Advanced

Schrödingergleichung und Wasserstoffatom

- Im folgenden wird in *Kurzform* der Weg zur Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom skizziert. Dies ist, es sei nochmal darauf hingewiesen, ein *rein mathematisches* Problem.
  - Einige Vertrautheit mit partiellen Differentialgleichungen wird vorausgesetzt.

- Die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y,z)}{\partial z^2}\right)+\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}-E\right)\cdot\psi(x,y,z)=0$$

  - mit $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$

- Da es sich um ein radialsymmetrisches Problem handelt, macht man (als Mathematiker) jetzt automatisch eine Transformation von *cartesischen* (***x,y,z***) Koordinaten zu *Kugelkoordinaten* (**r, δ, φ**). Dies ist recht aufwendig, aber altbekannt. Um Verwechslungen des Winkels δ mit dem hier benutzten Zeichen für die partielle Differentiation auszuschließen, benutzen wir jezt das **"d"** als Symbol auch für partielle Ableitungen. Wir erhalten:

$$\frac{d^2\psi}{dr^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{d\psi}{dr}+\frac{1}{r^2}\left(\frac{2}{\sin\delta}\cdot\frac{d}{d\delta}\left(\sin\delta\cdot\frac{d\psi}{d\delta}\right)+\frac{1}{\sin^2\delta}\cdot\frac{d^2\psi}{d\varphi^2}\right)+\frac{8m_e\pi^2}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi=0$$

  - Sieht nicht gerade einfach aus. Aber nicht verzweifeln, der Mathematiker kennt so was und weiß, daß der nächste Schritt ein *Separationsansatz* ist: Wir probieren mal, ob eine Darstellung der gesuchten Lösung als *Produkt aus drei Einzelfunktionen*, die jede nur von *einer* der Variablen abhängt, weiterführt. Wir schreiben also versuchsweise

$$\psi(r,\delta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\delta)\cdot\Phi(\varphi)$$

- Nach scharfem Nachdenken folgt ziemlich schnell als erstes Ergebnis

$$\Phi(\varphi) = \exp\pm(i\cdot m\cdot\varphi)$$

für jedes ganzzahlige **m**

- Damit läßt sich die S.-Gleichung verkürzen auf die noch zu bestimmenden Funktionen $R(r)\cdot\Theta(\delta)$, wir erhalten

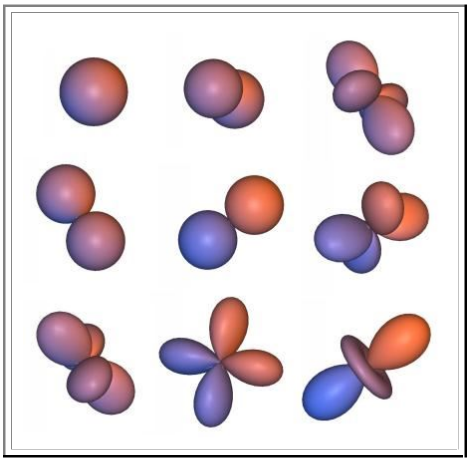
$$\frac{r^2}{R}\left(\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2}{r}\cdot\frac{dR}{dr}+\frac{8m_e\pi^2}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\right)\cdot R=-\frac{1}{\Theta}\cdot\left(\frac{1}{\sin\delta}\cdot\frac{d}{d\delta}\left(\sin\delta\,\frac{d\Theta}{d\delta}\right)-\frac{m^2\Theta}{\sin^2\delta}\right)$$

- Die Gleichheit zweier beliebiger Funktionen die von verschiedenen Variablen abhängen, wie sie die obige Gleichung verlangt, kann *nur* gegeben sein, wenn der linke und der rechte Term für beliebige Werte von ***r*** oder δ immer eine Konstante, wir nennen sie mal α, ergibt.
  - Damit haben wir jetzt *zwei* Differentialgleichungen, eine für **R** und eine für Θ. Schauen wir zunächst die für Θ näher an. Wir haben (gleich etwas umgeschrieben)

$$\frac{1}{\sin\delta}\cdot\frac{d}{d\delta}\left(\sin\delta\,\frac{d\Theta}{d\delta}\right)+\left(\alpha-\frac{m^2}{\sin^2\delta}\right)\Theta=0$$

  - Der Mathematiker freut sich, denn diese Geichung kennt er: Es ist die Definitionsgleichung für die **Kugelflächenfunktionen**, altbekannt (wenn auch nicht leicht zu lösen) von vielen klassischen Problemen.

