

1.4. Das freie quantenmechanische Elektron

1.4.3. Dispersionsrelation

Damit ist die Basis gelegt, um sich mit den grundlegenden Eigenschaften eines quantenmechanischen Teilchens vertraut zu machen. Die auf den ersten Blick einfachste Situation ist der Fall des freien Teilchens im Vakuum. Schauen wir uns also die zeitabhängige S-Glg. hierfür einmal etwas genauer an:

$$j\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x,t) \right\} \psi(x,t) \quad (1.4-1)$$

Freies Teilchen heißt nun, dass wir kein Potential V zu berücksichtigen haben und damit geht die zeitabhängige S-Glg. über in

$$j\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x,t) \quad (1.4-2)$$

Mathematisch müssen wir jetzt „nur“ noch die Differentialgleichung (DGL) lösen. Durch Intuition und genaues Hingucken können wir uns zusammenreimen, wie die Funktion aussehen muss. Die zweite räumliche Ableitung der gesuchten Funktion muss bis auf einen Faktor gleich der ersten zeitlichen Ableitung sein. Funktionen, die uns hier weiterhelfen können, sind die Sinus- und die Cosinusfunktion bzw. allgemeiner die komplexe Exponentialfunktion. Es sollen weiterhin zeitlich und räumliche Abhängigkeiten beschrieben werden, also genau das was wie aus dem Bereich der elektromagnetischen Phänomene kennen. Dies legt den Ansatz einer ebenen Welle nahe. Da die DGL komplex ist und aufgrund der einfachen Handhabbarkeit gestaltet sich die mathematische Behandlung am einfachsten unter Verwendung der komplexen Exponentialfunktion.

Hierfür gilt die Eulersche Formel:

$$\exp(jx) = \cos x + j \sin x \quad (1.4-3)$$

Unter Verwendung der komplexen e-Funktion setzen wir eine ebene Welle an:

$$\psi(x,t) = A \exp(j(kx - \omega t)) \quad (1.4-4)$$

Setzt man dies in die S-Glg. (1.4-2) ein, so ergibt die linke Seite:

$$j\hbar \frac{\partial}{\partial t} A \exp(j(kx - \omega t)) = j\hbar(-j\omega) A \exp(j(kx - \omega t)) = A\hbar\omega \exp(j(kx - \omega t)) \quad (1.4-5)$$

Aus der rechten Seite von (1.4-2) wird:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right\} A \exp(j(kx - \omega t)) = -\frac{\hbar^2 jk}{2m} \frac{\partial}{\partial x} A \exp(j(kx - \omega t))$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} A \exp(j(kx - \omega t)) \quad (1.4-6)$$

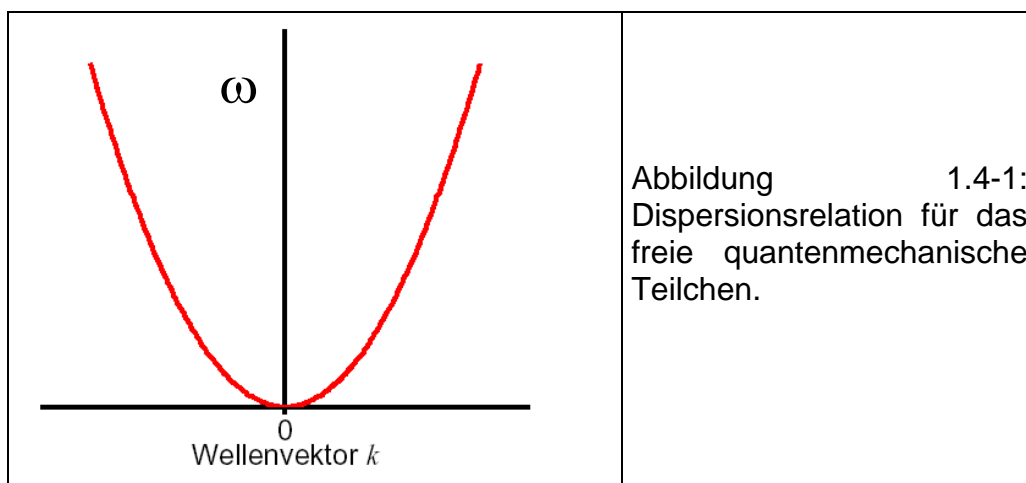
Der Vergleich von (1.4-5) und (1.4-6) ergibt dann:

$$\left\{ \hbar\omega - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right\} A \exp(j(kx - \omega t)) = 0 \quad (1.4-7)$$

