

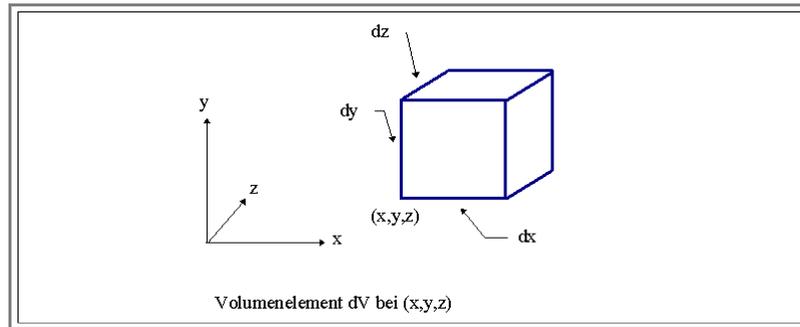
2.1.3 Schrödingergleichung und Wasserstoffatom

- Bohrsches Postulat, Materiewellen, Unschärferelation: Alles hing irgendwie zusammen, beantwortete bisher ungelöste Fragen, gab sogar - durch das Experiment überprüft - quantitativ richtige Antworten auf einige Fragen - aber letztlich war das alles nur Stückwerk, es fehlte der große theoretische Überbau.
- 1925 erschien das "Dreimännerwerk": Werner **Heisenberg**, Max **Born** und Pascal **Jordan** "erfanden" (oder "fanden"?) und veröffentlichten eine konsistente mathematische Theorie der Welt der Atome, die **Quantenmechanik**.
 - Ihr mathematisches Gerüst beruhte auf der (den Physikern damals fremdartigen) **Matrixalgebra**.
 - Wolfgang **Pauli** zeigte dann, daß die Bohrsche Version des Wasserstoffatom ganz organisch (wenn auch mit beträchtlichem mathematischem Aufwand) in der neuen Quantenmechanik steckte. Der Durchbruch war erreicht. Doch die algebraische Quantenmechanik war schwer und unanschaulich.
- Aber gleich darauf, 1926, brachte Erwin **Schrödinger** die **Quantentheorie** in die gebräuchlichste Form, ausgedrückt in einer (den Physikern geläufigen) partiellen Differentialgleichung vom Typus einer **Wellengleichung**, eben der berühmten **Schrödingergleichung**.
 - Kurz danach konnte er auch zeigen - was durchaus nicht offensichtlich ist - daß die Heisenbergsche Matrizen-Quantenmechanik und seine Wellengleichung exakt dasselbe beschrieben, lediglich in anderer (mathematischer) Sprache.
- Lösungen der Schrödingergleichung führten zu exakt denselben Energien der Elektronen des Wasserstoffatoms, die schon Bohr erhielt - aber die Schrödingergleichung war ein neues Axiom, ein **neues universelles Naturgesetz**, und nicht nur eine Erweiterung der klassischen Mechanik mit künstlichen Quantenbedingungen.
 - Sie war **universell** anwendbar und nicht auf das Wasserstoffatom beschränkt.
 - Die Schrödingergleichung verleiht **allen** Teilchen (auch großen) Welleneigenschaften. Das Problem des Wasserstoffatoms reduziert sich auf das Auffinden der Lösungen, die für das gegebene Potential die möglichen (dreidimensionalen) **stehenden** Wellen beschreiben. Mathematisch ist das nahezu identisch mit der Berechnung stehender akustischer Wellen in einem kugelförmigen Resonator - schwierig, aber nichts besonderes.
 - Stehende Wellen müssen es sein, denn "laufende" Wellen würden ja bedeuten, daß das Atom auseinanderfließt.
- Das große Problem war und ist aber: Was exakt "welt"? In der Schrödingergleichung ist es einfach ein neuer mathematischer Begriff, die **Wellenfunktion** $\psi(\mathbf{r})$ des Teilchens (oder, bei mehreren Teilchen mit den Ortsvektoren $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i$ dann die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i)$ des Systems).
