

2.3.2 Wellenfunktion und Schrödingergleichung

Das Ziel und der Weg dorthin

Dies ist ein sehr gehaltvolles Modul! Es wird empfohlen, zusätzlich die Module zur "ergänzenden Quantentheorie" zu lesen.

- Ein **ET&IT -Ingenieur** braucht das zwar vielleicht nicht zu beherrschen, ein **Mensch** (und die **ET&IT-Ingenieurin**) mit einem Minimum an Allgemeinbildung braucht es aber schon, um zu verstehen, was auf atomarer Ebene los ist!

Berechnen wir mal klassisch das Sonnensystem, aber mit **allen** Planeten und Monden und den jeweiligen Wechselwirkungen.

- Das Ziel besteht darin, die Positionen $\underline{r}_i(t)$ der Schwerpunkte aller N Teilnehmer i (Sonne, Planeten, Monde, ...) als Funktion der Zeit auszurechnen. Alternativ reicht auch der Impuls $\underline{p}_i(t)$. Die Energie – konstant für das gesamte System – ergibt sich dann daraus.
- Wir benutzen hier die Newtonsche Grundgleichung in folgender Form, in der links die Wirkung (Beschleunigung) und rechts die Ursache (Kraft) steht:

$$\frac{d^2 \underline{r}_i}{dt^2} = \frac{1}{m_i} \underline{F}_i(t)$$

- In anderen Worten: Die momentane Beschleunigung des Körpers i (und daraus seine Bahn) ergibt sich als der Kehrwert der Masse m_i mal der momentanen Kraft \underline{F}_i . Bei einem gegebenen Potential kommt diese Kraft durch Addition der negativen Ableitungen (nach den Koordinaten von Körper j) der Potentiale zwischen Körper i und allen anderen j im Abstand $\underline{r}_{ij}(t)$ zustande:

$$\underline{F}_i(t) = - \sum_{j \neq i} \nabla_j U(\underline{r}_{ij}(t))$$

- Diese Beschreibung kann bei jedem klassischen Vielteilchenproblem verwendet werden; welches Problem konkret behandelt wird, bestimmt das Potential. Beim Sonnensystem ist $U(\underline{r}_{ij})$ das Gravitationspotential zwischen den Körpern i und j . Es ist mathematisch bis auf einen Zahlenfaktor identisch mit dem (anziehenden) Coulombpotential.
- Betrüblich ist: Niemand kann das resultierende Gleichungssystem (es sind N gekoppelte Differentialgleichungen) für mehr als $N=2$ Körper analytisch lösen. Sonne + Erde geht; Sonne + Erde + Mond, das sog. "Dreikörperproblem", geht analytisch nicht mehr. Numerisch ist es aber kein allzu großes Problem.

Ganz allgemein betrachtet, ist das Potential $U(\underline{r})$ der **Input** des zu lösenden Problems, und die Koordinaten $\underline{r}(t)$ sind der **Output**. Die Newtonschen Grundgesetze stellen die **Verknüpfung** von Input und Output her.

- Eine solche formale Struktur findet man immer wieder in der Physik – auch in der Quantenmechanik!

Jetzt berechnen wir mal **quantenmechanisch** das Wasserstoffatom – ein System aus einem Elektron, das sich um ein Proton bewegt. Klassisch wäre das Problem vollständig analog zum Erde-Sonne-Problem. Wir beginnen mit der Definition von **Input**, **Output** und **Verknüpfung**.

- Input:** Potential (hier das Coulombpotential)

$$U(x, y, z) = U(r) = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r|}$$

- Output:** Wellenfunktion $\psi(x, y, z)$
- Verknüpfung:** [Schrödingergleichung](#)

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

● Dabei ist $\hbar = h/(2\pi)$ und $h = \text{Plancksches Wirkungsquantum} = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ und m die Masse des betrachteten Teilchens (hier die des Elektrons). E ist die immer extrem wichtige **Gesamtenergie** des zu berechnenden Systems.

