

Zur Vorlesung „Grundlagen der Materialwissenschaft“

Online-Lesehilfe 3: Essenz der Quantentheorie (Fortsetzung und Ende)

Inhalt

Unterkapitel 2.3: Essenz der Quantentheorie

2.3.2 Wellenfunktion und Schrödingergleichung

2.3.3 Zustände, Wellen, Energie und Impuls

Unterkapitel 2.4: Ergänzende Quantentheorie

Unterkapitel 2.5: Zusammenfassungen zu Kapitel 2

2.3.2 Wellenfunktion und Schrödingergleichung

Nun zur Frage der richtigen Berechnung all dessen, was bislang zu den atomaren Verhältnissen (experimentelle Befunde!) gezeigt wurde. Wichtig: „Richtig“ bedeutet hier nur, daß die Ergebnisse zum Experiment passen – und nicht, daß diese Rechnungen per se „das Richtige“ sind. (Siehe dazu meine Anmerkungen zu Kapitel 1, Einleitung: Ein naturwissenschaftliches Modell kann nie verifiziert werden; es gibt keine „Wahrheit“ in der Naturwissenschaft.)

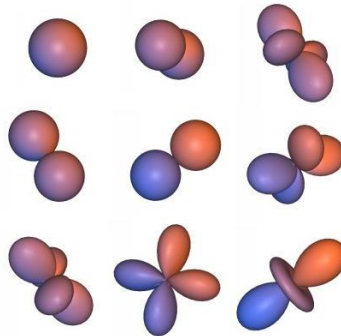
Alle „Rechenmethoden“, klassisch wie quantenmechanisch, beruhen auf diesen Schritten: Was ist jeweils gegeben („Input“), was liefert die Rechnung als Ergebnis („Output“), und welche Mathematik ist dazwischengeschaltet („Verknüpfung“)? In der klassischen Physik stellen die **Newtonschen Gesetze** die Verknüpfung zwischen den (entweder direkt gegebenen oder aus einem Potential folgenden) Kräften als Input und den Bahnkurven als Output her; alle Energien ergeben sich daraus. In der Quantenmechanik gibt es nur das Potential als Input, die Verknüpfung zum Output ist die **Schrödingergleichung** (benannt nach Erwin Schrödinger; Nobelpreis 1933), und deren Output ist eine sogenannte **Wellenfunktion**, zusammen mit einem Energiewert (bzw. ein ganzes „Bündel“ von Wellenfunktionen und zugehörigen Energien; siehe unten). **Kräfte und Bahnkurven kommen in der Quantenmechanik nicht vor!**

Aber warum redet man von Wellen – Elektronen sind doch Teilchen!? Einerseits gibt es experimentelle Beobachtungen, die zeigen, daß sich Elektronen in bestimmten Situationen durchaus wie Wellen verhalten; unten mehr dazu. Andererseits ist die auf der Schrödingergleichung beruhende, auch Wellenmechanik genannte Version der Quantenmechanik nur eine mögliche Herangehensweise; die andere ist die „Matrizenmechanik“ von Werner Heisenberg (Nobelpreis 1932), Max Born (Nobelpreis 1954) und Pascual Jordan (leider kein Nobelpreis). Mathematisch gesehen, sind diese beiden Herangehensweisen äquivalent (was Paul Dirac gezeigt hat; Nobelpreis 1933). Daraus folgt, daß es die Wellenfunktion in der Realität **nicht** gibt; sie ist bloß ein mathematisches Hilfsmittel. Letztlich kommt es nur auf die mathematische Struktur der Theorie an; sie beruht in beiden Fällen auf einem ∞ -dimensionalen Vektorraum.

Aber genug davon, hier kommt nun endlich die berühmte Schrödingergleichung [$\psi(x, y, z)$ ist die gesuchte Wellenfunktion, E die zugehörige gesuchte Energie]:

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

Dabei ist $\hbar = h/(2\pi)$, h ist das Plancksche Wirkungsquantum, und m ist die Masse des betrachteten Teilchens, das sich in dem Potential $U(x, y, z)$ befindet. Also: Alle relevanten Informationen über das zu berechnende System stecken im Potential U , und wie in der klassischen Physik ist eine Differentialgleichung zu lösen, die U enthält. Rein analytisch kann diese Gleichung nur in wenigen Fällen gelöst werden, so z. B. für das Wasserstoffatom, für das man unendlich viele Wellenfunktionen als Lösung erhält; die einfacheren davon sehen so aus:



Dargestellt ist das Maximum der Wellenfunktion (im wesentlichen sind es Kugelflächenfunktionen): Oben links ist z. B. die Wellenfunktion eines s-Niveaus gezeigt, daneben und darunter die unterschiedlicher p-Niveaus. Zu jeder Wellenfunktion gehört ein eigener Energiewert E_n (mit dem n von „ nx^k “; siehe Abschnitt 2.3.1).