Diese Beziehung muß für alle Zeiten t erfüllt sein, d.h. für die gesuchten Lösungen muß für die Parameter ω und k der Term in der geschweiften Klammer verschwinden:

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \quad (1.4-8)$$

Es gibt für das freie quantenmechanische Teilchen also für alle $-\infty < k < \infty$ Lösungen (also unendlich viele) der zeitabhängigen S-Glg.. Die Lösungen haben die Gestalt von ebenen Wellen und es besteht zwischen der Kreisfrequenz ω und der Wellenzahl k (oder allgemeiner in drei Dimensionen dem Betrag des Wellenvektors) ein quadratischer Zusammenhang. Diese in Abbildung 1.4-1 dargestellte Beziehung wird als Dispersionsrelation bezeichnet.

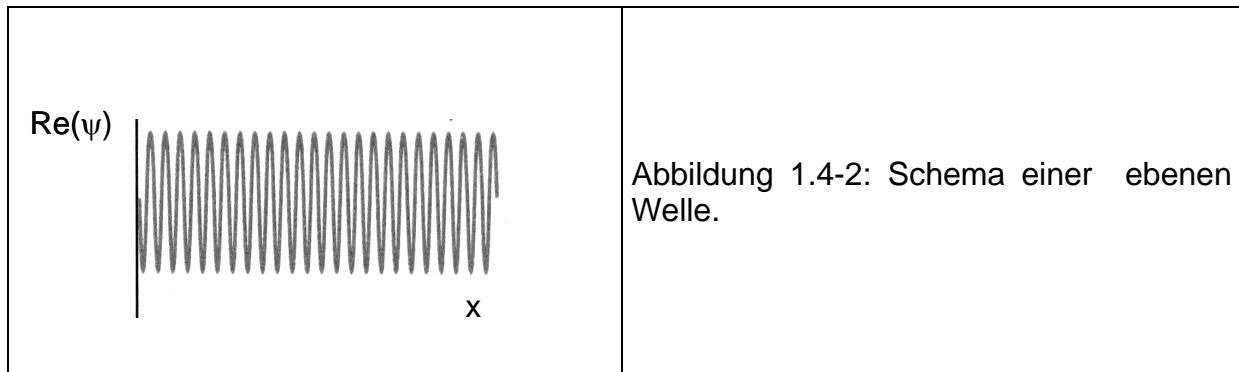


Was bedeutet das nun für eine messbare Größe wie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $\rho(x,t)$?

Die räumlich abhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist nach Glg. 1.3-4 proportional zum Absolutquadrat der Wellenfunktion. Es gilt also für den Fall der ebenen Welle:

$$\rho(x, t) = |\psi(x, t)|^2 = \psi^*(x, t)\psi(x, t) = A^2 \exp(jkx - jkx - j\omega t + j\omega t) = A^2 \quad (1.4-9)$$

Das Teilchen ist damit von $x=-\infty$ bis $x=\infty$ komplett delokalisiert und an allen Orten mit derselben Wahrscheinlichkeit anzutreffen. Dies deckt sich mit der Vorstellung einer den ganzen Raum ausfüllenden ebenen Welle (siehe Abbildung 1.4-2)



