

-1-

Nachdem wir nun schon einige Verfahren zur numerischen Lösung von gewöhnlichen oder partiellen Differentialgleichungen kennengelernt haben, wollen wir uns heute noch einmal mit diesem Themenkomplex beschäftigen und dabei speziell die Anwendung auf quantenmechanische Probleme betrachten.

Unser Ausgangspunkt heute sei also die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}, t) \right] \bar{\psi}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}(\vec{r}, t)$$

wobei $\bar{\psi}(\vec{r}, t)$ die gesuchte Wellenfunktion sei, und der Laplace-Operator wie gewöhnlich als $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ definiert sei.

Diese partielle Differentialgleichung beschreibt damit vollständig das quantenmechanische Ein-Teilchen-Problem, etwa ein Teilchen im Potentialtopf, der harmonische Oszillator oder das Wasserstoff-Atom.

Quantenmechanische Vielteilchenprobleme sind erheblich komplexer und wurden Stoff der Master-Vorlesung "Computational Many-Body Physics" sein.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung

Wir wenden uns zunächst auf das zeitunabhängige Problem konzentrieren, für welches gilt:

$$V(\vec{r}, t) = V(\vec{r}).$$

In diesem Fall können wir einen Produktausatz für die Wellenfunktion machen

$$\bar{\psi}(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \chi(t)$$

Eingesetzt in die SGL ergibt dieser Produktansatz:

-2-

$$(I) \quad \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right]}_{= \mathcal{H}} \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

oder einfacher: $\mathcal{H} \psi = E \psi$

$$(II) \quad i\hbar \chi'(t) = E \chi(t)$$

→ Lösung $\chi(t) = e^{-iEt/\hbar}$ mit $E = \hbar\omega$ bzw. $\omega = \frac{E}{\hbar}$

Das "harte" Problem ist also die Lösung von (I) und die Bestimmung der erlaubten Energien E , den Eigenwerten des Hamiltonians $\mathcal{H}$, für welche ψ im Unendlichen verschwindet.

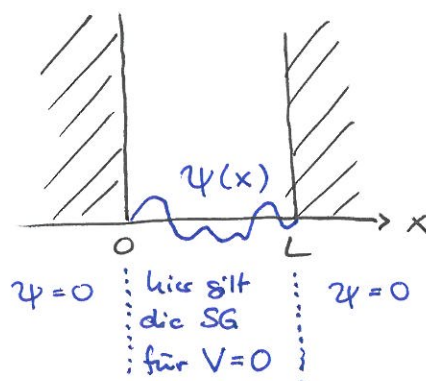
Im allgemeinen Fall haben wir dabei eine partielle DGL für $\psi(\vec{r})$ zu lösen. Es gibt aber eine ganze Reihe von Spezialfällen, wo sich dieses Problem zurückführen lässt auf eine gewöhnliche DGL.

Betrachten wir dazu beispielhaft den ein-dimensionalen Fall:

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

Bekannt ist uns diese Situation vom sogenannten Potentialtopf

d.h.
$$V(x) = \begin{cases} 0 & : 0 < x < L \\ \infty & : \text{sonst} \end{cases}$$



Der Numerov - Algorithmus

Im folgenden werden wir einen Algorithmus kennenlernen, mit dessen Hilfe wir die ein-dimensionale Schrödingergleichung (SGL) für beliebige (zeitunabhängige) Potentiale numerisch exakt lösen können.

Die Idee dabei ist folgende: Für eine gegebene Energie E integrieren wir die SGL entlang der Raumkoordinate x mit einem effizienten Verfahren, dem Numerov - Algorithmus, welches exakt 5. Ordnung ist (und somit deutlich besser als die Euler-Methode oder das standard Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung). Für das Beispiel des Potentialtopfes können wir dieses Verfahren anwenden, um etwa vom linken zum rechten Rand des Topfes zu integrieren, und zu untersuchen, ob wir für die gegebene Energie die Randbedingung am rechten Rand erfüllen. Dies wird im allgemeinen nicht der Fall sein, so daß wir den Numerov-Algorithmus mit einem Verfahren zur Variation der Energie kombinieren müssen. Eine Möglichkeit ist die sogenannte "Shooting Methode", auf welche wir später noch einmal zurückkommen werden. Wenden wir uns zunächst der Integration via des Numerov-Algorithmus zu.

