

2.1.4 Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom

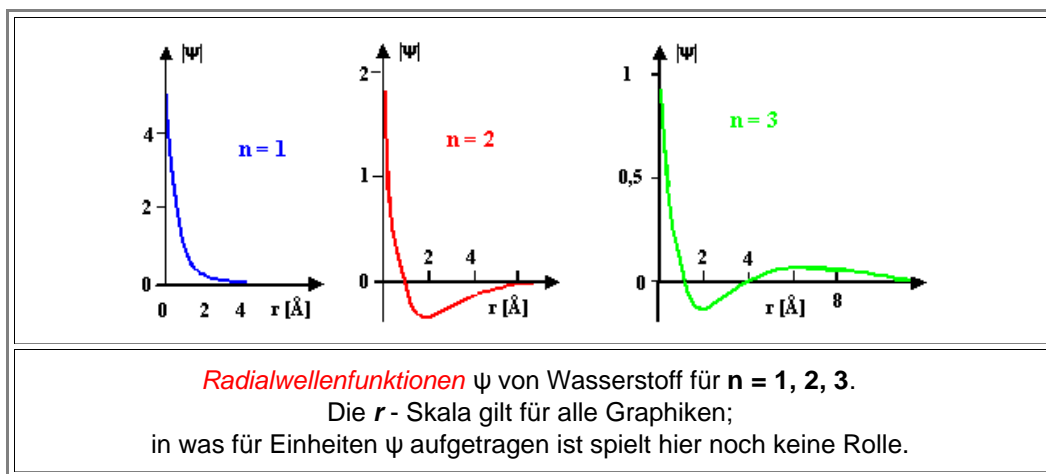
Die s - Orbitale

- Die Schrödingergleichung für das *Wasserstoffatom* zu lösen ist nicht ganz einfach, aber auch nichts besonderes. Auszurechnen was passiert, wenn man in eine Flöte bläst, ist erheblich komplizierter.
 - Aber man muß doch tief in die Systematik der Lösung von partiellen Differentialgleichungen eintauchen, Kugelkoordinaten bemühen; Reihenentwicklungen vornehmen - eben das Instrumentarium der höheren Mathematik anwenden. Das braucht erheblichen Platz für lange Formeln, und erheblichen Zeitaufwand um die Lösungsermittlung abzuspuhlen. Wir wollen das hier nicht tun; ein [Kurzabriß der Lösung](#) findet sich in einem "advanced" Modul (siehe auch [Quantenmechanik Skript](#)).
- Was aus der "mathematischen Übung" herauskommt (es wird so gut wie keine Physik mehr benötigt!), sind vollständige Lösungen der Gleichung

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

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

- Und nur auf die Lösungen $\psi_{n,l,m,s}(x,y,z)$ wollen wir uns jetzt konzentrieren.
- Wir betrachten zunächst die *einfachsten Wellenfunktionen*, man erhält sie für die "*s-Zustände*", d.h. für die Kombinationen $n = 1, 2, 3, \dots$ und $l = s$, d.h. $l = 0$ für alle n . Die magnetische Quantenzahl m ist dann automatisch auch $= 0$.
- Die entsprechende Lösung ist *kugelsymmetrisch*, d.h. ihr Wert ist nur vom Abstand r des Punktes (x,y,z) vom Nullpunkt abhängig. Die zugehörigen Energien E sind exakt die Energien aus dem **Bohrschen Atommodell**!
- Wir erhalten folgende Funktionen, denen gemeinsam ist, daß sie mit wachsendem r gegen Null streben.

