

Betrachten wir die Zeitentwicklung der Wellenfunktion:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}, t) \equiv \hat{H} \Psi(\vec{r}, t)$$

↳ "Hamilton-Operator"

Wir wissen, daß die Raumabhängigkeit durch eine Fourier-Darstellung ausgedrückt werden kann. Mathematisch gilt dies auch für die Zeitabhängigkeit; für freie Teilchen (Seite 5) waren die entsprechenden Kreisfrequenzen allerdings schon durch die Dispersionsrelation bestimmt. Die Frage jetzt: was passiert, wenn die Teilchen nicht mehr frei sind ($V(\vec{r}) \neq 0$)?

Ansatz:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum \int dE \underbrace{C_E}_{\text{Konstanten (abhängig von Normierungskonventionen für } \Psi_E(\vec{r}) \text{)}} \underbrace{\Psi_E(\vec{r})}_{\text{zeitunabhängige Funktionen}} \underbrace{e^{-\frac{i}{\hbar} E t}}_{\text{wie früher } e^{-i\omega t}}$$

diskrete Summe bzw. kontinuierliches Integral (vgl. später)

$$\Rightarrow \sum \int dE C_E \Psi_E(\vec{r}) E e^{-\frac{i}{\hbar} E t} = \sum \int dE C_E \hat{H} \Psi_E(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \quad \left| \begin{array}{l} e^{+\frac{i}{\hbar} \tilde{E} t} \\ \int_{-\infty}^{\infty} dt \end{array} \right.$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt e^{\frac{i}{\hbar} (\tilde{E} - E) t} = 2\pi\hbar \delta(\tilde{E} - E)$$

$$\Rightarrow C_{\tilde{E}} \Psi_{\tilde{E}}(\vec{r}) \tilde{E} = C_{\tilde{E}} \hat{H} \Psi_{\tilde{E}}(\vec{r})$$

$$\Leftrightarrow \underline{\underline{\hat{H} \Psi_E(\vec{r}) = E \Psi_E(\vec{r})}}$$

Das heißt, die erlaubten Energien sind Eigenwerte von $\hat{H}$!
Diese Gleichung wird die stationäre bzw. zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung genannt.

Behauptung: die möglichen Energie-Eigenwerte E sind reell, falls $V(\vec{r}) \in \mathbb{R}$.

Beweis:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi_E(\vec{r}) = E \Psi_E(\vec{r}) \quad | \quad ()^*$$

$$| \cdot \Psi_E^*(\vec{r})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi_E^*(\vec{r}) = E^* \Psi_E^*(\vec{r})$$

$$| \cdot \Psi_E(\vec{r})$$

Differenz:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \Psi_E^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_E(\vec{r}) - [\nabla^2 \Psi_E^*(\vec{r})] \Psi_E(\vec{r}) \right\} = (E - E^*) |\Psi_E(\vec{r})|^2$$

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla \cdot \left\{ \Psi_E^*(\vec{r}) \nabla \Psi_E(\vec{r}) - [\nabla \Psi_E^*(\vec{r})] \Psi_E(\vec{r}) \right\}}_{\text{Divergenz}} = (E - E^*) |\Psi_E(\vec{r})|^2$$

Integration über eine Gegend G (am Ende $G \rightarrow \mathbb{R}^3$)

$$(E - E^*) \underbrace{\int_G d^3\vec{r} |\Psi_E(\vec{r})|^2}_{\text{Volumenintegral}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\int_{\partial G} d\vec{S} \cdot \left\{ \Psi_E^*(\vec{r}) \nabla \Psi_E(\vec{r}) - [\nabla \Psi_E^*(\vec{r})] \Psi_E(\vec{r}) \right\}}_{\text{Oberflächenintegral}}$$

Eine positive Zahl; $G \rightarrow \mathbb{R}^3$
kann genommen werden, falls Ψ_E
quadratisch integrierbar ist,
z.B. $|\Psi_E(\vec{r})|^2 \sim \frac{1}{|\vec{r}|^{3+\epsilon}}$ für $|\vec{r}| \rightarrow \infty$.

Das Oberflächenintegral
verschwindet unter den
genannten Umständen.

$$\Rightarrow (E - E^*) \cdot C = 0$$

$$\Rightarrow E = E^* \quad \square$$

Was für ein "Spektrum" $\hat{H}$ hat, d.h. ob die Energie-Eigenwerte diskret oder kontinuierlich sind, hängt von $V(\vec{r})$ ab.* Wir werden später Beispiele sehen. (In vielen Fällen hat $\hat{H}$ sowohl diskrete als auch kontinuierliche Teile in seinem Spektrum.)

Begriffe:

* Diskrete Energie - Eigenwerte $\equiv$ "gebundene Zustände"

In diesem Fall ist $\Psi_E(\vec{r})$ quadratisch integrierbar, und sogar lokalisiert: ein einziges Teilchen wird durch $V(\vec{r})$ zu einer bestimmten Gegend gebunden.

* Kontinuierliche Energie - Eigenwerte $\equiv$ "Streu Zustände"

Wie die ebenen Wellen: ∇^2 verschwindet nicht an der Oberfläche, sondern Teilchen laufen ein/aus.

Konvention für die gebundenen Zustände: $\int d^3\vec{r} |\Psi_E(\vec{r})|^2 \equiv 1 \quad \forall E$.

Mit dieser Konvention sind C_E die "Amplituden", mit denen die jeweiligen Energie-Eigenzustände in $\Psi(\vec{r}, t)$ auftauchen.

*

Diese Frage bildet sogar eine ganze Branche in der Mathematik.

Behauptung: die $\Psi_E(\vec{r})$ bilden eine orthogonale Menge, wie die ebenen Wellen $\left[\int d^3\vec{r} e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}} = (2\pi)^3 \delta^{(3)}(\vec{k}-\vec{k}') \right]$.

Beweis: Sei $E \neq E'$. Dann gilt:

$$\begin{aligned}
 & \int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \Psi_{E'}(\vec{r}) \\
 &= \int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) E' \Psi_{E'}(\vec{r}) \\
 &= \int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \hat{H} \Psi_{E'}(\vec{r}) \\
 &= \int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi_{E'}(\vec{r}) \\
 &\stackrel{\text{Zwei partielle Integrationen und verschwindende (?) Oberflächenterme}}{=} \int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla'^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi_{E'}(\vec{r}) \\
 &= \int d^3\vec{r} \Psi_{E'}(\vec{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi_E^*(\vec{r}) \\
 &= E \int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \Psi_{E'}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow (E' - E) \int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \Psi_{E'}(\vec{r}) = 0$$

$$E \neq E' \Rightarrow \int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \Psi_{E'}(\vec{r}) = 0 \quad \square$$

ein "Skalarprodukt" für Funktionen

Fazit:

Lösungen von $\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Psi_E(\vec{r}) = E \Psi_E(\vec{r})$,
 normiert durch $\int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \Psi_{E'}(\vec{r}) = \delta_{E,E'}$ (E diskret)
 bzw. $\int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \Psi_{E'}(\vec{r}) \stackrel{!}{=} \delta(E-E')$ (E kontinuierlich)
 bilden eine angemessene Basis, "Energiebasis".

Die volle Lösung ist $\Psi(\vec{r}, t) = \sum \int dE c_E \Psi_E(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$,
 wo die Amplituden c_E zeit- und raumunabhängige komplexe Konstanten sind.