 - Strikt mathematisch gesehen, ist $\psi(\mathbf{r})$ irgendeine Funktion. Physikalisch gesehen muß $\psi(\mathbf{r})$ aber "irgendwie" das physikalische System beschreiben, für das wir die Schrödingergleichung aufgestellt und gelöst haben. Und eine physikalische Beschreibung heißt immer, daß wir **ausrechnen** können, was wir in einem Experiment **messen** werden.
 - In $\psi(\mathbf{r})$ müssen also messbare Dinge - Ort, Impuls, Energie, usw. - codiert sein, wenn es physikalisch signifikant sein soll.
- Widmen wir uns also den Eigenschaften der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$. Ein erster Stolperstein beim Versuch zu verstehen was $\psi(\mathbf{r})$ darstellt ist die Tatsache, daß $\psi(\mathbf{r})$ in der Regel eine **komplexe Größe** ist - das gab es in der Physik bisher nicht!
 - Aufpassen!** Die Tatsache, daß man auch in der **klassischen Physik** mit Hilfe der **Eulerbeziehung** gelegentlich komplex **rechnet** um mathematisch eleganter vorgehen zu können, bedeutet **nicht**, daß die behandelten Größen selbst komplex sind. Im Zweifel ist immer nur der Realteil gemeint! Dies gilt insbesondere bei der Behandlung des **Wechselstroms in der Elektrotechnik**, aber auch z.B. bei der Behandlung von klassischer Interferenz.
- Mit einer intrinsisch oder inherent komplexen Wellenfunktion als Beschreibung einer physikalischen Realität erfolgt also ein kompletter Bruch sowohl mit der klassischen **Physik**, als auch mit der herkömmlichen Betrachtung der Natur, der Naturphilosophie oder **Metaphysik**.
 - Da wir keine imaginären messbaren Größen kennen, folgt sofort, daß die Wellenfunktion eine höhere Abstraktionsebene darstellt als die gewohnten meßbaren physikalischen Größen. Sie kann also nicht direkt gemessen werden, sondern muß die gewünschte Information "codiert" enthalten.
 - Die Schrödingergleichung ist damit **erstmal**s in der Physik eine Gleichung für eine **abstrakte** Größe, eine Größe die nicht mehr direkt gemessen werden kann, und die damit den menschlichen Sinnen unzugänglich bleibt. Denn nur was sich über ein (noch so kompliziertes) Meßgerät in eine Größe transformiert, die der Mensch sehen, hören, fühlen, schmecken oder riechen kann, betrachten **wir** als real, als unmittelbar existent.
 - Die Diskussion über die "wirkliche" Bedeutung der Wellenfunktion hält an. Gerade jetzt lebt sie wieder auf; ein Blick auf die in den letzten Jahren veröffentlichten **populärwissenschaftlichen Bücher** zum Thema - meistens von Physik Nobelpreisträgern - zeigt dies ganz plastisch.