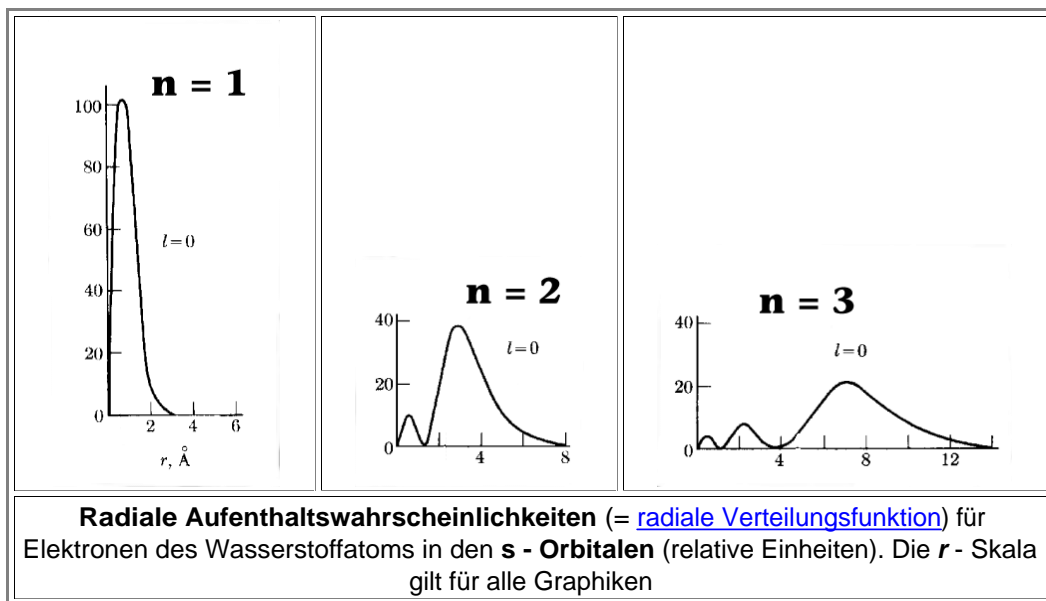


- Wenn wir nun die *Aufenthaltswahrscheinlichkeit* für ein Elektron in einem Volumenelement dV graphisch darstellen, also $\psi \cdot \psi^*$ multipliziert mit dem differentiellen Volumen $dx dy dz$, erhalten wir für die *s-Zustände*, also für alle Lösungen der Schrödingergleichung für die $l = 0$ ist, ebenfalls *radialsymmetrische* Funktionen.
 - Radialsymmetrisch** heißt, daß der Wert von ψ nur von r abhängt, und damit nur vom Wert des *Potentials* am Abstand r vom Atomkern.
 - Es empfiehlt sich dann natürlich, *nicht* nach der Wahrscheinlichkeit zu fragen, das Elektron in einem *Würfelchen* mit Kantenlänge dx zu finden, *sondern* nach der Wahrscheinlichkeit, es in der *Kugelschale* zwischen den Radien r und $r + dr$, also in einem bestimmten Abstandsintervall, zu finden. Wegen der Radialsymmetrie ist das *unabhängig* vom genauen Ort auf der Kugelschale.
 - Damit wird das *Volumenelement* dV proportional zu $r^2 dr$ (genau ist es $4\pi r^2 dr$) und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in diesem dV ist proportional zu $\psi \cdot \psi^* \cdot r^2 \cdot dr$.

Dieser Übergang von *cartesischen* zu *radialen* Wahrscheinlichkeitsdichten ist durchaus trickreich und nicht trivial! Der Übergang von cartesischen Koordinaten zu Kugelkoordinaten wegen der Radialsymmetrie ändert ganz entscheidend die Betrachtungsweise:

- $\psi \cdot \psi^* dx dy dz$ hat ein Maximum am Ort des Atomkerns, während $\psi \cdot \psi^* r^2 dr$ am Ort des Atomkerns = **0** ist aber dafür ein Maximum bei einem bestimmten r hat. Dies ist in einem [besonderen Modul](#) ausführlich dargestellt.
- Es lohnt sich, diesen Übergang genau zu studieren; er wird noch häufiger vorkommen!