Obwohl es die Wellenfunktionen „in der Realität nicht gibt“, hat man trotzdem viel davon, sie zu kennen: Zum einen gibt das Betragsquadrat der Wellenfunktion, $|\psi(x, y, z)|^2$, etwas über die „Aufenthaltswahrscheinlichkeit“ des Elektrons an, das sich auf dem jeweiligen Energieniveau befindet (mehr dazu weiter unten). Zum anderen kann man aus der Wellenfunktion alle weiteren physikalischen Eigenschaften des Elektrons **berechnen** – so zum Beispiel den jeweiligen Drehimpuls; das ist dann ein rein formaler Vorgang und hat nichts mehr mit der „normalen Anschauung“ zu tun. (Die Seltsamkeit, wie es einen Drehimpuls geben soll, wo es doch keine Bahnkurven gibt, kann nicht anschaulich geklärt werden.) Weil man aus der Wellenfunktion **alle** Informationen über den physikalischen Zustand des Systems bekommen kann, nennt man die Wellenfunktion auch **Zustandsfunktion**. (Weiter unten mehr zu dem, was möglich ist.)

Merke: In der Quantenmechanik kann der Zustand jedes Systems durch eine Wellenfunktion angegeben / beschrieben / repräsentiert / ... werden. Daß ich mich bei der Wortwahl schwer tue, ist Absicht; es verdeutlicht, daß die Wellenfunktion bloß ein mathematisches Hilfsmittel ist, das Geschehen im Atom quantitativ zu erfassen. Jede Theorie ist bloß ein **Modell** der Wirklichkeit; das gilt auch schon für die klassische Physik, ist dort aber weniger augenfällig.

Worin unterscheiden sich nun gemäß Pauli-Prinzip die Elektronen in all diesen Niveaus? Das geben die sogenannten **Quantenzahlen** an, welche zu jeder Wellenfunktion gehören; schließlich besitzt die Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms unendlich viele Lösungen $\psi_{n,l,m}$. Dabei ist n die **Hauptquantenzahl** und gibt die „Schale“ an, zu der ein Elektron gehört; die Schalen werden von innen nach außen numeriert. Für die **Nebenquantenzahl** l gilt: $l = 0, 1, \dots, n-1$ (d. h. ihr Maximalwert hängt von n ab); l hängt mit dem Drehimpuls zusammen, der zu der Bewegung des Elektrons „rund um den Atomkern“ gehört. Die **magnetische Quantenzahl** m wiederum kann die Werte $l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -l$ annehmen (d. h. l und m hängen von n ab; deshalb ist n die Hauptquantenzahl); m hängt mit der Orientierung des durch l angegebenen Drehimpulses im Raum zusammen. (Zur Erinnerung: Jeder Drehimpuls ist ein Vektor und hat daher eine bestimmte Orientierung im Raum.)

Damit zurück zu dem „ nx^k “-Schema von oben: Die Bedeutung von n ist jetzt klar. Der Buchstabe an der Position „ x “ gibt symbolisch die Nebenquantenzahl an: „ s “ steht für den Fall $l = 0$, „ p “ für $l = 1$, „ d “ für $l = 2$ usw. Für die tatsächliche Besetzung k gibt es die Beschränkung auf einen Maximalwert $k_{\max}$, der nur von l abhängt: Es ist das Doppelte der Anzahl der bei gegebenem l möglichen m -Werte, d. h. $k_{\max} = 2 \cdot (2l + 1) = 2, 6, 10, \dots$ ($l = 0, 1, 2, \dots$).

Warum das Doppelte? Weil es noch das Unterscheidungsmerkmal „Pfeilrichtung rauf oder runter“ gibt. Das wiederum steht symbolisch für eine weitere, **intrinsische** Eigenschaft der Elektronen, die genauso *fundamental* ist wie ihre Masse oder ihre Ladung: der sogenannte **Spin**. Bei Elektronen gibt es genau zwei unterschiedliche Spinzustände (üblicherweise in der Tat „up“ und „down“ genannt), und daher gibt es maximal zwei Elektronen, für die alle anderen Quantenzahlen gleich sind, zu denen also dieselbe Wellenfunktion $\psi_{n,l,m}$ gehört.

Nicht nur Elektronen, jedes Elementarteilchen hat einen Spin. Bezüglich eines speziellen Referenzwertes gibt es in der Natur zwei Sorten Teilchen: Bei den einen ist der Spin ein halbzahliges Vielfaches dieses Referenzwertes, bei den anderen ein ganzzahliges. Teilchen halbzahligen Spins unterliegen der Fermi-Dirac-Statistik und heißen allgemein „**Fermionen**“ (nach Enrico Fermi; Nobelpreis 1938), Teilchen mit ganzzahligem Spin unterliegen der Bose-Einstein-Statistik und heißen allgemein „**Bosonen**“ (nach Satyendra Nath Bose; kein Nobelpreis).