Eine Aussage über den Impuls bzw. die Geschwindigkeit des Teilchens kann auch schon gemacht werden. Ganz allgemein kann im Kontext von Wellenphänomenen die Phasengeschwindigkeit der Welle diskutiert werden. Hiermit wird angegeben, mit welcher Geschwindigkeit sich ein Punkt konstanter Phase fortbewegt. Wir setzen uns gewissermassen auf einen Wellenberg und reiten mit diesem durch den Raum. Das heisst wir suchen die x -Werte, für die das Argument der Wellenfunktion in der Wellenfunktion gleich bleibt. Es muss also gelten:

$$(kx - \omega_k t) = \text{const.} \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t}(kx - \omega_k t) = 0 \quad (1.4-10)$$

und damit folgt für die Phasengeschwindigkeit v_p :

$$\Rightarrow kv_p - \omega_k = 0 \Rightarrow v_p = \frac{\omega_k}{k} = \frac{\hbar k}{2m} \quad (1.4-11)$$

Die Phasengeschwindigkeit ist also proportional zur Wellenzahl k . Ebenfalls proportional zur Wellenzahl ist der Impuls des Teilchens. Dieser Zusammenhang zwischen der Wellenzahl bzw. der Wellenlänge einer ebenen quantenmechanischen Welle und dem Impuls des Teilchens wurde schon 1923 (also vor der Entdeckung der S-Glg.) von Louis de Broglie erkannt bzw. postuliert. Für die de-Broglie-Wellenlänge eines Teilchens wurde postuliert:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.4-12)$$

wobei h wieder Planck'sche Wirkungsquantum ist.

Mit

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \quad (1.4-13)$$

folgt

$$p = \frac{hk}{2\pi} = \hbar k, \quad (1.4-14)$$

d.h. jeder Welle mit Wellenzahl k entspricht ein Elektron mit einem zur Wellenzahl proportionalen Impuls².

1.4.4. Wellenpakete

Die bisher diskutierten ebenen Wellen lassen zwar das prinzipielle Wesen von quantenmechanischen Teilchen erkennen, aber zur Beschreibung eines Elektrons z.B. in einem mikroelektronischen Bauelement sind sie weniger geeignet. Wir brauchen hierfür eine Möglichkeit zur Beschreibung von *lokalisierten* Teilchen (im Gegensatz zu den bisher diskutierten komplett *delokalisierten* ebenen Wellen). Einen Zugang eröffnet uns das in Kapitel 1.3.1 diskutierte Überlagerungsprinzip. Aufgrund des Superpositionsprinzips kann man beliebig Lösungen mit verschiedenen Wellenzahlen (Impulsen) überlagern:

$$\psi(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} A(k) \exp(j(kx - \omega_k t)) dk \quad (1.4-15)$$

Die Idee hierbei ist in

Abbildung 1.4-3 dargestellt. Je mehr Wellen (mit der richtigen Phase) überlagert werden, desto lokalisierter wird die Gesamtwellenfunktion. Im Grenzfall der Überlagerung von unendlich vielen ebenen Wellen ergibt sich ein vollständig lokalisiertes punktförmiges Teilchen.

² Das Postulat von Louis de Broglie wird der historischen Vollständigkeit wegen hier erwähnt. Es ist im Rahmen einer sauberen (axiomatischen) Einführung der Quantenmechanik nicht erforderlich (siehe unten).