Wir erhalten die folgenden Graphiken:



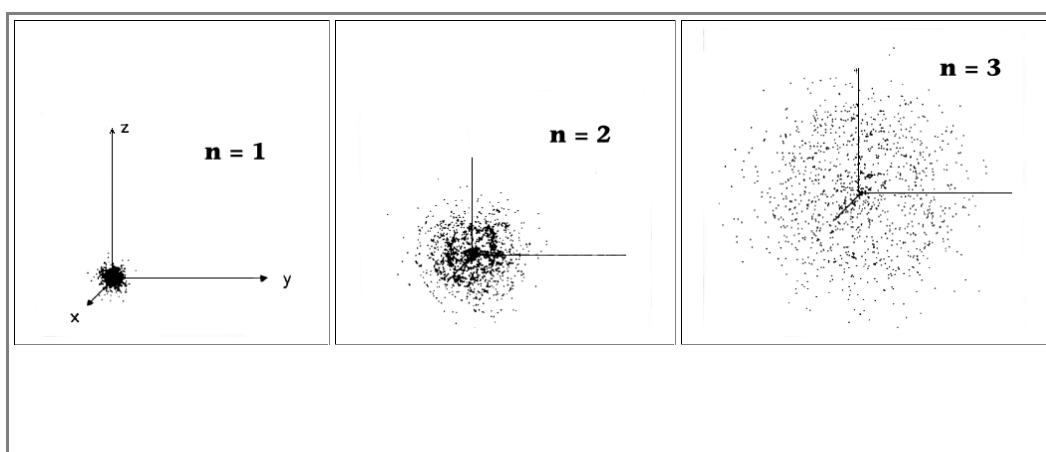
In einer dreidimensionalen Darstellung ist das "**s-Elektron**", das durch diese Wellenfunktionen beschrieben wird, radialsymmetrisch um den Nullpunkt, d.h. den Ort des Atomkerns "*verschmiert*".

- Dieses "*Verschmieren*" ist aber *nicht* als eine Art zeitlicher Mittelwert zu sehen, den wir bemühen weil wir nicht schnell genug hinschauen (so ähnlich wie ein "verschmierter" Propeller beim Flugzeug), sondern das Elektron *ist* diese "Verschmierungswolke", oder, um endlich einen Namen ohne Anführungszeichen zu haben, das Elektron *ist* das **s - Orbital**, falls es sich in diesem Zustand befindet.
- Auch den Lateinern sei gesagt: Obwohl in diesem Wort noch die "Umkreisung" des alten Bohrschen Planetenmodells steckt, hat die lateinische Wurzel hier ihre Bedeutung verloren. *Nichts kreist mehr*.
- Das Elektron ist mit *gleicher* Wahrscheinlichkeit (zu jeder Zeit) an jedem Punkt zu finden, der den Abstand r vom Ursprung hat. Dicht am Ursprung, oder weit weg, ist die Wahrscheinlichkeit beliebig klein, sie ist am größten (aber keinesfalls = 1) bei einem bestimmten Radius r_0 , wie es aus obiger Figur hervorgeht.

Was bedeutet: "*Wahrscheinlichkeit, das Elektron zu finden*"?

- Es bedeutet, daß *nur* das Eingreifen von außen, eine Messung mit einem geeigneten Gerät, durchgeführt von einem "**Beobachter**", eine eindeutige Aussage darüber machen kann, *wo* die durchgeführte Messung das Elektron gefunden hat.
- Für *diese Messung* (und nur für diese) ist der Ort, an dem das Elektron *war*, dann präzise bekannt. Wiederholt man die Messung *mit exakt denselben Ausgangsbedingungen*, findet man einen anderen Ort.
- Das ist zwar in der Wirkung *so ähnlich* wie beim Würfeln, aber es ist vom Prinzip her total anders! Würde man ein Würfelexperiment *mit exakt denselben Ausgangsbedingungen* wiederholen, würde man exakt dieselbe Zahl würfeln! Die "Statistik" beim Würfeln kommt vom "Nicht wissen", sie ist *nicht* ein integraler Teil des Systems.