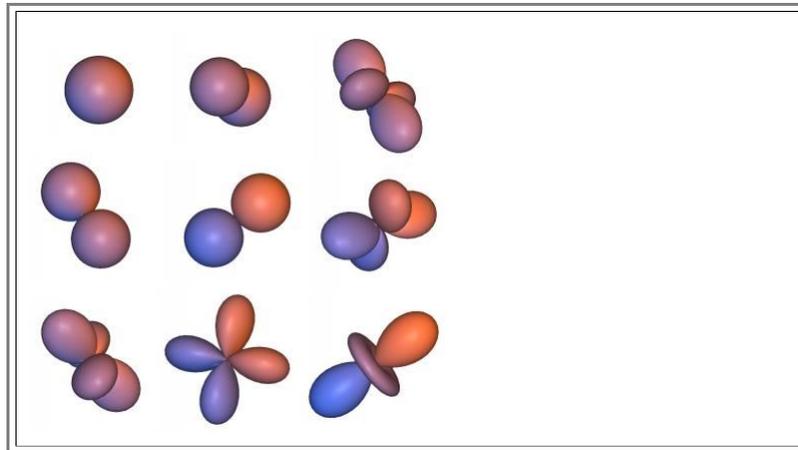
▸ Strukturell gibt es keinen prinzipiellen Unterschied zur klassischen Vorgehensweise: Alle relevanten Informationen über das zu berechnende System stecken im Potential $U(\mathbf{r})$, und wir lösen eine Differentialgleichung, die $U(\mathbf{r})$ enthält.

● Im Vergleich zu der Differentialgleichung der Newtonschen Welt kommt die **Zeit** hier überhaupt nicht vor! Merkwürdig. Das gilt aber nur für **zeitunabhängige** Potentiale.

● Generell gilt: Was immer als Lösung der obigen (zeitunabhängigen) Schrödingergleichung herauskommt, darf mit dem **Phasenfaktor** $\exp(i\omega t)$ multipliziert werden, falls die Zeitabhängigkeit explizit gewünscht wird. Die Kreisfrequenz ω ist über $E = \hbar\omega$ definiert. Dieser Phasenfaktor ist aber weitgehend bedeutungslos und wird hier immer weggelassen.

▸ Für das Wasserstoffatom läßt sich die Schrödingergleichung **gerade noch analytisch lösen** (mit gewissen Vereinfachungen).

● Man erhält ∞ viele Lösungen für die Wellenfunktion, von denen die einfacheren ungefähr so aussehen (dargestellt ist das Maximum der Wellenfunktion):



● Wir verzichten auf die Wiedergabe der Formeln (viel zu lang), beachten aber, dass es für die ∞ vielen Lösungen eine klare Numerierungssystematik gibt, die am besten durch **drei** Numerierungsindizes, die wir ab sofort **Quantenzahlen** nennen, dargestellt werden kann:

einzelne Wellenfunktion: $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$

n : Hauptquantenzahl; $n = 1, 2, 3, \dots$

l : Nebenquantenzahl; $l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$

Dazu gehören folgende "symbolische Werte":
s (zu $l=0$), p (zu $l=1$), d (zu $l=2$), ...

m : magnetische Quantenzahl;
 $m = l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -l$