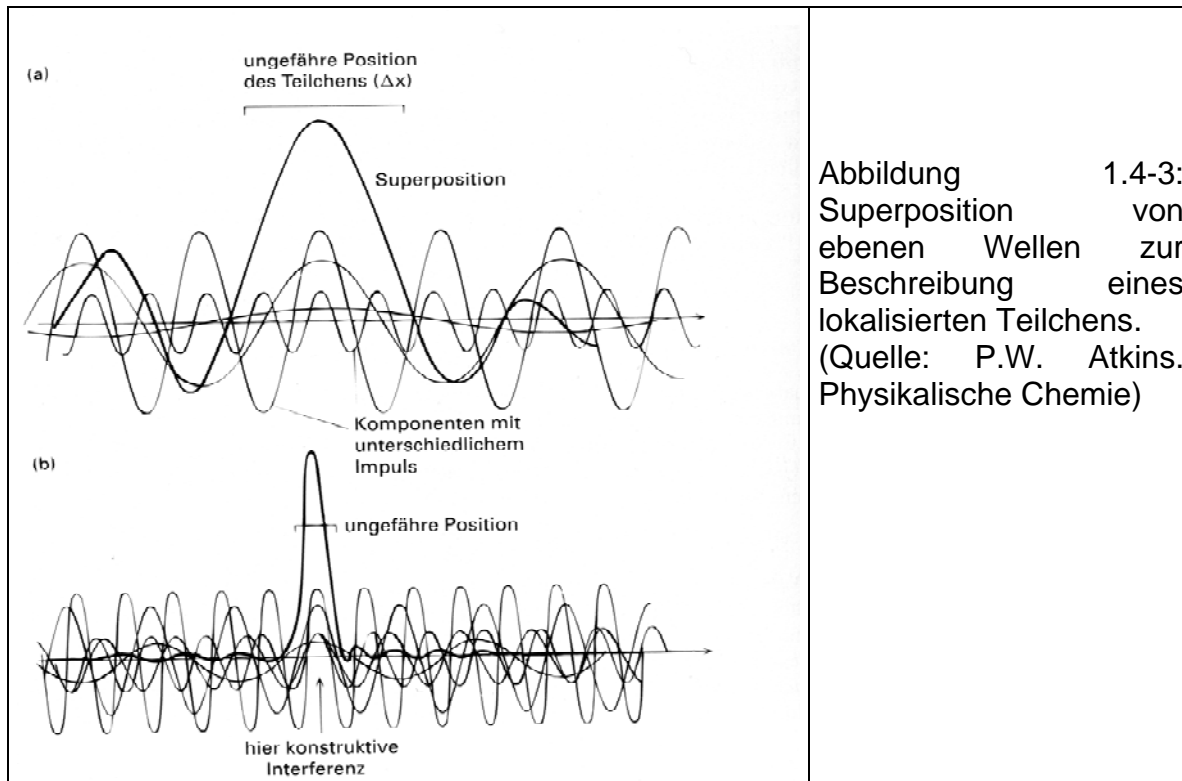


Abbildung 1.4-3: Superposition von ebenen Wellen zur Beschreibung eines lokalisierten Teilchens. (Quelle: P.W. Atkins. Physikalische Chemie)

Der Ansatz einer Überlagerung von ebenen Wellen ist mathematisch nichts anderes als eine Fouriertransformation, oder „Entwicklung“ einer Funktion nach ebenen Wellen. Damit kann man alle Tricks, die die Mathematiker für die Anwendung der Fouriertransformationen kennen, auf die Wellenfunktionen loslassen. Die Fouriertransformation erlaubt uns einen Übergang von einer Darstellung im „Ortsraum“ $\psi(x,t)$ zu einer Darstellung im k -Raum (Impulsraum) $\tilde{\psi}(k,t)$. Die gesamte Information über das Teilchen kann gleichberechtigt in zwei verschiedene Funktionen hineingepackt werden. Für den Übergang von der einen Funktion zur anderen gilt:

$$\tilde{\psi}(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x,t) \exp(-jkx) dx \quad (1.4-16)$$

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\psi}(k,t) \exp(jkx) dk \quad (1.4-17)$$

Die Abbildung 1.4-3 zeigt, wie durch die Überlagerung von ebenen Wellen ein lokalisiertes Wellenpaket entsteht. Der Grenzfall ist die Darstellung einer Dirac'schen Deltafunktion im Ortsraum durch die Superposition von unendlich vielen ebenen Wellen mit wellenzahlunabhängiger Amplitude. Für die komplett lokalisierte Wellenfunktion im Ortsraum gilt dann