Wiederholt man die Messung oft und zeichnet die gefundenen Positionen (zur Vereinfachung nur zweidimensional) in ein Koordinatensystem ein, erhält man für ein "**s**"-Elektron folgende Bilder:



"Experimentelle" Darstellung der s - Orbitale.

Hier wurde ein Experiment durchgeführt (per Simulation im Computer): Mit einer geeigneten Anordnung wird der exakte Ort eines Elektrons "gemessen". Der gefundene Ort wird als Punkt in ein x,y,z - Koordinatenkreuz eingetragen. Danach wird das Experiment wiederholt, der jetzt gefundene Punkt eingetragen, usw. Die entstehende Punktwolke gibt dann einen unmittelbaren visuellen Eindruck über die Wahrscheinlichkeit, das Elektron bei der Koordinate x,y,z zu finden.

Alle s-Orbitale sehen ähnlich aus, sie haben jedoch verschiedene räumliche Ausdehnungen und verschiedene Energien E . Für $n = 1$ ist das Elektron mit größter Wahrscheinlichkeit näher am Atomkern zu finden als für größere n ; es hat überdies die kleinste Energie (d.h. die betragsmäßig größte negative Zahl), d.h. ist am stärksten an den Kern gebunden. Für größere Hauptquantenzahlen ist es "weiter weg" und schwächer gebunden.

Das Bild gibt exakt die Wahrscheinlichkeiten wieder, die man mit der Schrödingergleichung ausgerechnet hat. Und mehr als Wahrscheinlichkeiten kann man nicht ausrechnen. In der Quantentheorie gibt es nur noch Gewißheit bezüglich der (direkt nicht meßbaren) Wellenfunktion, aber nicht mehr bei den beobachtbaren (d.h. direkt meßbaren) Größen!

Diese Tatsache hat bis heute zu ungelösten philosophischen Fragen über das Wesen der Quantentheorie geführt. Die tiefste Frage ist vielleicht aber, um mit Steven Weinberg zu sprechen, ob all diese "tiefen" philosophischen Fragen in Wahrheit vielleicht völlig bedeutungslos sind, und uns nur durch unsere Sprache, die in einer "klassischen" Welt evolutionär entstand, suggeriert werden!

Da aber noch nie, seit mit der Quantenmechanik gerechnet wird, irgendetwas falsch herausgekommen ist, d.h. irgendetwas in einem Experiment anders gemessen wurde als vor- oder nachher berechnet, brauchen wir uns um die "Bedeutung" der Quantenmechanik nicht weiter zu kümmern, falls wir "nur" verstehen wollen, was die Welt im Innersten zusammenhält, wie ein Transistor funktioniert, oder warum Glas bricht, wenn man mit dem Hammer draufhaut, Gummi aber nicht.

Trotzdem gehört es zur Allgemeinbildung - wenigstens in der naturwissenschaftlich-technischen Welt - ein Minimum an Einblick in die metaphysischen, d.h. philosophischen Fragen nach der Bedeutung der Quantenmechanik zu besitzen. Ein Schlagwort wie "Schrödingers Katze" sollte zumindest so weit bekannt sein, daß man es den ungelösten (philosophischen) Paradoxa der Quantentheorie zuordnen kann. Die aufgeführten Bücher zur Quantentheorie geben dazu reichlich Material.

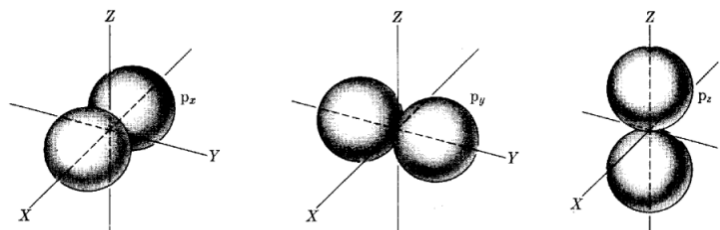
Aber nochmals soll betont werden: Wie auch immer diese Fragen beantwortet (oder neuformuliert) werden; sie sind für die Ausübung der Materialwissenschaft nicht wichtig. Solarzellen, Chips, Farbfernseher, Flugzeugturbinen, Laser, Lambdasonden usw. - alles Produkte der Quantentheorie - funktionieren unabhängig davon, wie man zur "Philosophie" der Quantentheorie steht.

