

# 1.4 Zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

[Fließbach 10, Griffiths 2.1]

Betrachten wir die Zeitentwicklung der Wellenfunktion:

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

„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 ein Teilchen nicht mehr frei ist ( $V(\vec{r}) \neq 0$ )?

Ansatz:

$$\Psi(\vec{r}, t) =: \sum \int dE c_E \psi_E(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

$e^{-i\omega t}$  wie früher

zeitunabhängige Funktionen

Konstanten (abhängig von Normierungskonvention von  $\psi_E(\vec{r})$ )

diskrete Summe bzw. kontinuierliches Integral (vgl. später)

$$\Rightarrow \sum \int dE c_E \psi_E(\vec{r}) E e^{-\frac{i}{\hbar} E t} = \sum \int dE c_E \hat{H} \psi_E(\vec{r}) e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$$

$$\left| \begin{array}{l} e^{+\frac{i}{\hbar} \tilde{E} t} \\ \int_{-\infty}^{\infty} dt \end{array} \right.$$

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

$$c_{\tilde{E}} \psi_{\tilde{E}}(\vec{r}) \tilde{E} = c_{\tilde{E}} \hat{H} \psi_{\tilde{E}}(\vec{r})$$

falls  $c_{\tilde{E}} \neq 0$

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

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:

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

Differenz:

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

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

Integriere über  $G$  (am Ende  $G \rightarrow \mathbb{R}^3$ ) und benutze Gauß:

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

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

Das Oberflächenintegral verschwindet unter den genannten Bedingungen\* (es sei denn,  $\nabla \phi$  wächst mit  $|\vec{r}|$ ; vgl. Seite 10)

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

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

(Die benutzten Bedingungen sind ausreichend aber nicht notwendig; d.h. es gibt auch reelle Eigenwerte obwohl die entsprechende  $\Psi_E$  nicht quadratisch integrierbar ist. Letztendlich wird die Logik sogar umgekippt: nur Hamilton-Operatoren mit reellen Eigenwerten werden als physikalisch sinnvoll betrachtet.)

\* Oder: nehme Raum ohne Rand:  $\longleftarrow \longrightarrow \bigcirc$ .  
 $\int_{\partial G} = 0!$

Was für ein "Spektrum"  $\hat{H}$  hat, d.h. ob die Energie-Eigenwerte diskret oder kontinuierlich sind, hängt von  $V(\vec{r})$  ab; <sup>⊗</sup> wir werden später beiden Fällen begegnen. (In vielen Fällen besitzt  $\hat{H}$  sowohl diskrete als auch kontinuierliche Teile in seinem Spektrum.)

### Begriffe<sup>†</sup>:

\* Diskrete Energie - Eigenwerte  $\Leftrightarrow$  "gebundene Zustände".

In diesem Fall ist  $\Psi_E(\vec{r})$  quadratisch integrierbar, in anderen Worten "lokalisiert": ein einzelnes Teilchen wird durch  $V(\vec{r})$  zu einer bestimmten Gegend gebunden.

\* Kontinuierliche Energie - Eigenwerte  $\Leftrightarrow$  "Streu Zustände".

Wie die ebenen Wellen:  $\int d^3\vec{r} \Psi$  verschwindet nicht auf der Oberfläche, sondern Teilchen laufen ein/aus.  
(Die Energie-Eigenwerte sind trotzdem reell!)

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

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

Für die Streuzustände gilt  $\int d^3\vec{r} |\Psi_E(\vec{r})|^2 = \infty$ , aber dies ist nicht ganz so schlimm wie es zuerst aussieht, vgl. Seite 16.

⊗

Diese Frage bildet sogar eine ganze Branche der Mathematik.

†

Die Definitionen hier sind intuitiv gemeint; um mathematisch rigoros zu sein sollte man das System vorerst in einem endlichen Volumen einschließen, mit bestimmten Randbedingungen, und dann das Verhalten der Eigenwerte als Funktion des Volumens betrachten. (Am einfachsten sind "periodische Randbedingungen", d.h. " $\Psi = 0$ ", vgl. Seite 14.)

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

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

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

Zwei partielle Integrationen und verschwindende Oberflächenterme oder Raum mit  $\delta\phi=0$

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

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

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.  $\int d^3\vec{r} \Psi_E^*(\vec{r}) \Psi_{E'}(\vec{r}) \stackrel{!}{=} \alpha \delta(E-E')$  ( $E$  kontinuierlich;  $\alpha = \text{Konstante}$ )

bilden eine besondere Basis, „Energiebasis“.

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