● Außerdem erhält man für jede Lösung die Gesamtenergie E als

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

- Wer's nicht glaubt, schaut sich den Rechnungsgang im [Link](#) an.
- Jede der möglichen Wellenfunktion $\psi_{n,l,m}(x,y,z)$ plus die zugehörige Gesamtenergie E_n beschreibt *einen möglichen Zustand* des Systems "Elektron im Wasserstoffatom".
 - Da die Quantenzahlen l und m in der Energieformel nicht auftauchen, ist die Energie für alle Zustände mit gegebener Hauptquantenzahl n und allen damit möglichen Werten von l und m identisch; weil sich diese Zustände nicht in der Gesamtenergie unterscheiden, bezeichnet man sie als diesbezüglich **entartet**.
 - Wir könnten jetzt einen Potentialtopf für das Wasserstoffatom zeichnen mit ausgerechneten Energieniveaus *und* einer Angabe, wieviele Elektronen auf einem dieser Niveaus Platz haben. Ein Beispiel: Für $n=2$ kann l die Werte **0** und **1** annehmen, ferner gehören dazu $m=0$ für $l=0$ sowie $m=0, +1$ und -1 für $l=1$. Wir haben also für $n=2$ die Lösungsmannigfaltigkeit $\psi_{2,0,0}$, $\psi_{2,1,0}$, $\psi_{2,1,-1}$ und $\psi_{2,1,+1}$; alle **4** Wellenfunktionen beschreiben Lösungen mit derselben Gesamtenergie E_2 .
 - Zum Energieniveau E_2 gehören also **4** Zustände, es ist damit vierfach entartet. Damit haben **8** Elektronen Platz auf diesem Niveau: **4** mit Spin "*up*" und **4** mit Spin "*down*" - und was zum Teufel ist ein "Spin"?
- Wir können jetzt nicht mehr länger vermeiden, den "**Spin**" der Elektronen (und aller anderen Elementarteilchen) zu definieren. Wir tun das hier einfach und unpräzise (Details finden sich in obigem Link):
 - Der Spin eines Elementarteilchens ist eine elementare und unveränderliche Eigenschaft - so wie seine Masse oder seine Ladung.
 - Es gibt (relativ zu einer präzisen Definition) Teilchen mit "*halbzahligem*" Spin und Teilchen mit "*ganzzahligem*" Spin.
 - Elektronen, Protonen, Neutronen, ... haben *halbzahligem* Spin mit genau zwei möglichen Werten der **Spinquantenzahl** $s=+\frac{1}{2}$ und $s=-\frac{1}{2}$; solche Teilchen heißen "**Fermionen**" (und unterliegen der Fermi-Dirac-Statistik).
 - Mit dem Spin verknüpft ist ein **magnetisches Moment**; unsere Teilchen sind kleine **magnetische Dipole**.
 - Photonen** (= "Lichtteilchen"), viele Atome und einige "Exoten" haben *ganzzahligem* Spin. Solche Teilchen heißen "**Bosonen**" (und unterliegen der Bose-Einstein-Statistik).
- Das schaut viel komplizierter aus, als es eigentlich ist. Wir merken uns zunächst nur, dass Elektronen *immer* in zwei Varianten kommen: Spin= $+\frac{1}{2}$ oder Spin= $-\frac{1}{2}$. Man zeichnet das gern als kleine Pfeile (das sind dann aber *keine* Vektoren!) und redet von "Spin up" oder "down", rauf oder runter, ... - egal, solange man **2** Möglichkeiten unterscheidet.
- Weil das, was oben steht, so unglaublich wichtig ist, fassen wir das jetzt schnell in einer tabellarischen Darstellung zusammen:

Alle Teilchen sind entweder		
Fermionen Spin halbzahlig ($s=\pm\frac{1}{2}, \pm\frac{3}{2}, \dots$)	<i>oder</i>	Bosonen Spin ganzzahlig ($s=0, \pm 1, \dots$)
Elektron: $s=\pm\frac{1}{2}$		Photon: $s=1$
Proton: $s=\pm\frac{1}{2}$		H-Atom: $s=(\pm\frac{1}{2}) + (\pm\frac{1}{2})=0$ oder 1 oder -1
Neutron: $s=\pm\frac{1}{2}$		Elektronenpaar ("Cooper-Paar" der Supraleitung): $s=\frac{1}{2} - \frac{1}{2}=0$
Helium-3 (2 Protonen, 1 Neutron, 2 Elektronen): $ s =\frac{1}{2}$		Helium-4 (2 Protonen, 2 Neutronen, 2 Elektronen): s ganzzahlig
<i>Nicht so interessant für uns:</i>		
Omega-Teilchen: $s=\pm\frac{3}{2}$,		Mesonen: $s=0$ Higgs-Boson: $s=0$,
Können nicht denselben Zustand besetzen		Können denselben Zustand besetzen
Das Pauli-Prinzip gilt nur für Fermionen!		

- OK – wir können jetzt im Prinzip Wellenfunktionen und Gesamtenergien ausrechnen. Letzteres ist ja ganz nützlich. Aber was ist und wozu braucht man eine *Wellenfunktion*?

Wellenfunktionen

Zunächst nehmen wir einfach mal zur Kenntnis:

1. Die Wellenfunktion des berechneten Systems enthält in codierter Form *alle Informationen*, die man außer der Gesamtenergie noch über das System wissen *kann*.
2. Die Wellenfunktion ist in der Regel eine *komplexe Funktion*, d. h. es taucht $i^2 = -1$ auf. [1](#)
3. Die Wellenfunktion enthält in der Regel Terme wie $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, die typisch sind für **Wellen**.

