

III.3 Freie Schrödinger-Gleichung

In Abwesenheit von Potential $V(x)$, d.h. für ein freies Teilchen mit Masse m , wird die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (III.1b) zu

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(t, \vec{r}). \quad (\text{III.31})$$

Zur Lösung dieser Gleichung kann man die in § II.4.2 d diskutierte Idee benutzen und erstens die damit assoziierte stationäre Schrödinger-Gleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r}) \quad (\text{III.32})$$

lösen, d.h. die Eigenfunktionen $\psi_E(\vec{r})$ zur Energie E bestimmen. Dann ist

$$\psi(t, \vec{r}) = \psi_E(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{III.33})$$

eine Lösung der Gl. (III.31).

Die Zeitableitung der Wellenfunktion (III.33) lautet nämlich

$$\frac{\partial \psi(t, \vec{r})}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar} \psi(t, \vec{r}),$$

so dass die Multiplikation der Gl. (III.32) durch den Faktor $e^{-iEt/\hbar}$ genau die Schrödinger-Gleichung (III.31) ergibt. \square

III.3.1 Ebene de Broglie-Welle

III.3.1 a Einstein-de Broglie-Beziehungen

Eine einfache Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen ist

$$\psi_E(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (\text{III.34a})$$

die Eigenfunktion der Gl. (III.32) zum Energie-Eigenwert

$$E = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} \quad (\text{III.34b})$$

ist. Dabei wird die Wahl des Vorfaktors $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ später motiviert. Die aus Gl. (III.33) resultierende Lösung der freien Schrödinger-Gleichung (III.31) ist dann

$$\psi(t, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{r})} \quad \text{mit } \omega \equiv \frac{E}{\hbar} = \frac{\hbar \vec{k}^2}{2m}, \quad (\text{III.34c})$$

d.h. eine ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k} und Kreisfrequenz ω .

Laut dem Ansatz von de Broglie^(w) soll

$$\vec{p} \equiv \hbar \vec{k} \quad (\text{III.35})$$

der Impuls des (freien) Teilchens sein. Dann ist

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\vec{p}^2}{2m} \equiv E_{\vec{p}} \quad (\text{III.36})$$

^(w)L. DE BROGLIE, 1892–1987

offensichtlich die kinetische Energie des Teilchens und die *ebene de Broglie-Welle* (III.34c) kann als

$$\psi(t, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{-i(E_{\vec{p}}t - \vec{p}\cdot\vec{r})/\hbar} \quad \text{mit} \quad E_{\vec{p}} \equiv \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (\text{III.37})$$

geschrieben werden.

Bemerkungen:

* Aus Gl. (III.35) folgt die *de Broglie-Gleichung*

$$\lambda = \frac{h}{|\vec{p}|} \quad (\text{III.38a})$$

zwischen der Wellenlänge $\lambda = 2\pi/|\vec{k}|$ der von de Broglie eingeführten *Materiewelle*, dem Planckschen Wirkungsquantum h und dem Impulsbetrag des Teilchens. Wiederum hängen die Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ der Welle und die Energie E des Teilchens über

$$E = h\nu \quad (\text{III.38b})$$

zusammen. Dabei soll die letztere Beziehung für Teilchen jeder Masse gelten, während Einstein^(x) sie in seiner *Lichtquantenhypothese* „nur“ für Photonen, d.h. die masselosen Lichtquanten, vorgeschlagen hatte [5]. Zusammen werden Gl. (III.38a) und (III.38b) als *Einstein–de Broglie-Beziehungen* bezeichnet.

* Wegen des Vorfaktors $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ haben die Eigenfunktion (III.34a) oder die ebene de Broglie-Welle (III.37) die Dimension $(\text{M L}^2 \text{T}^{-1})^{-3/2}$, während eine Wellenfunktion in Ortsdarstellung die Dimension $\text{L}^{-3/2}$ hat.