$\psi(x,0) = \delta(x)$ mit

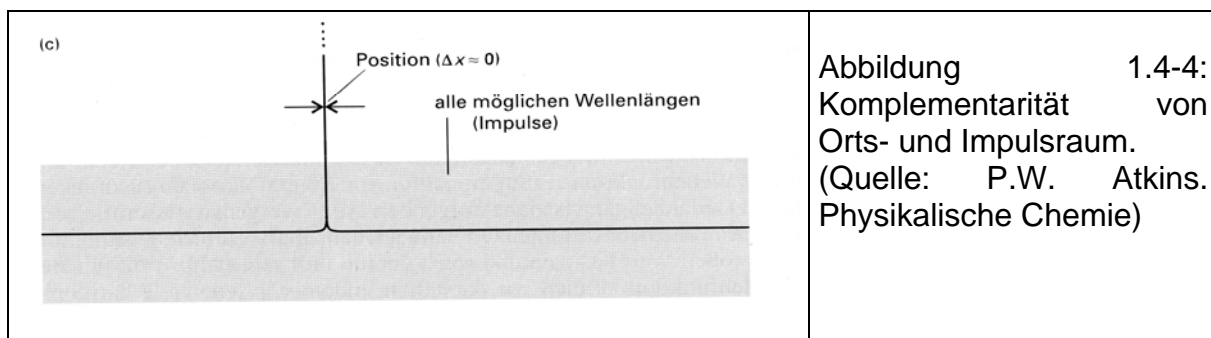
$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & \text{für } x = 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.4-18)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 ; \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx = f(0)$$

Für die Darstellung im Impulsraum, also die Fouriertransformierte ergibt sich hierfür zum Zeitpunkt $t=0$:

$$\tilde{\psi}(k,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \delta(x) \exp(-jkx) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}.$$

Alle ebenen Wellen müssen also mit gleicher Amplitude überlagert werden. Dieses komplementäre Verhalten im Orts- bzw. k-Raum ist von ganz allgemeiner Natur und gilt genauso für Fouriertransformationen zwischen Zeit- und Frequenzbereich. Immer dann wenn etwas in dem einen Bereich stark lokalisiert ist, ist es im komplementären Bereich sehr breit.



Die eigentliche Eleganz dieser mathematischen Transformationen besteht darin, DGLs auf eine einfachere Art und Weise zu lösen. Für eine monochromatische ebenen Wellen einer einzigen Frequenz ω kennen wir schon die explizite Zeitabhängigkeit, ohne dass wir eine weiteres Mal eine DGL lösen müssen:

$$\tilde{\psi}(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-j\omega t) \quad (1.4-19)$$

wobei für den Zusammenhang zwischen Kreisfrequenz und Wellenzahl wieder die Dispersionsrelation (1.4-8) gilt: $\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$.

Man kann also einfach die verschiedenen Wellen entsprechend (1.4-19) „loslaufen“ lassen und dann durch eine „einfache“ Rücktransformation (1.4-17) jederzeit die Wellenfunktion im Ortsraum $\psi(x,t)$ ausrechnen. Mathematisch ist damit die Lösung der komplizierten partiellen DGL auf eine zweimalige Integration zurückgeführt worden.

Ein geschlossenes lösbares Beispiel für dieses Vorgehen und ein instruktives Beispiel für das fundamentale Verhalten eines quantenmechanischen Elektrons ist das im Nachfolgenden diskutierte Gauss'sche Wellenpaket. Hierzu geht man von einem Wellenpaket der Form

$$\psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{a\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2a^2}\right) \exp(ik_0 x) \quad (1.4-20)$$

