UNIVERSITÄT LEIPZIG
INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK

Quantenmechanik I

Übungsblatt 4
solutions

11. Symmetrische Potentiale

Die eindimensionale Schrödinger-Gleichung lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)\,.$$

Wir betrachten zunächst die Dirichlet-Randbegingungen auf dem Intervall $[0,1]$:

$$\psi(0) = 0 = \psi(1)\,.$$

Sei $\psi_1(x)$ eine normierte Lösung der Schrödinger-Gleichung auf diesem Intervall,

$$||\psi_1|| = 1\,,$$

welche diese Randbegingungen erfüllt, und sei

$$\psi_1'(0) = a_1, \qquad a_1 \neq 0$$

(für $a_1 = 0$ würde folgen $\psi_1 \equiv 0$, diese Lösung wäre nicht normierbar). Sei nun $\psi_2(x)$ eine weitere normierte Lösung der Schrödinger-Gleichung auf diesem Intervall und sei

$$\psi_2'(0) = a_2.$$

Wir zeigen nun, daß beide Lösungen sich nur um einen konstanten Phasenfaktor unterscheiden können, also denselben Zustand beschreiben: Wegen der Linearität der Schrödinger-Gleichung ist auch

$$\tilde{\psi}_2(x) := \frac{a_2}{a_1}\psi_1(x)$$

eine Lösung der Schrödinger-Gleichung, und es gelten sowohl

$$\psi_2(0) = \tilde{\psi}_2(0) = 0 \quad \text{als auch} \quad \psi_2'(0) = \tilde{\psi}_2'(0) = a_2\,.$$

Wegen der Eindeutigkeit des Anfangswertproblems folgt hieraus

$$\psi_2(x) \equiv \tilde{\psi}_2(x)\,, \quad \text{also} \quad \psi_2(x) \equiv \frac{a_2}{a_1}\psi_1(x).$$

Aus der Normierung beider Wellenfunktionen folgt weiterhin

$$\left|\frac{a_2}{a_1}\right| = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{a_2}{a_1} = \exp(i\phi)\,,$$

also gilt

$$\psi_2(x) \equiv \exp(i\phi)\psi_1(x)\,.$$

Wir haben somit gezeigt, daß der Eigenwert E des eindimensionalen Hamiltonoperators

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dt^2} + V(x)$$

nicht entartet ist.

Da wir lediglich die Homogenität der Randbedingung verwendet haben (daß nämlich mit $\psi_1(x)$ auch $\frac{a_2}{a_1}\psi_1(x)$ die Randbedingung erfüllt), folgt die Nichtentartung der diskreten Energieeigenwerte allgemeiner für beliebige homogene Randbegindungen

$$\begin{aligned} a_0\psi(0) + b_0\psi'(0) &= 0, \\ a_1\psi(1) + b_1\psi'(1) &= 0, \qquad a_0, a_1, b_0, b_1 \in \mathbb{C}\,. \end{aligned}$$

Als nächstes betrachten wir ein Potential $V(x)$, welches außerhalb des Intervalls $[a, b]$ verschwindet:

$$V(x) = 0 \quad \text{für } x < a \text{ und } x > b\,.$$

Normierbare Lösungen $\psi(x)$ der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung existieren nur für

$$E < 0\,,$$

und dann folgt

$$\psi(x) = \begin{cases} N\exp(kx) & x < a \\ N\exp(-kx) & x > b \end{cases}$$

wobei

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}\,.$$

Die zweite linear unabhängige Lösung ist nicht normierbar, da

$$\begin{aligned} &\exp(-kx) \text{ nicht normierbar ist auf } (-\infty, a) \\ \text{und} \quad &\exp(kx) \text{ nicht normierbar ist auf } (b, \infty)\ . \end{aligned}$$

Ganz allgemein gilt das Hermann-Weyl-Theorem (1910), welches besagt, daß schon die Selbstadjungiertheit des Halmilton-Operators

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dt^2} + V(x)$$

äquivalent ist zu der Bedingung, daß das Potential $V(x)$ für $x \to \pm\infty$ sich im sogenannten *limit-point*-Fall befindet, das heißt, daß nur eine der beiden linear unabhängigen Lösungen der Schrödinger-Gleichung

$$H\psi(x) = E\psi(x)$$

für $x \to \pm\infty$ normierbar im Sinne von L^2-Funktionen ist.