Ein Bild sagt mehr als 1.000 Worte. Eine sichtbare Lösung einer komplizierten Gleichung überzeugt uns doch mehr als die mathematische Formel.

Kann man Wellenfunktionen sehen? Nein - wie soll den was komplexes aussehen? Aber $\psi(x,y,z) \cdot \psi^*(x,y,z)$ kann man seit wenigen Jahren sehen - wie, steht im Link.

Die p - Orbitale

Als nächstes betrachten wir die Lösungen mit $l = 1$; d.h. die p - Orbitale. Sie existieren nur für $n = 2, 3, \dots$, nicht für $n = 1$. Die Maxima dieser Wellenfunktionen ergeben folgendes dreidimensionales Bild



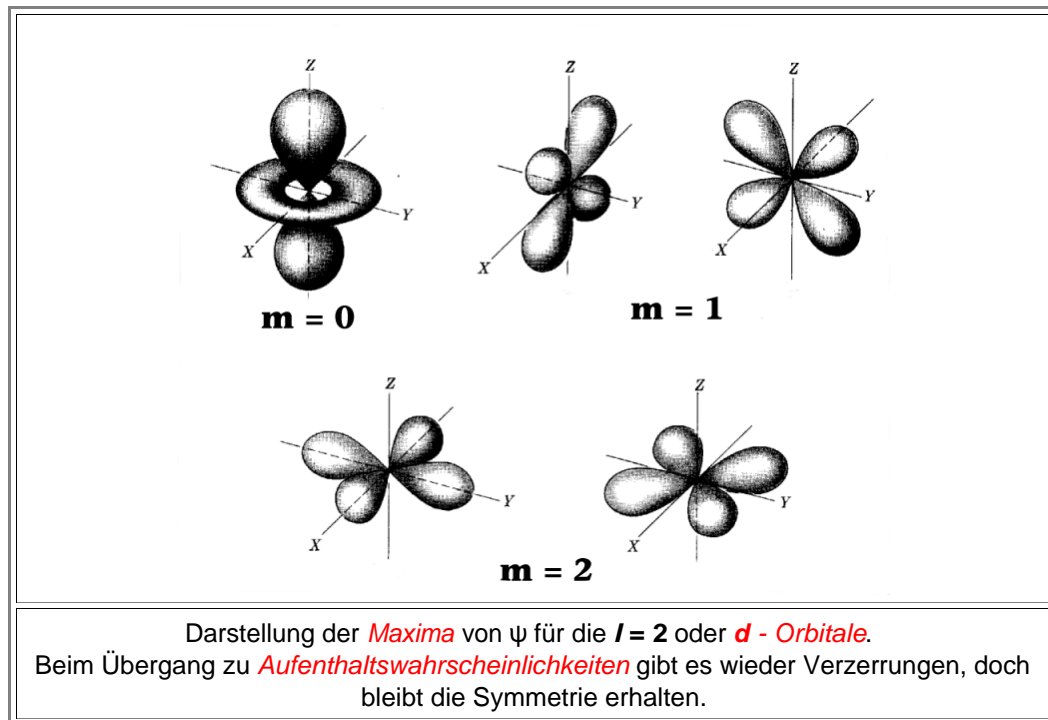
Darstellung der Maxima von ψ für $l = 1$ (und alle zulässigen n). Beim Übergang zu Aufenthaltswahrscheinlichkeiten verzerren sich die Kugeln zu Keulen.

- p** - Orbitale im *Aufenthaltswahrscheinlichkeitsbild* sehen aus wie Keulen; d.h. es ist wahrscheinlicher, das Elektron in einer der drei durch das Koordinatensystem gegebenen Richtungen zu finden, als in einer anderen Richtung.

