

Schrödingergleichung und Wasserstoffatom

Advanced

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 jetzt 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

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

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 Gleichung kennt er: Es ist die Definitionsgleichung für die **Kugelflächenfunktionen**, altbekannt (wenn auch nicht leicht zu lösen) von vielen klassischen Problemen.

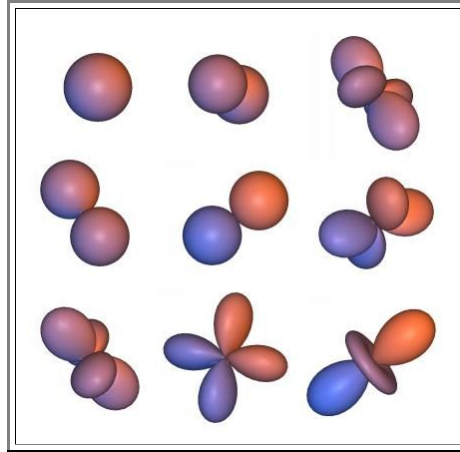
Zunächst zeigt sich, daß diese Gleichung *nur* Lösungen hat falls

$$\alpha = (\mathbf{k} + \mathbf{m}) \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{m} + \mathbf{l})$$

gilt, wobei \mathbf{k} und \mathbf{m} eine positive ganze Zahl sein muß. Wir benutzen hier gleich das Symbol " \mathbf{m} ", weil es sich herausstellen *wird*, daß es identisch sein muß zu dem bereits eingeführten \mathbf{m} .

- Für $\mathbf{k} + \mathbf{m}$ benutzen wir ein neues Symbol, nämlich \mathbf{l} , und nennen die zu $\alpha = \mathbf{l} \cdot (\mathbf{l} + \mathbf{1})$ gehörende Lösung "*Kugelwellenfunktion \mathbf{l} -ter Ordnung*".
- Davon gibt es $\mathbf{l} + \mathbf{1}$ verschiedene, da \mathbf{m} den Wertebereich von $\mathbf{0}$ bis \mathbf{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 \mathbf{l} entscheidend für die Komplexität: Für $\mathbf{l} = \mathbf{1}$ gibt es eine Kugel; für $\mathbf{l} = \mathbf{2}$ die Kugeldoppelkeule, etc. Der Wert für \mathbf{m} gibt die verschiedenen Orientierungen im Raum oder sonstige Varianten wieder.

Wenden wir uns der Differentialgleichung für \mathbf{R} zu. Statt mit α können wir die Gleichung jetzt mit $\mathbf{l} \cdot (\mathbf{l} + \mathbf{1})$ formulieren und erhalten

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

- 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 $\psi(r \rightarrow \infty) = \mathbf{0}$ 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 \mathbf{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 $\mathbf{n} = \mathbf{1,2,3,4...}$ 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 **Hauptquantenzahl** 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.