Nun betrachten wir die eindimensionale Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)\,.$$

mit einem symmetrischen Potential $V(x)$. Wenn $\psi(x)$ eine Lösung ist, dann ist auch $\psi(-x)$ eine Lösung, ebenso wie

$$\begin{aligned} \psi_S &= \frac{1}{2}(\psi(x) + \psi(-x))\,, \\ \psi_A &= \frac{1}{2}(\psi(x) - \psi(-x))\,. \end{aligned}$$

Es gilt aber $(\psi_S, \psi_A) = 0$, und aus der oben bewiesenen Eindeutigkeit der Lösung der Schrödinger-Gleichung folgt somit

$$\psi_S = 0 \quad \text{oder} \quad \psi_A = 0\,,$$

das heißt

$$\psi = \psi_A \quad \text{oder} \quad \psi = \psi_S\,.$$

12. **Existenz der gebundenen Zustände**

Wir verwenden die Vollständigkeit der Energie-Eigenfunktionen und schreiben

$$f(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) + \int dk\, c(k) \psi_k(x)$$

wobei mit $\psi_n(x)$ die Bindungszustände, mit $\psi_k(x)$ die Streuzustände bezeichnet werden. Die Normiertheit von f bedeutet

$$(f, f) = \sum_n |c_n|^2 + \int dk\, |c(k)|^2 = 1$$

Offensichtlich gilt nun

$$Hf(x) = \sum_n c_n E_n \psi_n(x) + \int dk\, c(k) E(k) \psi_k(x)$$

und damit

$$(f, Hf) = E_0 |c_0|^2 + \sum_{n \neq 0} E_n |c_n|^2 + \int dk\, E(k) |c(k)|^2$$

Wegen $E_0 < E_n < E(k)$ gilt somit

$$(f, Hf) \geq E_0 \left(|c_0|^2 + \sum_n |c_n|^2 + \int dk\, |c(k)|^2 \right) = E_0$$

Nun sei $V(x) < 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}$. Wir betrachten die Funktion

$$f_a(x) = N \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2} \right), \qquad N = a^{-1/2} \pi^{-1/4}$$

Für die zweite Ableitung dieser Funktion erhält man

$$f_a''(x) = \left(-\frac{1}{a^2} + \frac{x^2}{a^4} \right) f_a(x)$$

Für $H = -\partial^2/\partial x^2 + V$ ergibt sich somit

$$(f_a, Hf_a) = \frac{1}{a^2} - \frac{1}{a^4}(f_a, x^2 f_a) + (f_a, Vf_a)$$

und wegen

$$(f_a, x^2 f_a) = N^2 \int dx\, x^2 \exp(-x^2/a^2) = \frac{a^2}{2}$$

auch

$$(f_a, Hf_a) = \frac{1}{2a^2} + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\infty}^{\infty} V(at) \exp(-t^2) dt$$

wobei im letzten Integral $t = x/a$ substituiert wurde.
Zur Abschätzung dieses Integrals können T, L geeignet gewählt werden sodaß

$$V(x) < V_0(x) \qquad \text{mit } V_0(x) = \begin{cases} -T & \text{für } x \in [0, L] \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Das Integral kann somit wie folgt abgeschätzt werden:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\infty}^{\infty} V(at) \exp(-t^2)\, dt < \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{0}^{L/a} (-T) \exp(-t^2)\, dt < -\frac{T}{\sqrt{\pi}} \exp(-L^2/a^2) \cdot \frac{L}{a}$$

Insgesamt gilt also

$$(f_a, Hf_a) < \frac{1}{2a^2} - \frac{TL}{\sqrt{\pi}} \exp(-L^2/a^2) \cdot \frac{1}{a}$$

Für hinreichend großes a erhält man also auch

$$(f_a, Hf_a) < 0$$

woraus folgt, daß $\text{spec}(H)$ nicht positiv sein kann.

13. **Modell eines Moleküls**

Da das Potential

$$V(x) = -g\delta(x+R) - g\delta(x-R)$$

überall ≤ 0 ist, existieren normierbare Eigenfuktionen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

nur für $E < 0$. Da das Potential außerdem symmetrisch ist, können die geraden und ungeraden Lösungen separat betrachtet werden:

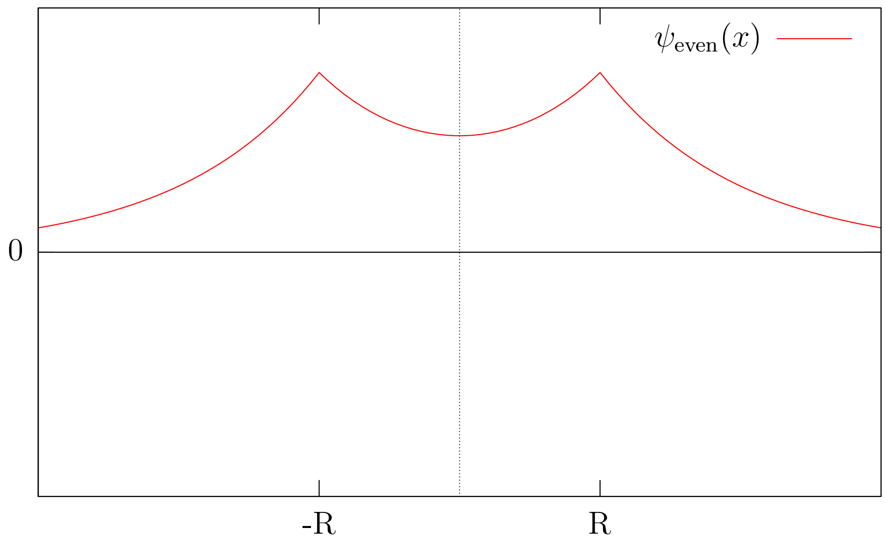
a) Gerade Lösungen, $E < 0$

Für $x \neq 0$ ergibt sich die Schrödinger-Gleichung zu

$$\psi''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) \equiv k^2\psi(x)\,.$$

Die normierbare, gerade Lösung ist somit gegeben durch

$$\psi(x) = \begin{cases} A\exp(kx), & x < -R \\ B\cosh(kx), & -R < x < R \\ A\exp(-kx), & x > R\,. \end{cases}$$



Aus der Schrödingergleichung bei $x = R$,

$$\psi''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) - g\delta(x-R)\psi(x)\,,$$

ergibt sich durch Integration „von R^- bis R^+“ eine Sprungstelle endlicher Höhe für die Ableitung $\psi'(x)$ bei $x = R$:

$$\psi'(R^-) - \psi'(R^+) = \frac{2mg}{\hbar^2}\psi(R) \equiv \alpha\psi(R)\,.$$

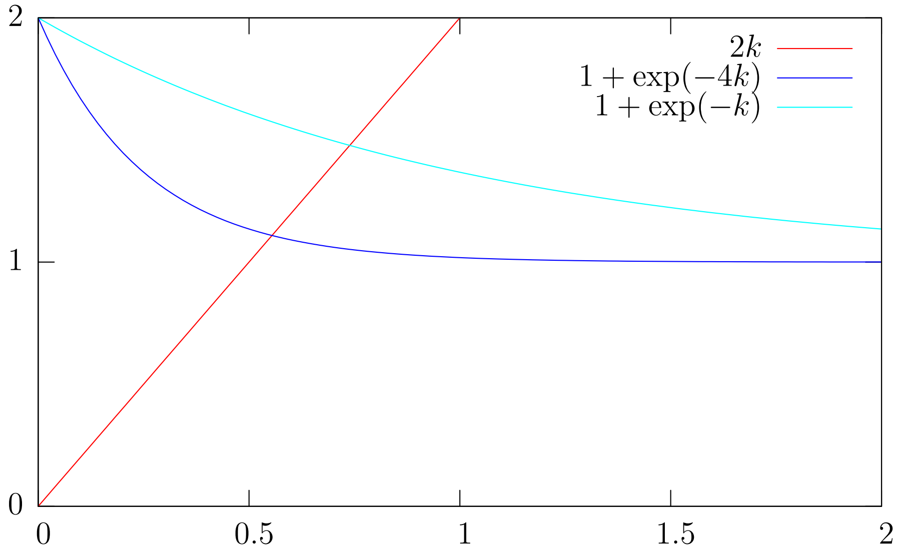
Hieraus folgt wiederum durch Integration die Stetigkeit von $\psi(x)$ bei $x = R$. Es ergeben sich die beiden Bedingungen

$$\begin{aligned} Bk\sinh(kR) + Ak\exp(-kR) &= \alpha A\exp(-kR) \\ B\cosh(kR) &= A\exp(-kR)\,. \end{aligned}$$

Setzt man $A\exp(-kR)$ aus der zweiten Gleichung in die erste Gleichung ein, so erhält man die Bedingung an k

$$\frac{2k}{\alpha} = 1 + \exp(-2kR)\,,$$

welche für $\alpha = 1$ und $R = 2$ bzw. $R = 0.5$ grafisch dargestellt ist:



Man sieht, daß ein Schnittpunkt (d. h. eine Lösung k) stets existiert, und daß für größer werdenden Abstand R dieser Wert für k immer kleiner wird. Mit der Beziehung

$$E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

ergibt sich das qualitative Resultat: Mit größer werdendem Abstand R wächst die Energie E (d. h. sie wird immer weniger negativ).