 - Beim Wasserstoffatom (und nur beim *Wasserstoffatom!*) haben alle *l* - Zustände jedoch die gleiche Energie wie der zugehörige *n* - Zustand; d.h. Zustände mit gleichem *n* und verschiedenem *l* sind energetisch **entartet**
- Auch hier gilt: Alle **p**-Orbitale sehen unabhängig vom Wert der Hauptquantenzahl ziemlich ähnlich aus. Sie unterscheiden sich aber hinsichtlich ihrer exakten räumlichen Ausdehnung.

Die d-Orbitale

- Als nächstes sind die **d-Orbitale** zu betrachten. Wir brauchen mindestens die Hauptquantenzahl $n = 3$, damit die Nebenquantenzahl den Wert $l = 2$ annehmen kann.
- In der jetzt (hoffentlich) vertrauten ψ Darstellung ergibt sich folgendes Bild:



- Das sieht alles ganz kompliziert aus. Ist es auch - aber, wie schon bemerkt, es ist nicht komplizierter als eine Darstellung der Schwingungsbäuche oder -knoten der Luft in einer Okinara, einem Cello oder sonst einem Musikinstrument.

 - Es ist sogar einfacher, da wir hier perfekte Kugelsymmetrie haben, was in einem Musikinstrumente nicht gegeben ist.
 - Im Zweidimensionalen kennen wir das alles. Betrachten wir die Schwingungsmoden einer eingespannten Membran (z.B. einer Trommel), erhalten wir experimentell die altbekannten **Chladnischen Klangfiguren**; im [Link](#) zu sehen.
 - Auch wenn wir das nicht so ganz leicht ausrechnen können: Das Experiment zeigt sehr einfach, dass **1.** (viele) Lösungen existieren, **2.** darunter komplexe Figuren sind, die mathematisch nicht ganz einfach dargestellt werden können, und **3.** Die Trommelmembran (im Gegensatz zu uns) aber keine Probleme hat, die entsprechende Differentialgleichung zu lösen.
- Eine Frage drängt sich jetzt vielleicht auf: Kann man all diese schönen *berechneten* Orbitale und Wellenfunktionen auch irgendwie direkt sehen? Mit einem Elektronenmikroskop oder sowas ähnliches?

 - Auf diese Frage gibt es keine einfache Antwort, aber ganz vorsichtig und mit Einschränkungen kann man ein leises "Ja" sagen. Mehr dazu in einem [eigenen Modul](#).

Magnetische Quantenzahl und Verallgemeinerung

Es wird langsam kompliziert. Deshalb hören wir hier auf, denn für unsere Zwecke müssen wir die möglichen Orbitale nicht im Detail verstehen; wer will kann sich das im [Link](#) genauer anschauen. Wir fragen uns lieber, was die **magnetische Quantenzahl m** und die **Spinquantenzahl s** noch bewirken.

Einfach ist die Spinquantenzahl s . Sie bewirkt - soweit es uns an dieser Stelle interessiert - noch gar nichts. Jede Lösung der Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom ist eine Lösung für ein Elektron mit Spin **$+1/2$** und eine Lösung für ein Elektron mit Spin **$-1/2$** . Die Energie ist (ohne Magnetfelder) **immer entartet**, d.h. für jeden der beiden möglichen Spins gleich groß.

- Aber bitte jetzt nicht denken, der Spin ist unwichtig! Er ist - unter anderem- verantwortlich für so wichtige Materialeigenschaften wie **Magnetismus!**

- Außerdem ist die schlichte Tatsache, daß der Spin der Elektronen **halbzahlig** ist, letztlich dafür verantwortlich, daß es **überhaupt Atome gibt** - wir werden das gleich sehen.

Ähnliches gilt für die magnetische Quantenzahl m . Sie ändert zwar, wie man oben sieht, die Form der Orbitale; die Energie ist jedoch beim **Wasserstoffatom** bezüglich m ebenfalls entartet, d.h. alle möglichen **Zustände** mit verschiedenen l und m haben dieselbe Energie.