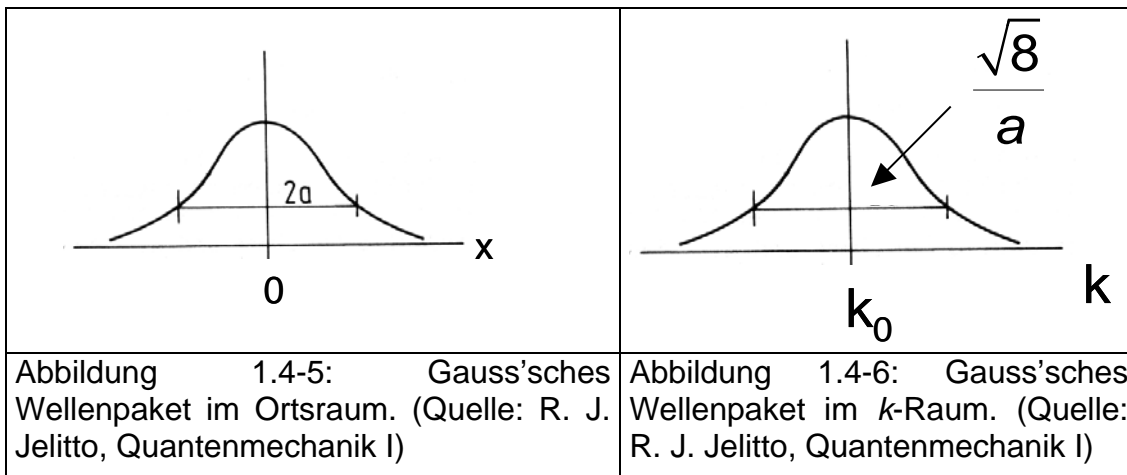
aus.

Für ein solches Teilchen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit

$$\rho(x,0) = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) \quad (1.4-21)$$

und es stellt damit ein einigermaßen lokalisiertes Teilchen dar. Die Unsicherheit in der Kenntnis des Ortes beträgt für ein solches Teilchen³ $\Delta x = \frac{a}{\sqrt{2}}$. Wir basteln uns nun das Ganze wieder durch eine Fouriertransformation aus ebenen Wellen zusammen. Damit ergibt sich dann die Darstellung der Wellenfunktion in Abhängigkeit von der Wellenzahl⁴ k :

$$\tilde{\psi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \psi(x) \exp(-ikx) = \dots = \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}}} \exp\left\{-\left(\frac{k-k_0}{\sqrt{2/a}}\right)^2\right\}.$$



Es ergibt sich auch im k -Raum wieder ein Gaussförmiges Wellenpaket, dessen Breite umgekehrt proportional zu a ist. Ein genauerer Blick auf die Breiten der

³ Die präzise Definition der Unsicherheit wird weiter unten nach der Diskussion des quantenmechanischen Messprozesses klarer. Mathematisch handelt es sich um die mittlere Streuung.

⁴ Die Rechnerei bei der Ableitung dieses Ergebnisses ist allerdings länglich und wird an dieser Stelle nicht durchgeführt.

Verteilungsfunktionen erlaubt die Diskussion einer ganz grundlegenden und allgemeinen Beziehung der Quantenmechanik, nämlich der *Heisenberg'schen Unschärferelation* für Ort und Impuls. Für die Unschärfe in der Kenntnis von k gilt

$\Delta k = \frac{1}{\sqrt{2a}}$ Ganz allgemein gilt, dass sich die Breiten der jeweiligen Funktionen im

Orts- und im k - oder Impulsraum reziprok zueinander verhalten. Es gilt allgemein:

$$\Delta x \Delta k \geq \frac{1}{2} \quad \text{bzw. für Ort und Impuls } p = \hbar k \quad \Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1.4-22)$$

Zurück zur Dynamik des Wellenpaketes: Nachdem wir nun zum Zeitpunkt $t=0$ das Wellenpaket durch eine Überlagerung von ebenen Wellen dargestellt haben und zudem wissen, wie sich ebene Wellen in Abhängigkeit von der Zeit fortentwickeln, können wir jetzt einfach jede einzelne ebene Welle mit dem Phasenfaktor gemäß $\exp(-j\omega t)$ multiplizieren und das Wellenpaket „loslaufen“ lassen. Wir können dann für spätere Zeiten die Wellenfunktion im Ortsraum „einfach“ durch eine Integration über alle Wellenzahlen k berechnen. In der praktischen Berechnung des Integrals mag das immer noch hässlich sein (und ist es hier auch), aber prinzipiell sind wir damit in der Lage alle zeitabhängigen quantenmechanischen Probleme dieser Art auf eine Integration zurückzuführen.