III.3.1 b Impulsoperator und ebene de Broglie-Wellen

Unter Betrachtung des de Broglie-Ansatzes (III.35) ist der Gradient der Eigenfunktion (III.34a)

$$\vec{\nabla} \psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} \right) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \frac{i\vec{p}}{\hbar} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar} = \frac{i\vec{p}}{\hbar} \psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r}),$$

so dass die Wirkung des Impulsoperators $\hat{\vec{p}}$ auf $\psi_{E_{\vec{p}}}$ einfach

$$\hat{\vec{p}}(\psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r})) = -i\hbar \vec{\nabla} \psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r}) = \vec{p} \psi_{E_{\vec{p}}}(\vec{r}) \quad (\text{III.39})$$

lautet. Das heißt, dass $\psi_{E_{\vec{p}}}$ auch Eigenfunktion zum Eigenwert \vec{p} des Impulsoperators ist — und somit kürzer als $\psi_{\vec{p}}$ bezeichnet werden kann:

$$\langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \equiv \psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}. \quad (\text{III.40})$$

Ein deutliches Problem dieser Eigenfunktion ist aber, dass sie nicht quadratintegrabel ist, denn $|\psi_{\vec{p}}(\vec{r})|^2 = 1/(2\pi\hbar)^3$ für alle $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$. Physikalisch heißt das, dass ein Zustand mit genau bestimmtem Impuls nicht existieren kann!

Dafür lautet das Überlappungsintegral zweier Eigenfunktionen $\psi_{\vec{p}'}$ und $\psi_{\vec{p}''}$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \psi_{\vec{p}''}(\vec{r})^* \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d^3\vec{r} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i(\vec{p}' - \vec{p}'')\cdot\vec{r}/\hbar} d^3\vec{r},$$

d.h.

$$\langle \vec{p}'' | \vec{p}' \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \psi_{\vec{p}''}(\vec{r})^* \psi_{\vec{p}'}(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta^{(3)}(\vec{p}'' - \vec{p}') \quad (\text{III.41})$$

^(x)A. EINSTEIN, 1879–1955

für beliebige Impulse $\vec{p}', \vec{p}'' \in \mathbb{R}^3$, entsprechend einer Orthogonalitätsbedingung für die Impuls-Eigenzustände, ähnlich der Relation (III.23) für die Ortseigenzustände. Diese Beziehung rechtfertigt auch im Nachhinein die Wahl des Vorfaktors $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ in Gl. (III.34a) bzw. (III.40).

III.3.2 Wellenpaket

III.3.2a Definition

Mathematisch ist die allgemeine Lösung der freien Schrödinger-Gleichung (III.31) eine lineare Superposition von ebenen de Broglie-Wellen (III.37) mit komplexen Koeffizienten

$$\psi(t, \vec{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} \varphi(\vec{p}) e^{-i(E_{\vec{p}}t - \vec{p} \cdot \vec{r})/\hbar} \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad \text{mit} \quad E_{\vec{p}} \equiv \frac{\vec{p}^2}{2m}. \quad (\text{III.42})$$

Eine solche Lösung wird *Wellenpaket* genannt.

Offensichtlich ist $\varphi(\vec{p}) e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar}$ die räumlich Fourier^(y)-Transformierte⁽¹⁵⁾ von $\psi(t, \vec{r})$. Demzufolge können einige Resultate der Fourier-Analyse angewandt werden, die Zusammenhänge zwischen $\psi(t, \vec{r})$ und $\varphi(\vec{p})$ liefern.

Bemerkungen:

* Gleichung (III.42) ist mathematisch eine Fourier-Darstellung des Wellenpakets $\psi(t, \vec{r})$. Dabei hätte man a priori Integrale sowohl über Wellenvektoren als auch über Frequenzen schreiben können. Die Letzteren treten aber nicht auf, weil nicht unabhängig von den Wellenvektoren sind, sondern mit ihnen über die Einstein–de Broglie-Beziehungen (III.38) und die *Dispersionsrelation* $E = \vec{p}^2/2m$ für massive Teilchen verknüpft.

* Oft wird $1/(2\pi\hbar)^{3/2}$ anstatt des Faktors $1/(2\pi\hbar)^3$ in Gl. (III.42) benutzt.