Numerov - Integration

Startpunkt ist hierbei die ^{stationäre} Schrödingergleichung

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + k^2(x) \psi(x) = 0$$

wobei:

$$k^2(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \quad \text{sei.}$$



Beachte, daß in dieser DGL keine ersten Ableitungen auftauchen, was wir uns im folgenden zu Nutze machen.

Drücken wir dazu zuerst einen räumlichen Diskretisierungsschritt h^{-4} -
durch eine Taylor-Entwicklung aus:

$$\psi(x+h) = \psi(x) + h\psi'(x) + \frac{h^2}{2}\psi''(x) + \frac{h^3}{6}\overset{\text{3. Ableitung}}{\psi^{(3)}(x)} + \frac{h^4}{24}\psi^{(4)}(x) + \dots$$

und entsprechend

$$\psi(x-h) = \psi(x) - h\psi'(x) + \frac{h^2}{2}\psi''(x) - \frac{h^3}{6}\psi^{(3)}(x) + \frac{h^4}{24}\psi^{(4)}(x) - \dots$$

Bilden wir die Summe dieser beiden Terme fallen alle ungeraden Ordnungen
hinaus

$$\underbrace{\psi(x+h)}_{\psi_{n+1}} + \underbrace{\psi(x-h)}_{\psi_{n-1}} = \underbrace{2\psi(x)}_{\psi_n} + h^2\psi''(x) + \frac{h^4}{12}\psi^{(4)}(x) + O(h^6) \quad (*)$$

Gehen wir nun wieder zu einer Notation über, welche die einzelnen
Diskretisierungsschritte bezeichnet als

$$x = x_n = x_0 + nh \quad \psi_n \equiv \psi(x_n) \quad k_n \equiv k(x_n)$$

Mit Hilfe der SGL können wir die zweite Ableitung $\psi_n'' = \psi''(x_n)$
leben als

$$\psi_n'' = -k_n^2 \psi_n$$

und die 4. Ableitung $\psi_n^{(4)} = \psi^{(4)}(x_n)$ als

$$\psi_n^{(4)} = \frac{\psi_{n+1}'' + \psi_{n-1}'' - 2\psi_n''}{h^2} = \frac{-k_{n+1}^2 \psi_{n+1} - k_{n-1}^2 \psi_{n-1} + 2k_n^2 \psi_n}{h^2}$$

Eingesetzt in (*) ergibt sich

$$\psi_{n+1} + \psi_{n-1} = 2\psi_n - h^2 k_n^2 \psi_n + \frac{h^2}{12} \left[-k_{n+1}^2 \psi_{n+1} - k_{n-1}^2 \psi_{n-1} + 2k_n^2 \psi_n \right]$$

Aufgelöst nach ψ_{n+1} erhalten wir

-5-

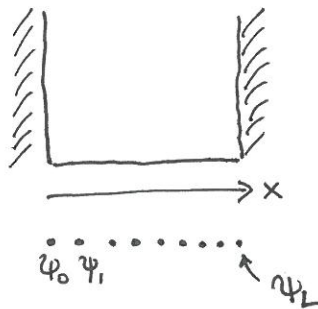
$$\psi_{n+1} = \frac{2\left(1 - \frac{5}{12} h^2 k_n^2\right) \psi_n - \left(1 + \frac{1}{12} h^2 k_{n-1}^2\right) \psi_{n-1}}{1 + \frac{h^2}{12} k_{n+1}^2} + O(h^6)$$

Um den Numerov-Algorithmus zu starten benötigen wir also zwei Startwerte, etwa ψ_0 und ψ_1 . Für das Beispiel des Potentialtopfes können wir etwa wählen:

$$\psi_0 = 0 \quad (\text{Randbedingung})$$

$$\psi_1 = 1$$

← "beliebiger" endlicher Wert
nach Integration muß ψ normiert werden



Shooting-Methode

Wir suchen nun jene Energien E, für welche die Wellenfunktion nach Integration mit dem Numerov-Algorithmus die zweite Randbedingung $\psi_L = 0$ erfüllt.