Obwohl es ungeheuer reizvoll sein kann, sich mit dieser Thematik zu beschäftigen - es handelt sich letztlich um eine der wenigen ganz großen intellektuellen Herausforderungen, die sich der Wissenschaft noch stellen (eine andere Herausforderung dieser Größenordnung ist z.B. die Frage nach der "Natur" des Bewußtseins (Was ist Leben, insbesondere bewußtes Leben?)) - müssen wir uns im Rahmen der Einführung in die Materialwissenschaft darum nicht kümmern. Wir nehmen einfach nur folgenden Satz zur Kenntnis:

Das **Betragsquadrat**
 $|\psi(\mathbf{r})|^2$
 der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ eines Teilchens
 an einem gegebenen Ort $\mathbf{r} = (x, y, z)$
 ist ein Maß für die **Wahrscheinlichkeit**,
 daß das betrachtete Teilchen an diesem Ort zu finden ist.

Diese Aussage, die wir hier einfach als eine Art Axiom hinnehmen, gilt es nun mathematisch auszudrücken:



- Den Ort definieren als ein differentielles Volumenelement dV ; also als ein Würfelchen mit einer Ecke bei der betrachteten Koordinate (x, y, z) und der Kantenlänge dx, dy, dz .
 - Am Ort (x, y, z) hat die Wellenfunktion den (komplexen) Wert $\psi(x, y, z)$.
- Das **Betragsquadrat der Wellenfunktion** ist gegeben durch

$$\text{Betragsquadrat} = \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z)$$

- d.h. der komplexe Wert der Funktion an der Stelle (x, y, z) multipliziert mit dem **konjugiert komplexen** Wert $\psi^*(x, y, z)$. Es ist damit schlicht der **Betrag** der komplexen Zahl, manchmal auch **Modul** genannt.
- Die Wahrscheinlichkeit $w(x, y, z)$, das Teilchen im betrachteten Volumenelement $dV = dx dy dz$ zu finden, ist dann proportional zur Größe des Volumenelements und es gilt

$$w(x, y, z) = \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z) \cdot dx dy dz$$

$$\frac{w(x, y, z)}{dV} = \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z)$$

Dies bedeutet, daß das Betragsquadrat der Wellenfunktion eine "**Wahrscheinlichkeits dichte**" dafür ist, das betrachtete Teilchen bei der gewählten Koordinate zu finden.

- Man nennt $w(x, y, z)$ auch die **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Teilchens am Ort (x, y, z) ; d.h. man läßt das "....**dichte**" weg, da jeder und jede weiß was gemeint ist und "Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte" ja auch nicht unbedingt zu den schönsten deutschen Wörtern zählen würde.

Da die **Wahrscheinlichkeit w**, das Teilchen **irgendwo** in einem **beliebig großen Volumen** zu finden immer **w = 1** sein muß, gilt grundsätzlich eine **Normierungsbedingung** der Form

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x, y, z) \cdot \psi^*(x, y, z) \cdot dx dy dz = 1$$

Die **Schrödingergleichung** bestimmt nun die **Wellenfunktion** ψ für das betrachtete System. In ihrer allgemeinsten Form ist sie eine **lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung** für die Variablen **Ort** und **Zeit** der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}, t)$. Wir werden sie im 2. Teil, **der Einführung in die Materialwissenschaft II**, in dieser **allgemeinsten Form** der **zeitabhängigen Schrödingergleichung** kennenlernen.

Wenn man die Differentialgleichung löst, erhält man die Wellenfunktion für das betrachtete Problem und weiß damit, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich die betrachteten Teilchen wo befinden werden.

Die Wellenfunktion ist aber noch mehr. Sie enthält nämlich **alle** Informationen über das betrachtete Teilchen oder System. Man kann diese Informationen über spezielle mathematische Manipulationen der Wellenfunktion erhalten; das ist für uns an dieser Stelle aber nicht wichtig. Wer aber aus Neugier gern mehr wissen will, soll Kapitel **16** (der **18.** Auflage) im "**Gerthsen**" lesen.

Hier wollen wir uns die Aufgabe erleichtern, und nur Systeme betrachten, in denen sich zeitlich nichts mehr ändert - die in sich ruhend **zeitlich stationär** sind. Ein Beispiel dafür ist jedes beliebige Atom, das heute so vorliegt wie gestern und morgen und in alle Zukunft - sofern von außen nicht eingegriffen wird.

Für diese stationären Zustände gibt es die **vereinfachte**, nämlich **zeitunabhängige Schrödingergleichung**, in der die **Zeit als Variable nicht mehr vorkommt**.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung für **ein** Teilchen der Masse **m** lautet

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{\partial z^2} \right) + \left(U(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) - E \right) \cdot \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = 0$$

Dabei ist **E** die **Gesamtenergie**, i.d.R. also kinetische plus potentielle Energie, und **U** die **potentielle Energie** des betrachteten Systems; $\hbar = \text{"h quer"} = h/2\pi$ hatten wir schon.