III.3.2b Eigenschaften von Wellenpaketen

Normierung

Dank dem Satz von Parseval^(z) (A.13) gilt

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(t, \vec{r})|^2 d^3\vec{r} = \int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (\text{III.44})$$

wobei die Integrale auf beiden Seiten gleichzeitig definiert sind. Insbesondere ist $\psi(t, \vec{r})$ quadratintegabel bezüglich \vec{r} genau dann, wenn $\varphi(\vec{p})$ quadratintegabel ist. Somit kann man eine auf 1 normierte Wellenfunktion in Ortsdarstellung $\psi(t, \vec{r})$ erhalten durch die Wahl einer Funktion $\varphi(\vec{p})$, die

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} = 1 \quad (\text{III.45})$$

erfüllt. Wir werden in § III.3.3 a sehen, wie man ausgehend von dieser Normierungsbedingung eine physikalische Interpretation von $\varphi(\vec{p})$ vorschlagen kann.

⁽¹⁵⁾In diesem Skript wird für die Fourier-Transformierte $\tilde{f}(\vec{k})$ einer Funktion $f(\vec{r})$ auf \mathbb{R}^3 die Konvention

$$\tilde{f}(\vec{k}) \equiv \int_{\mathbb{R}^3} f(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d^3\vec{r} \quad (\text{III.43a})$$

benutzt, so dass die Rücktransformation

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{f}(k) e^{ikx} \frac{dk}{2\pi} = \int_{\mathbb{R}^3} \tilde{f}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \quad (\text{III.43b})$$

lautet. Einige Eigenschaften der Fourier-Transformation werden im Anhang A zusammengefasst.

^(y)J. FOURIER, 1768–1830 ^(z)M.-A. PARSEVAL, 1755–1836

Lokalisation im Orts- und im Impulsraum

Je breiter der Träger — in einem weiten Sinne — von $\psi(t, \vec{r})$ ist, desto schmaler ist der Träger von $\varphi(\vec{p})$, und umgekehrt, wie im § III.3.3 b unten quantitativ charakterisiert wird.

Beispielsweise entspricht einer um einen Wert \vec{p}_0 lokalisierten Verteilung $\varphi(\vec{p})$ eine Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$, die signifikante Werte für ein breites Gebiet von Ortsvektoren $\vec{r} \in \mathbb{R}^3$ annimmt. Insbesondere korrespondieren sich die (nicht-normierbaren!) Ansätze

$$\varphi(\vec{p}) = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}_0) \quad \Leftrightarrow \quad \psi(t, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{-i(E_{\vec{p}_0} t - \vec{p}_0 \cdot \vec{r})/\hbar}. \quad (\text{III.46})$$

Umgekehrt kann man eine räumlich lokalisierte Ortsverteilung $|\psi(t, \vec{r})|$ erhalten, entsprechend der intuitiven Vorstellung eines Teilchens, indem man ein breiteres Spektrum $\varphi(\vec{p})$ an ebenen Wellen überlagert.

Gruppengeschwindigkeit

Sei angenommen, dass $\psi(t, \vec{r})$ und $\varphi(\vec{p})$ normiert sind, und dass beide im jeweiligen Raum relativ gut lokalisiert sind, und zwar $\psi(t, \vec{r})$ bzw. $|\psi(t, \vec{r})|^2$ um einen zeitabhängigen Wert $\vec{r}_{\max}(t)$ und $\varphi(\vec{p})$ bzw. $|\varphi(\vec{p})|^2$ um einen Impuls $\vec{p}_0 \equiv \hbar \vec{k}_0$. Wie hiernach bewiesen wird, ändert sich die Position $\vec{r}_{\max}(t)$ des Wellenpakets mit der *Gruppengeschwindigkeit*

$$\vec{v}_g \equiv \vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) \Big|_{\vec{k}_0}. \quad (\text{III.47})$$

Hierbei hängen die Kreisfrequenz ω und der Wellenvektor \vec{k} mit der Energie $E_{\vec{p}}$ und dem Impuls \vec{p} über die Einstein–de Broglie-Beziehungen (III.38) zusammen. Dazu bezeichnet $\vec{\nabla}_{\vec{k}}$ den Gradienten bezüglich \vec{k} , der hier in \vec{k}_0 auszuwerten ist.