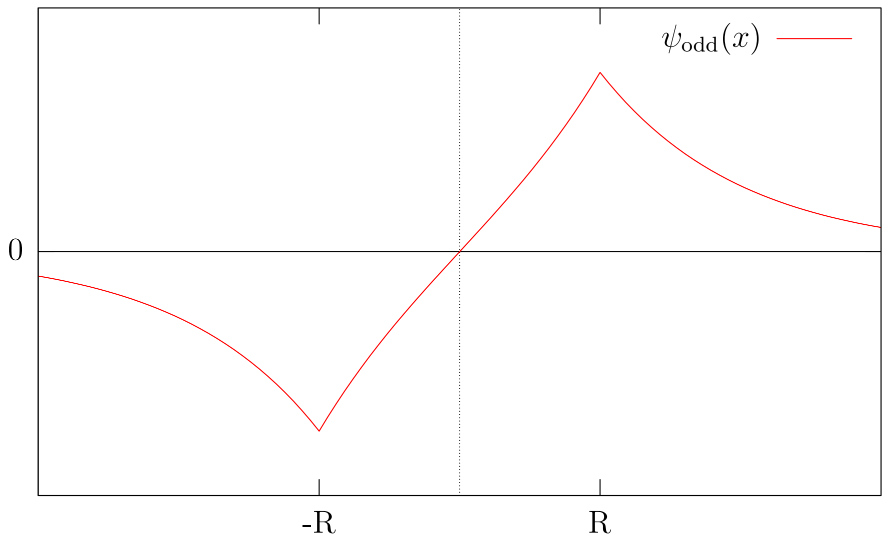
b) Gerade Lösungen, $E < 0$

Für $x \neq 0$ ergab sich die Schrödinger-Gleichung zu

$$\psi''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi(x) \equiv k^2\psi(x)\,.$$

Die normierbare, ungerade Lösung ist somit gegeben durch

$$\psi(x) = \begin{cases} -A\exp(kx), & x < -R \\ B\sinh(kx), & -R < x < R \\ A\exp(-kx), & x > R\,. \end{cases}$$



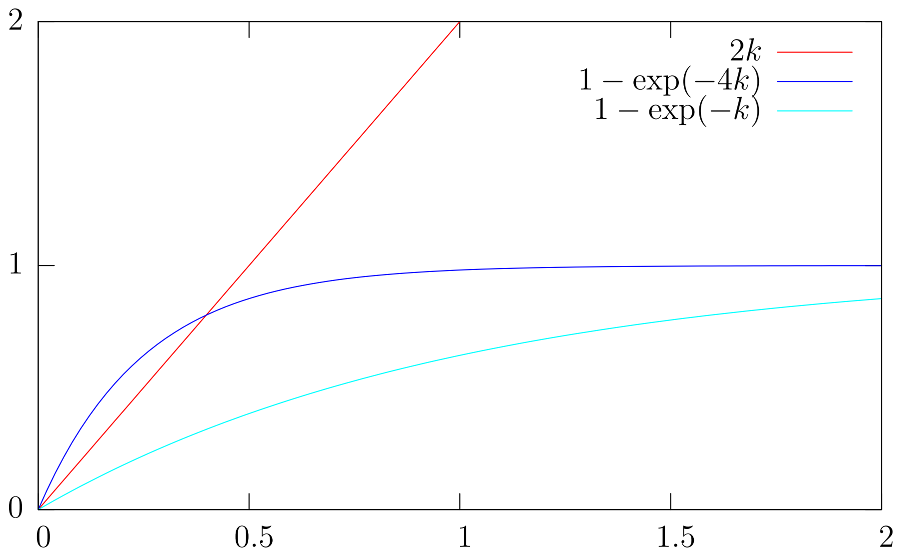
Die Stetigkeitsbedingungen bei $x = R$ führen diesmal auf die Gleichungen

$$\begin{aligned} Bk\cosh(kR) + Ak\exp(-kR) &= \alpha A\exp(-kR) \\ B\sinh(kR) &= A\exp(-kR)\,. \end{aligned}$$

Setzt man wieder $A\exp(-kR)$ aus der zweiten Gleichung in die erste Gleichung ein, so erhält man die Bedingung an k

$$\frac{2k}{\alpha} = 1 - \exp(-2kR)\,,$$

welche für $\alpha = 1$ und $R = 2$ bzw. $R = 0.5$ wieder grafisch dargestellt ist:



Man sieht, daß ein Schnittpunkt (d. h. eine Lösung k) nur existiert, falls

$$\left.\frac{d}{dk}\left(\frac{2k}{\alpha}\right)\right|_{k=0} \;<\; \left.\frac{d}{dk}\left(1 - \exp(-2kR)\right)\right|_{k=0}$$

also für

$$R > \frac{1}{\alpha}\,.$$

Für größer werdenden Abstand R wird dieser Wert für k immer größer, damit wird die Energie immer kleiner (d. h. sie wird immer negativer).

Aus dem Vergleich der beiden Abbildungen ergibt sich außerdem, daß die Energie der symmetrischen Lösung stets kleiner als die der antisymmetrischen Lösung ist, und daß für $R \to \infty$ beide Energien sich dem Wert $k = \alpha/2$ nähern.