Da der **Energieerhaltungssatz** auch in der Quantenmechanik gilt, ist die **Gesamtenergie E** eine feste Zahl, die nicht von den Koordinaten abhängt, während die potentielle Energie **U(x,y,z)** natürlich eine beliebige Funktion der Koordinaten sein kann.

Diese vergleichsweise simple Differentialgleichung hat ungeahnte Konsequenzen. Denn sie enthält in ihrer vollen (zeitabhängigen) Form letztlich die Newtonschen Grundgleichungen, und, in einer erweiterten Form (dann **Dirac - Gleichung** genannt), die **Maxwell-Gleichungen** inklusive der speziellen **Relativitätstheorie** !

In anderen Worten: Sie ist eine der **fundamentalsten Gleichungen der Physik**.

Mit der Schrödingergleichung wurde die gesamte Chemie ein Untergebiet der Physik - wenigstens vom Prinzip her, wenn schon nicht in der Praxis, denn sie enthält alles was man über Atome, Moleküle und ihre Reaktionen wissen kann - im Prinzip.

Wer der Schrödingergleichung hier das **erste Mal begegnet**, sollte den Link betätigen.

Das einzige was wir **hineinstecken**, ist die **potentielle Energie des Teilchens**, **U(x,y,z)**.

Der **Energieerhaltungssatz**, der nach wie vor gültig ist, sagt uns, daß die **Gesamtenergie E** konstant sein muß! Wir kennen sie nur nicht - und das bedeutet, daß sie neben der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ aus der Lösung der Schrödingergleichung herauskommen muß.

Wie das Ganze "funktioniert", macht man sich am besten an einem Beispiel klar:

Wir stellen jetzt mal die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom auf, oder, um ganz exakt zu sein, die Schrödingergleichung **für das Elektron des Wasserstoffatoms**.

Dabei muß nur für die **potentielle Energie U(r)** des Elektrons im elektrischen Feld des Atomkerns (der eine pos. Elementarladung trägt), also für das **Potential** des Elektrons, der richtige Ausdruck eingesetzt werden. Er lautet

$$U(r) = - \frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}$$

wobei **r** den Abstand vom Atomkern bezeichnet, d.h.

$$r = |\underline{r}| = \left(x^2 + y^2 + z^2 \right)^{1/2}$$

Die Schrödingergleichung lautet dann:

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

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

- Damit sind wir auf dieser Stufe vielleicht nicht mit unserem Latein, aber doch mit unserer Mathematik am Ende, denn diese Gleichung können wir nicht so schnell lösen wie das für den Fortgang der Vorlesung nötig wäre. Für die mathematisch Interessierten ist der Lösungsweg aber im Link: [Schrödingergleichung und Wasserstoffatom](#) beschrieben.
- Wir können aber *einfach akzeptieren*, daß diese Differentialgleichung bekannte Lösungen hat, die wir im folgenden beschreiben. Zunächst stellen wir fest, daß es (*unendlich*) *viele* Lösungen dieser Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom gibt, sie unterscheiden sich in mindestens einer von *drei Quantenzahlen*, die fester Bestandteil der Lösung sind. Diese drei Quantenzahlen haben *Namen*:
- **Hauptquantenzahl** $n = 1, 2, 3, \dots$, d.h. alle positiven natürlichen Zahlen beginnend mit 1.
 - **Nebenquantenzahl** $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$, d.h. alle natürliche Zahlen sind erlaubt, die um 1 kleiner sind als n .
 - **magnetische Quantenzahl** $m = l, l - 1, \dots, 0, \dots, -l$, d.h. alle ganzen Zahlen zwischen $-l$ and $+l$ sind erlaubt.
- Dazu kommt noch eine *vierte* Quantenzahl, die zwar nicht aus der Schrödingergleichung "herauskommt", aber als eine Grundeigenschaft des Elektrons sich (trivial) überlagert, die:
- **Spinquantenzahl** $s = +1/2$ oder $-1/2$ - unabhängig von allen anderen Quantenzahlen
- s , wie gesagt, ist dabei nicht eine aus der Lösung der Schrödingergleichung abfallende Quantenzahl, sondern kommt von der fundamentalen Eigenschaft des Elektrons, wie auch aller anderen [Elementarteilchen](#), einen **Spin** zu haben - wir werden das [in Kürze näher betrachten](#).
- Jede der obigen Lösungen gilt für jede der beiden möglichen Spinquantenzahlen s - damit verdoppelt sich schlicht die Lösungsmannigfaltigkeit. Um zwischen den beiden Spinquantenzahlen zu unterscheiden malt man gerne ein Pfeilchen "rauf" oder "runter" sobald man in bildliche Darstellungen geht.
 - Für Puristen sei angedeutet: Nimmt man statt der hier dargestellten Schrödingergleichung die [oben schon erwähnte](#) erweiterte Form der Dirac Gleichung, ist auch der Spin in der Grundgleichung enthalten.
- Ein konkreter Satz Quantenzahlen beschreibt damit einen der möglichen **Zustände** des Systems. Weiterhin ergibt sich für jede der durch einen Satz Quantenzahlen definierten möglichen Lösungen oder, einfacher gesagt, für jeden Zustand, *eine* bestimmte **Gesamtenergie** E . Damit erhalten wir das Lösungsschema:

| | |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| Lösungen: | $\psi = \psi_{n, l, m, s}(x, y, z)$ |
| Zugehörige Energien: | $E = E_{n, l, m, s}$ |

- Die Energie für einen bestimmten Satz von Quantenzahlen (= Zustand), z.B. $E_{2, 1, 0, 1/2}$ *kann*, aber *muß* sich nicht von der Energie zu einem anderen Satz von Quantenzahlen unterscheiden.
- Sind die Gesamtenergien zu zwei verschiedenen Zuständen gleich groß, bezeichnet man dies als **Energieentartung** oder einfach *Entartung*; man sagt, die Energie sei bezüglich dieser Quantenzahlen *entartet*.
- Zur leichteren Unterscheidung und zum besseren Memorieren der zu einem Zustand gehörenden Quantenzahlsätze hat man die Werte der *Nebenquantenzahl* mit *Buchstaben* bezeichnet. Per Konvention (und aus historischen Gründen) gilt
- $l = 0$ heißt **s**
 - $l = 1$ heißt **p**
 - $l = 2$ heißt **d**
 - $l = 3$ heißt **f**
 - Größere Werte interessieren hier nicht mehr.
- Das obige Beispiel wird demnach wie folgt geschrieben:

$$E_{2, 1, 0, 1/2} = E_{2, p, 0, 1/2}$$

- Wie aber sieht denn nun irgendeine der möglichen *Wellenfunktionen* aus? Und was bedeuten die Lösungen für die innere Struktur der Atome und daraus folgend, den Aufbau der Materie? Dies wollen wir im nächsten Unterkapitel genauer anschauen.
- Zum Schluß eine nicht mehr einfache "richtige" Übung, die uns die Mathematik der Schrödingergleichung sowie die Interpretation der Lösung ein bißchen näher bringen soll.
- Wir betrachten die Wellenfunktion eines Elektrons in Gebieten mit konstantem, aber verschiedenem Potential, die direkt aneinander grenzen. Für jedes Gebiet ist die Lösung recht einfach; die Lösungen müssen aber im Grenzbereich zueinander passen.
 - Dies läßt sich wie immer (man kann zum Beispiel an das "Balkenbiegen" der Technischen Mechanik denken) durch geeignete Wahl der freien Integrationskonstanten bewirken, die dann durch die gegebenen Randbedingungen festgelegt werden.
 - Das Ergebnis - zunächst noch reine Mathematik - enthält in der physikalischen Interpretation eine der unerwarteten Überraschungen der Quantentheorie: Den **Tunneleffekt**, die Möglichkeit, daß ein Teilchen durch eine Mauer "tunnelt", d.h. plötzlich auf der anderen Seite einer Mauer auftaucht, zu der es kein wie auch immer geartetes klassisches Analogon gibt.

Übung 2.1-5

Elektron und Potentialstufe

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.1.3