- Zunächst zeigt sich, daß diese Gleichung *nur* Lösungen hat falls
$\alpha = (k + m) \cdot (k + m + l)$
gilt, wobei **k** und **m** eine positive ganze Zahl sein muß. Wir benutzen hier gleich das Symbol "**m**", weil es sich herausstellen *wird*, daß es identisch sein muß zu dem bereits eingeführten **m**.
  - Für **k + m** benutzen wir ein neues Symbol, nämlich **l**, und nennen die zu α **= l · (l + 1)** gehörende Lösung "***Kugelwellenfunktion l-ter Ordnung***".
  - Davon gibt es **l + 1** verschiedene, da **m** den Wertebereich von **0** bis **l** durchlaufen kann (genau hinschauen).
- Man kann jetzt die Mannigfaltigkeit der Lösungen durchgehen. Sie sind alle bekannt und jeder hat sie schon gesehen:



  - Dabei ist der Wert für **l** entscheidend für die Komplexität: Für **l = 1** gibt es eine Kugel; für **l = 2** die Kugeldoppelkeule, etc. Der Wert für **m** gibt die verschiedenen Orientierungen im Raum oder sonstige Varianten wieder.
- Wenden wir uns der Differentialgleichung für **R** zu. Statt mit α können wir die Gleichung jetzt mit **l · (l + 1)** formulieren und erhalten

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\,\frac{dR}{dr} + \left(\frac{8m_e\pi^2 \cdot E}{h^2} + \frac{8m_e\pi^2 e^2}{4h^2\pi\epsilon_0 r} - \frac{l \cdot (l+1)}{r^2}\right) \cdot R = 0$$

  - Jetzt wird es trickreich. Auch der Mathematiker braucht uns wieder: Von allem *möglichen* Lösungen, die diese Differentialgleichung noch zuläßt, müssen einige auf Grund physikalischer Kriterien ausgeschieden werden, d. h wir müssen *Randbedingungen* definieren, z.B. daß $\psi(r \to \infty) = 0$ sein muß - sehr weit weg vom Atomkern wollen wir keine Elektronen mehr finden!
- Nach längerer Rechnung findet man zwei wichtige allgemeine Aussagen
- **1.** Alle Lösungen kann man wie folgt darstellen:

$$R = v(r) \cdot \exp - \left(r \cdot \left(\frac{-\,8m_e\pi^2 \cdot E}{h^2} \right)^{1/2} \right)$$

  - with **v(*r*)** being some function that must now be determined from a somewhat simpler differential equation resulting after plucking this formula into the differential equation for **R(*r*)**.
  - Note that the argument of the exponential in the equation for **R** contains the root of something negative: $(-8m_e\pi^2 \cdot E/h^2)^{1/2}$ - this is the point where the solutions of the S.- equations become *complex*!
  - (Entschuldigung; ist so reingerutscht - aber Englisch muß für einen Materialwissenschaftler selbstverständlich sein).
- **2.** Lösungen existieren *nur* falls immer gilt

$$\left(\frac{8m_e\pi^2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 h^2}\right)^2 = n^2 \cdot \frac{8m_e\pi^2 \cdot E}{h^2}$$

  - wobei **n = 1,2,3,4**... sein muß.

- Damit haben wir eine Formel für die *Energie* gefunden, die uns bekannt vorkommt: .

$$E_n = -\frac{1}{n^2}\,\frac{m_e{}^4}{8\epsilon_0{}^2\,h^2}$$

- Wenn man die Lösungen jetzt schließlich ausrechnet (mit erheblicher Mühe), findet man, daß der Radialteil der Wellenfunktion, also **R(*r*)**, von ***r* = 0** ausgehend immer schnell auf **0** abklingt, wobei er je nach **n**, noch ein paar Male (**n - 1** mal, um genau zu sein) zwischen positiven und negativen Werten hin und her oszilliert - so haben wir das auch schon gemalt.
- Nun setzen wir alles zusammen, bilden also das Produkt

$$\psi(r,\delta,\varphi) = R(r)\cdot\Theta(\delta)\cdot\Phi(\varphi)$$

- Damit bekommen wir:
  - **1.** genau die *Orbitale*, die wir als Lösungen einfach postuliert haben,
    2. Die diversen Beziehungen zwischen den drei *Quantenzahlen* **n, l, m**, die aus der Lösung "herausgefallen" sind,
    3. Eine simple Gleichung für die Gesamtenergie **E**, die beim Wasserstoffatom nur von der *Hauptquantezahl **n*** abhängt, und
    4. ein Gefühl dafür, was auf uns zukäme, wenn wir jetzt zum **He** Atom schreiten würden, oder noch ein Magnetfeld einschalten, oder sonst noch ein bißchen zusätzliche Komplexität einführen.

- Wow!!! Es könnte jetzt der Eindruck entstanden sein , das sei *schwierig*.
  - Ist es aber nicht - es ist nur *kompliziert*. Wir haben halt keine einfache Methode, relativ einfache dreidimensionale Körper durch mathematische Gleichungen darzustellen.
  - Sind die oben gezeigten Kugelwellenfunktionen schwer *vorstellbar*?
- Eben! Nur die Formeln drumrum sind länglich. Da wir weder Mathematiker noch Physiker sind, lassen wir uns von dem mathematischen Gerüst nicht schrecken - meistens reicht das Vorstellungsvermögen für das was die Gleichungen beschreiben für unsere Zwecke völlig aus.