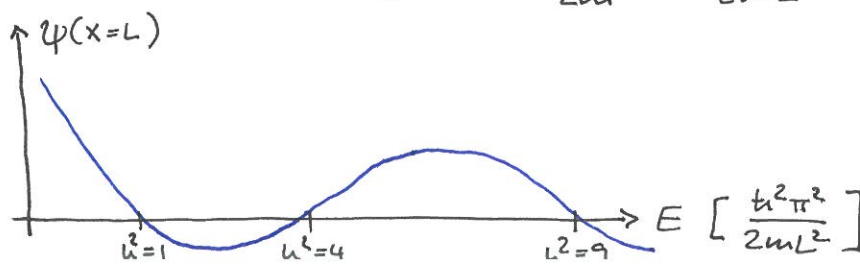
$$\rightarrow V(x) = 0 \text{ für } 0 < x < L$$

Für den flachen Potentialtopf kennen wir die analytische Lösung für diese Energien, was wir zu Illustrationszwecken heranziehen wollen.

$$\text{Ansatz: } \psi(x) = \sin(kx) \rightarrow \psi''(x) = -k^2 \sin(kx)$$

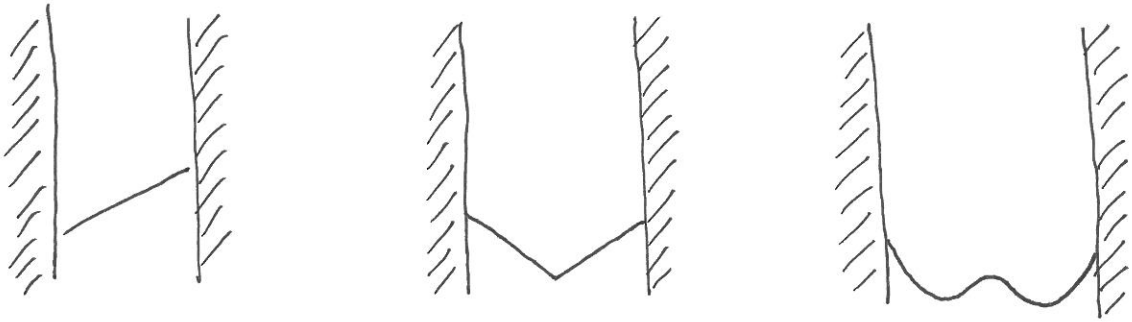
$$\psi(0) = 0 \vee \psi(x=L) = 0 \rightarrow \sin(kL) = 0 \rightarrow k = \frac{n \cdot \pi}{L} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\rightarrow \text{Energiequantisierung } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot n^2 \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



Wir müssen also in unserer numerischen Lösung der SGL den Numerov-Algorithmus mit einer Nullstellensuche der Wellenfunktion $\psi(x=L)$ kombinieren, um die erlaubten Energien E zu finden.

Im Gegensatz zur analytischen Lösung können wir dies aber nun für eine Vielzahl von Potentialtöpfen machen:



→ Übungen.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung in höheren Dimensionen

- 7 -

Die zeitunabhängige SGL in mehr als einer Raumdimension ist eine partielle DGL, die sich im allgemeinen nicht mit einem "gewöhnlichen" DGL-Löser wie dem Numerov-Algorithmus lösen lässt.

Dennoch sollte man immer versuchen, die partiellen DGLs zu vermeiden, wenn dies möglich ist. Wir wollen noch zwei prominente Beispiele erwähnen, wo dies möglich ist:

- i) Das Potential $V(\vec{r})$ zerfällt in drei unabhängige Potentiale für jede Raumrichtung

$$V(\vec{r}) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$$

In diesem Fall können wir einen Produktansatz

$$\psi(\vec{r}) = \psi_x(x) \cdot \psi_y(y) \cdot \psi_z(z)$$

machen und faktorisieren die part. DGL in drei gewöhnliche DGLs.

- ii) Für kugelsymmetrische Potentiale mit $V(\vec{r}) = V(|\vec{r}|) = V(r)$ können wir einen Ansatz für die Wellenfunktion machen der Form

$$\psi_{e,m}(\vec{r}) = \psi_{e,m}(r, \theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y_{em}(\theta, \phi)$$

was die dre-dimensionale SGL in eine ein-dimensionale SGL für die radiale Wellenfunktion $u(r)$ reduziert: ↑ Kugelflächenfunktion

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = E \cdot u(r)$$

Wegen des singulären Verhaltens der Wellenfunktion für $r \rightarrow 0$ sollte die numerische Integration im Unendlichen starten und gegen $r=0$ integrieren.