Zu **Punkt 1**. Alles, was man über eine System wissen kann, sind ausschließlich meßbare und damit *reelle* Größen (wie Ort und Impuls). Eine komplexe Funktion kann man nicht messen – die enthaltene Information muss also notwendigerweise "codiert" sein! Die Wortwahl "wissen kann" deutet an, dass es dabei Einschränkungen gibt. In der Tat – in der Quantentheorie gilt die in der Schrödingergleichung "versteckte" **Heisenbergsche Unschärferelation**:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h$$

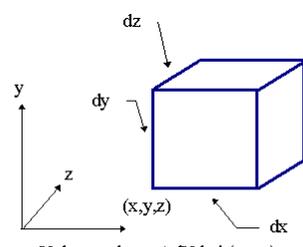
- Die Deltas geben an, mit welcher Genauigkeit oder Unschärfe man die betreffenden Parameter **kennt**. Die Heisenbergsche **Unschärferelation** sagt, dass bei bekannter Unschärfe $\Delta\alpha$ des einen Parameters α der jeweils **komplementäre** Parameter β nicht genauer bekannt sein *kann* als $\Delta\beta \geq h/(\Delta\alpha)$.
- **Merke:** Es geht nicht darum, wie genau man messen kann, sondern welche Werte die Parameter in einem System *prinzipiell* haben.
- Zu **Punkt 2**: Merkwürdige Sache – so etwas kommt in der klassischen Physik niemals vor. Falls wir für z. B. Wechselstromrechnungen die komplexe Schreibweise benutzen, heißt das ja nicht, dass eine Spannung jetzt in komplexen Volts gemessen wird, sondern wir haben vereinbart, dass wir immer nur den Realteil meinen. Das ist hier anders. Die Wellenfunktion *ist* komplex, wir meinen nicht nur den Realteil.
- Zu **Punkt 3**: **ET&IT-Studis im 2. Semester** können wissen, dass eine **laufende ebene Welle** mit der Amplitude A_0 , der Kreisfrequenz ω und dem **Wellenvektor** $|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ (λ =Wellenlänge) durch

$$\mathbf{A} = A_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

beschrieben wird. Wer's vergessen hat: Diesen [Link](#) betätigen.

Fein. Jetzt aber zur Frage, wie man die Wellenfunktion "decodiert". Für das "Planetensystem" aus Proton und Elektron haben wir jetzt die Energie und die Wellenfunktion für jeden Zustand, letztere in Form [merkwürdiger Gebilde](#), die in der reinen Mathematik unter dem Namen "**Kugelflächenfunktionen**" bekannt sind.

- Nehmen wir zum Beispiel den Doppelschnuller [im Bild unten rechts](#) mit der Wellenfunktion $\psi_{\text{Schnu}}(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ und fragen uns: Wo ist denn nun eigentlich das Elektron, falls es den zu dieser Wellenfunktion gehörenden Zustand besetzt hat? Der Index "Schnu" steht jetzt für die entsprechende Quantenzahlenkombination (n, l, m) .
- Die Antwort gibt der klassischen "Denke" den endgültigen Todesstoß. Mit $w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ =absolute Wahrscheinlichkeit und $\mathbf{W} = w/dV$ =**Wahrscheinlichkeitsdichte**, das Elektron im Volumenelement dV bei $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ zu finden, gilt:

$w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot dx dy dz$ $\frac{w(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})}{dV} = \mathbf{W} = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$	
<p>Das Betragsquadrat $\psi(\mathbf{r}) ^2 = \psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \cdot \psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ eines Teilchens an einem gegebenen Ort $\mathbf{r} = (\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß das betrachtete Teilchen an diesem Ort zu finden ist.</p>	

Man redet vereinfacht dann nur noch von der **Aufenthaltswahrscheinlichkeit** des Elektrons.

Damit haben wir immer und überall als sehr wichtige zusätzliche Gleichung die **Normierungsbedingung**