Aus $\omega = \hbar \vec{k}^2 / 2m$ folgt nämlich

$$\vec{\nabla}_{\vec{k}} \omega(\vec{k}) = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$$

d.h. die Gruppengeschwindigkeit

$$\vec{v}_g = \frac{\vec{p}_0}{m} \quad (\text{III.48})$$

entsprechend der „klassischen“ Geschwindigkeit eines Teilchens mit Impuls \vec{p}_0 und Masse m .

Bemerkung: Im eindimensionalen Fall wird die Definition der Gruppengeschwindigkeit zu

$$v_g \equiv \frac{d\omega(k)}{dk}. \quad (\text{III.49})$$

Um zu zeigen, dass die Gruppengeschwindigkeit die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Wellenpakets darstellt, wird der Einfachheit halber die eindimensionale Formel benutzt — die Verallgemeinerung zum dreidimensionalen Fall ist problemlos. Dafür führt man zuerst eine Taylor-Entwicklung zur erster Ordnung der Dispersionsrelation $\omega(k)$ um k_0 :

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \frac{d\omega(k_0)}{dk} (k - k_0) + \mathcal{O}((k - k_0)^2).$$

Dabei kann die Ableitung definitionsgemäß durch v_g ersetzt werden:

$$\omega(k) \simeq \omega_0 + v_g (k - k_0) \quad (\text{III.50})$$

mit $\omega_0 \equiv \omega(k_0)$. Sei nun⁽¹⁶⁾

$$\psi(t, x) = \int \varphi(k) e^{-i[\omega(k)t - kx]} \frac{dk}{2\pi}$$

⁽¹⁶⁾Der Kurze halber wird mit ω und k gearbeitet, um zu betonen, so dass der Beweis nicht nur für die Wellenpakete der Wellenmechanik gilt, sondern allgemeiner.

ein eindimensionales Wellenpaket, wobei $\varphi(k)$ um k_0 lokalisiert ist. Genauer soll man annehmen, dass $\varphi(k)$ nur signifikante Werte in einem Bereich annimmt, wo die Taylor-Entwicklung (III.50) eine gute Näherung darstellt. Dann gilt

$$\psi(t, x) \simeq \int \varphi(k) e^{-i[\omega_0 t + v_g(k-k_0)t - kx]} \frac{dk}{2\pi} \simeq e^{-i\omega_0 t} \int \varphi(k_0 + k') e^{-i[v_g k' t - (k_0 + k')x]} \frac{dk'}{2\pi}, \quad (\text{III.51})$$

wobei in der zweiten Gleichung die Substitution $k \rightarrow k' \equiv k - k_0$ durchgeführt wurde. Insbesondere gilt zur Zeit $t = 0$

$$\psi(t=0, x) \simeq \int \varphi(k_0 + k') e^{i(k_0 + k')x} \frac{dk'}{2\pi}. \quad (\text{III.52})$$

Andererseits lässt sich Gl. (III.51) noch als

$$\psi(t, x) \simeq e^{-i(\omega_0 - v_g k_0)t} \int \varphi(k_0 + k') e^{i(k_0 + k')(x - v_g t)} \frac{dk'}{2\pi}$$

umschreiben: der Vergleich mit Gl. (III.52) zeigt, dass das Integral genau gleich $\psi(t=0, x - v_g t)$ ist. Daher gilt

$$|\psi(t, x)| \simeq |\psi(t=0, x - v_g t)|, \quad (\text{III.53})$$

was genau bedeutet, dass sich das „Signal“ $|\psi(t, x)|$, d.h. die Amplitude des Wellenpakets, mit der Geschwindigkeit v_g ausbreitet. \square

III.3.3 Impulsdarstellung

Da die Funktionen $e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}/\hbar}$ die Eigenfunktionen des Ortsoperators sind (§ III.3.1 b), kann man die Fourier-Darstellung (III.42) des Wellenpakets $\psi(t, \vec{r})$ mathematisch als die Zerlegung von $\psi(t, \vec{r})$ auf einem vollständigen Satz von Eigenfunktion sehen.