Wir haben ein wichtiges Wort nebenbei eingeführt: Den **Zustand** des Elektrons. Der **Zustand** beschreibt die eine **spezifische** Lösung von den vielen möglichen, die **beim betrachteten** Elektron greift. Der Zustand eines Elektrons im Wasserstoffatom ist durch die **4** Quantenzahlen hinreichend beschrieben.

Fassen wir zusammen, was wir für das **Wasserstoffatom** gelernt haben:

Es gibt schon für ein Elektron (und ein Proton) viele Lösungen der Schrödingergleichung.

Die Lösungen werden durch einen Satz von 4 Quantenzahlen (n, l, m, s) charakterisiert, zu jedem Satz gehört eine bestimmte Gesamtenergie und eine bestimmte Orbitalform.

Die Orbitalform ist durch n, l und m gegeben; sie gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, das Elektron in einem gegebenen Raumsegment zu finden.

Beim Wasserstoffatom sind die Energien bezüglich l, m, s entartet; d.h. werden nur durch n bestimmt. Sie sind identisch mit den Energiewerten aus dem Bohrschen Modell.

Welchen Zustand hat oder "besetzt" nun das Elektron, oder, präziser gefragt, welche der möglichen Lösungen "sucht es sich aus"?

- Ganz auf sich gestellt, wird es immer den Zustand mit der **kleinsten Energie** aufsuchen, den sogenannten **Grundzustand**, also den **$1s^1$** - Zustand mit **$n = 1, l = 0$ (or " s "), $m = 0, s = +1/2$ oder $-1/2$**

- Da die Quantenzahlen m und s hier unwichtig sind, vergessen wir sie und kürzen den Zustand ab wie folgt: **Ein Elektron im Grundzustand ist ein $1s^1$ Elektron**. Die hochgestellte **1** numeriert die Elektronen; d.h. hier haben wir **1** Elektron im **$1s$** Zustand.

Steht unser Elektron in **Wechselwirkung mit dem Rest der Welt**, z.B. durch elektromagnetische Strahlung (inkl. Licht), wird es hin- und wieder genau die richtige Energie aus dem Strahlungsfeld aufnehmen können, um zu einem der höheren Zustände gelangen zu können.

- Dort wird es einen Weile "sitzen", um dann "**von alleine**" auf einen energetisch niedrigeren Zustand zu springen - unter Aussendung eines Photons mit exakt der Energiedifferenz der beiden Zustände.

- Haben wir genügend viele Wasserstoffatome, die bei genügend Energiezufuhr - z.B. in einer elektrischen Entladung oder im Strahlungsfeld einer Sonne - das ziemlich häufig tun, sehen wir ein leuchtendes Gas.

Schauen wir das leuchtende Gas durch ein Spektrometer an, sehen wir scharfe **Spektrallinien** bei Frequenzen, die exakt den Energiedifferenzen der möglichen Zustände entsprechen.

- Man findet aber nicht **alle** Frequenzen, die eigentlich vorkommen könnten. Denn nicht **alle** Übergänge zwischen Zuständen sind erlaubt; es gibt sogenannte **Auswahlregeln**, die angeben welche Übergänge vorkommen und welche nicht.

- Auf diesen beiden Prinzipien: **Übergänge** zwischen verschiedenen Zuständen und **Auswahlregeln** beruht die komplette **Spektroskopie**. Wir wollen sie hier jedoch nicht näher verfolgen, sondern uns als nächstes mit den verbliebenen **91** Atomsorten beschäftigen

Vorher machen wir aber noch zwei Übungen, eine mehr zum Nachdenken, und eine richtige, sehr schwere Rechenübung, die uns ein Grundphänomen der Quantentheorie erschließt: Den **Tunneleffekt**

Übung 2.1-7

Tunneleffekt

Fragebogen

Multiple Choice Fragen zu 2.1.4