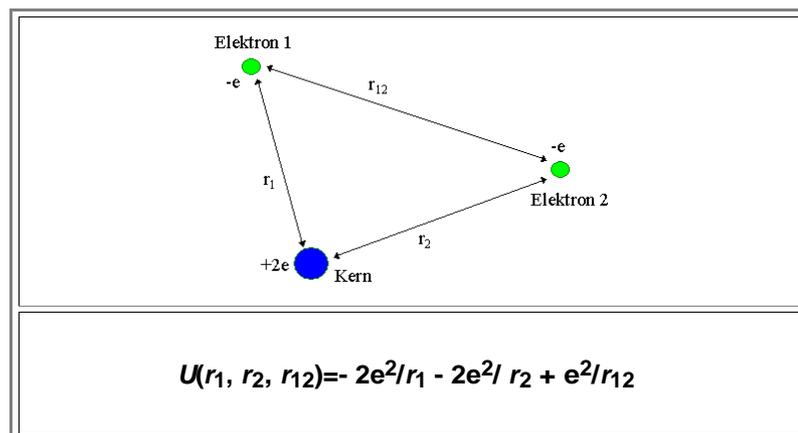
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x,y,z) \cdot \psi^*(x,y,z) \cdot dx dy dz = 1$$

- In Worten: Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron *irgendwo* im Universum zu finden, ist die Summe (=Integral) der lokalen Wahrscheinlichkeiten; sie ist per Definition=1 .
- Fein – so neu ist das mit den Wahrscheinlichkeiten jetzt aber auch wieder nicht, könnte man denken: Falls wir einen *klassischen* Würfel werfen, können wir auch nur Wahrscheinlichkeiten berechnen.
 - **Riesenunterschied!** Beim klassischen Würfel berechnen wir Wahrscheinlichkeiten *nur* , weil wir zu blöd sind, die Würfelbahn exakt zu berechnen. Man könnte das aber *im Prinzip* tun. Mit welcher Augenzahl der Würfel seine Bahn beendet, ist vollständig **determiniert**, wie alles in der klassischen Physik. Es gibt keine grundsätzlichen Wahrscheinlichkeiten. In der Quantentheorie sind Wahrscheinlichkeiten aber grundsätzlicher Natur, und sie sind oft das Beste, was man hat. Der Determinismus ist tot und die Zukunft ist prinzipiell offen.
 - Falls es nicht jede und jeder gemerkt hat: Ab jetzt reiten wir auf Prinzipien rum, betreiben also **Philosophie**. Das kann man ergebnisoffen bis zum St. Nimmerleinstag tun; der [Link](#) führt weiter. Aus Sicht der Wissenschaft konstatieren wir nur: Alles, was man mit der Quantentheorie in den letzten **100** Jahren oder so gerechnet hat, war zu **100 %** richtig; in Extremfällen bis auf **7** (oder mehr) Stellen hinter dem Komma.
- Bezogen auf unseren Zustand ψ **Schnu**(x, y, z) (den wir auf Atome bezogen jetzt auch gerne mal **Orbital** nennen dürfen), wissen wir jetzt, dass das Bildchen das Maximum der Wahrscheinlichkeitsdichte für das sich in diesem Orbital befindliche Elektron illustriert.
 - Aha! Was wir angedeutet sehen, sind die [Bindungsarme](#), d. h. die Tatsache, dass manche Elektronen im Atom je nach Zustand sich besonders gern in einige spezifische Richtungen hervorwagen.

- Wir sind fertig. Mehr muss man über Quantentheorie nicht wissen, um Materialwissenschaft auf dem Niveau des 2. Semesters treiben zu können.
 - Mit weniger geht's aber auch nicht, oder ungefähr so gut wie Wechselstromlehre ohne Sinus und Cosinus.
- Mal sehen. Nehmen wir uns jetzt mal das Helium-Atom (**He**) und den Rest vor.

Vom Helium-Atom bis zu Kristallen

- Das Potential für die zwei Elektronen des Systems "atomares He" (zweifach positiv geladener Atomkern und zwei einfach negativ geladene Elektronen) sieht so aus:

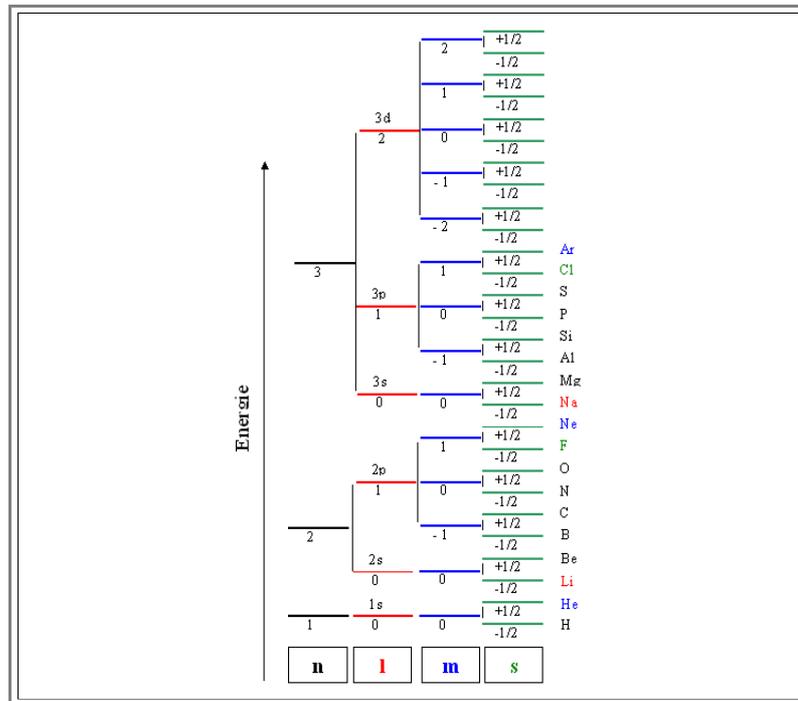


- Einsetzen in die Schrödingergleichung und fertig. Wir erhalten Wellenfunktionen und zugehörige Energien der Art

$$\Psi = \Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

- Wie zuvor gibt das Betragsquadrat von $\Psi(\underline{r}_1, \underline{r}_2) \cdot \Psi^*(\underline{r}_1, \underline{r}_2)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte, das erste Elektron am Ort $\underline{r}_1=(x_1, y_1, z_1)$ *und gleichzeitig* das zweite Elektron am Ort $\underline{r}_2=(x_2, y_2, z_2)$ zu finden.
- Beim Würfeln mit zwei Würfeln wäre das nichts anderes als die Wahrscheinlichkeit $w(2, 5)$, z.B. mit einem Würfel eine **5** und mit dem anderen eine **2** zu würfeln. Das ist übrigens etwas anderes, als die Wahrscheinlichkeit $w(7)$, d.h. mit zwei Würfeln eine **7** zu würfeln. Es lohnt sich, darüber mal kurz nachzudenken - wir werden das noch brauchen!
- Es ist klar, was für die nächsten Atome (**Li** usw.) zu machen ist.

- Es ist nur ein Jammer, dass niemand die zugehörigen Differentialgleichungen analytisch lösen kann. Numerisch ist das für größere Atome zwar nicht ganz so einfach, allerdings ist die Rechentechnik inzwischen so leistungsfähig geworden, daß sog. *All-electron*-Rechnungen heutzutage auch bei größeren Atomen möglich sind.
- Wir benützen deshalb den [guten alten Trick](#), dass wir Kern plus $z - 1$ Elektronen zu einem einfach positiv geladenen "Kugelhaufen" zusammennutzen und nur für das letzte Elektron die Schrödingergleichung lösen. Müssen wir aber gar nicht, denn wir haben jetzt ja wieder im Prinzip das Wasserstoffatom.
- Wir übernehmen also einfach die ganze Systematik mit den Zuständen $\psi_{n,l,m}$ und den zugehörigen Energien $E_{n,l,m}$ und merken uns nur die Unterschiede zum Wasserstoffatom:
 - Die Zahlenwerte für die $E_{n,l,m}$ werden ziemlich anders sein.
 - Die Energie wird bzgl. der Quantenzahlen l und m in der Regel nicht mehr entartet sein.
 - Die Form der Orbitale wird im Detail etwas geändert sein, aber nicht bezüglich der prinzipiellen Form.
- Da jedes Elektron einen eigenen Zustand besetzt (**Pauli-Prinzip!**), erhalten wir folgendes Schema der Zustände mit Besetzungen für die jeweiligen Atome:



Nun haben wir aber genug mit Atomen herumgespielt. Das interessiert höchstens Chemiker. Wir Ingenieure lösen jetzt mal die Schrödingergleichung für einen *Kristall* – in der nachfolgenden **Übungsaufgabe** !

Übungsaufgabe
Aufgabe 2.3-1
Fragebogen
Einfache Fragen zu 2.1
Fragebogen
"Multiple Choice"-Fragen zu 2.1

In der Materialwissenschaft (und Physik und Mathematik) heißt die Wurzel aus -1 "i" und nicht j wie in der **ET&IT!**