Die hier nicht durchgeführte Integration aller zeitabhängigen ebenen Wellen ergibt für die Wellenfunktion des Gauss-förmigen Wellenpaketes:

$$\psi(x, t) = \dots = \sqrt{\frac{a}{\sqrt{\pi}}} \frac{1}{\sqrt{a^2 + \frac{i\hbar t}{m}}} \exp\left(-\frac{a^2 k_0^2}{2}\right) \exp\left\{\frac{1}{2} \frac{(a^2 k_0 + ix)^2}{\left(a_2 + \frac{i\hbar t}{m}\right)}\right\} \quad (1.4-23)$$

bzw. für die zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsdichte

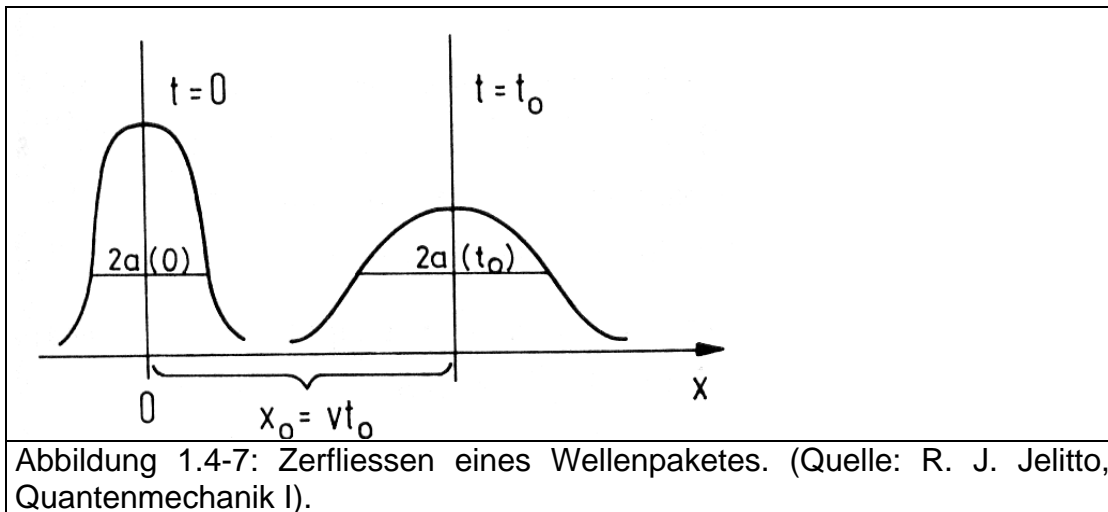
$$\rho(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a(t)} \exp\left\{-\left[\frac{x - \frac{\hbar k_0 t}{m}}{a(t)}\right]^2\right\}. \quad (1.4-24)$$

Analysiert man diesen Ausdruck genauer und stellt ihn wie in Abbildung 1.4-7 dargestellt grafisch dar, so können zwei wesentliche Eigenschaften von solchen Wellenpaketen festgehalten werden:

a) Das Wellenpaket zerfließt mit der Zeit, seine Halbwertsbreite im Ortsraum wird immer größer.

b) Der Schwerpunkt des Wellenpaketes bewegt sich mit einer Geschwindigkeit $v = \frac{\hbar k_0}{m}$, wobei k_0 gleich dem Schwerpunkt der Wellenfunktion im k -Raum ist.

Drückt man die Schwerpunktsbewegung durch einen Impuls aus, so gilt $p = mv = \hbar k_0$.



Die Geschwindigkeit, mit der sich der Schwerpunkt des Wellenpaketes fortbewegt, wird als Gruppengeschwindigkeit bezeichnet. Es gilt:

$$v_g = \frac{\hbar k_0}{m} = 2v_p. \quad (1.4-25)$$

Die Gruppengeschwindigkeit ist also doppelt so groß wie die Phasengeschwindigkeit. Dieses zunächst etwas ungewöhnlich anmutende Ergebnis geht zurück auf die Tatsache, dass die unterschiedlichen monochromatischen ebenen Wellen sich mit unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten fortbewegen und sich durch die variierende konstruktive Überlagerung der Schwerpunkt schneller fortbewegt als die zugrunde liegenden einzelnen Wellen.