III.3.3a Wahrscheinlichkeitsinterpretation im Impulsraum

Die Funktion $\varphi(\vec{p}) e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar}$, multipliziert mit einem konstanten numerischen Faktor, ist dann der Koeffizient der Impulseigenfunktion zum Impuls \vec{p} in dieser Zerlegung. Laut Gl. (III.45) genügt das Integral über alle Impulse des Betragsquadrats dieses Koeffizienten einer Normierungsbedingung, wenn die Wellenfunktion im Ortsraum $\psi(t, \vec{r})$ selbst normiert ist.

Insgesamt weisen diese Eigenschaften darauf hin, die Zahl

$$|\varphi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (\text{III.54})$$

als die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Teilchen einen Impuls im infinitesimalen Volumenelement $d^3\vec{p}$ um den Wert \vec{p} hat, zu interpretieren. Anders gesagt ist $|\varphi(\vec{p})|^2$ eine Wahrscheinlichkeitsdichte im Impulsraum.

In Analogie zur Wahrscheinlichkeitsinterpretation (III.3) für die Wellenfunktion $\psi(t, \vec{r})$ des Teilchens in Ortsdarstellung, wird $\varphi(\vec{p}) e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar}$ *Wellenfunktion in Impulsdarstellung* genannt. Ähnlich der Gl. (III.24a) kann man

$$\varphi(\vec{p}) e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar} \equiv \langle \vec{p} | \psi(t) \rangle \quad (\text{III.55})$$

schreiben, wobei $|\psi(t)\rangle$ den Zustandsvektor (im Schrödinger-Bild) des Teilchens bezeichnet.

Bemerkungen:

* Der Phasenfaktor $e^{-iE_{\vec{p}}t/\hbar}$ spielt keine Rolle für die Wahrscheinlichkeit (III.54). Dies stimmt mit der Eigenschaft (II.54) der Koeffizienten eines Zustandsvektors in der Energiebasis überein — hier sind die Impulseigenfunktionen auch Energieeigenfunktionen. Dementsprechend wird manchmal auch nur $\varphi(\vec{p})$ als die Wellenfunktion in Impulsdarstellung gesehen.

* Ab jetzt wird der Faktor $1/(2\pi\hbar)^3$, z.B. in Gl. (III.54), als Teil des (Integrations)Maßes über den Impulsraum betrachtet.

III.3.3 b Unbestimmtheitsrelation

Dank der neuen Interpretation des Betragsquadrats $|\varphi(\vec{p})|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte, kann man den damit gewichteten Erwartungswert einer Funktion des Impulses definieren:

$$\langle f(\vec{p}) \rangle \equiv \int f(\vec{p}) |\phi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (\text{III.56})$$

ähnlich der Definition (III.9). Dabei wird natürlich angenommen, dass $|\phi(\vec{p})|^2$ auf 1 normiert ist.

Insbesondere kann man den Erwartungswert einer Komponente des Impulses, sagen wir mal p_x , sowie deren Quadrats betrachten:

$$\langle p_x \rangle \equiv \int p_x |\phi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}, \quad \langle p_x^2 \rangle \equiv \int p_x^2 |\phi(\vec{p})|^2 \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (\text{III.57})$$

Anhand dieser Erwartungswerte definiert man noch die Varianz von p_x

$$(\Delta p_x)^2 \equiv \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 = \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle, \quad (\text{III.58})$$

womit auch die Streuung $\Delta p_x \geq 0$ der Werte von p_x

Aus den allgemeinen Eigenschaften der Fourier-Transformation, vgl. Abschn. A.3.3, folgt für das Produkt dieser Streuung mit der durch Gl. (III.11) definierten Streuung der Werte von x die *Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation*

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (\text{III.59})$$

Diese stellt ein Sonderfall der allgemeineren Unbestimmtheitsrelation (II.17) dar.

III.3.3 c Allgemeine Beziehungen in Ortsdarstellung

Vollständigkeitsrelation

$$\hat{1}_{\mathcal{H}} = \int |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \frac{d^3\vec{p}}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (\text{III.60})$$