Wichtig: Das Pauli-Prinzip war oben explizit nur für Elektronen angegeben worden, es gilt aber für **alle Fermionen** – als da z. B. sind: Elektronen, Protonen, Neutronen und Helium-3-Atome (bestehend aus 2 Protonen, 1 Neutron und 2 Elektronen); Bosonen sind z. B. Photonen („Lichtteilchen“), Wasserstoffatome (bestehend aus 1 Proton und 1 Elektron), Cooper-Paare der Supraleitung (bestehend aus 2 Elektronen), Helium-4-Atome (bestehend aus 2 Protonen, 2 Neutronen und 2 Elektronen) sowie die allermeisten anderen Atome. Weil das Pauli-Prinzip für die Bosonen nicht gilt, können sich beliebig viele von ihnen im selben Zustand befinden – siehe z. B. kohärentes Laserlicht; es besteht aus vielen vollkommen identischen Photonen.

Zurück zur Wellenfunktion: Sie ist typischerweise eine komplexwertige Funktion – weil sie sonst keine Lösung der Schrödingergleichung wäre. Sie enthält (in codierter Form) alle Informationen, die man außer der Energie noch über das System wissen kann – was bedeutet, daß es dabei Einschränkungen gibt: In der Quantentheorie gilt die **Heisenbergsche Unschärferelation** (bzw. Unbestimmtheitsrelation), daß Ort und Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig sehr genau bekannt sein können. Es kann sogar gezeigt werden, daß für die Unschärfen gilt: $\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$. Die Ausdrücke mit den Deltas geben hierbei an, wie ungenau die jeweilige Größe bekannt ist. Aus dieser Gleichung folgt, daß sich Ort und Impuls *komplementär* zueinander verhalten: Je genauer die eine Größe bekannt ist, desto ungenauer die andere.

Wichtig: Bei diesem „bekannt sein“ geht es nicht darum, wie genau man messen kann, sondern welche Werte die Größe in einem System prinzipiell hat. Halt: Warum hier die Mehrzahl „Werte“? Tja, das ist so: Wenn man wiederholt Messungen an einem System durchführt, das immer im gleichen Zustand vorliegt, bekommt man nicht immer dasselbe Ergebnis, sondern eine gewisse Verteilung der Werte; die obige Unschärfe ist die Halbwertsbreite der betreffenden Verteilung. Jede einzelne Messung kann sehr genau sein, aber im Ergebnis über viele Messungen findet man letztlich diese Verteilungen (Beispiele dazu gibt es weiter unten).

Das betrifft z. B. die Messung der Position eines Elektrons: Selbst wenn klar ist, in welchem Bindungszustand innerhalb eines Atoms es sich befindet, so weiß man doch nicht genau, wo es ist; man kann es mal hier, mal dort finden. Und jetzt kommt die Wellenfunktion ins Spiel: Ihr Betragsquadrat $|\psi|^2$ gibt die **Wahrscheinlichkeitsdichte** dafür an, daß sich das Elektron irgendwo aufhält. „Dichte“, weil die Wahrscheinlichkeit, das Elektron an genau einem Punkt

im dreidimensionalen Raum zu finden, immer genau gleich null ist, denn ein Punkt hat kein Volumen. Erst durch eine Integration über einen bestimmten Raumbereich hat man die Chance, das Elektron mit einer von null verschiedenen Wahrscheinlichkeit in diesem Raumbereich zu finden. Weil sich das Elektron irgendwo im gesamten Raum befindet, liefert das Integral von $|\psi|^2$ über den gesamten Raum (d. h. über x , y und z jeweils von $-\infty$ bis $+\infty$) den Wert 1.

Damit ist auch klar, warum es in der Quantenmechanik keine Bahnkurven gibt: Gäbe es sie, wäre der Ort des Teilchens *exakt* bekannt, d. h. die Ortsunschärfe wäre null – aber das widerspräche der Unschärferelation, denn dann wäre auch das Produkt $\Delta x \cdot \Delta p_x = 0$.

Will man andere Atome als das Wasserstoffatom berechnen, muß man das Potential U entsprechend ändern: Zum einen bekommt es mehr Variablen, denn es hängt dann von den Positionen aller Elektronen ab, zum anderen kommt noch die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander hinzu. Die resultierende Schrödingergleichung kann nur noch numerisch gelöst werden, was aber heutzutage sehr leicht und zuverlässig möglich ist; man erhält letztlich das gesamte Periodensystem der Elemente und die Abfolge der Besetzung der atomaren Niveaus mit Elektronen. Auch für Moleküle mit wenigen Atomen (Größenordnung: ca. 10 Stück) kann die Schrödingergleichung noch in sehr guter Näherung numerisch gelöst werden.

Will man einen ganzen Festkörper vollständig quantenmechanisch berechnen, löst man nicht die Schrödingergleichung (das wären zu viele Teilchen), sondern wählt ganz andere Ansätze, die auf eigenständigen Theorien beruhen (für die es weitere Nobelpreise gegeben hat). Daraus hat sich in den letzten ca. 40 Jahren als neuer Zweig neben der Experimentalphysik und der herkömmlichen Theoretischen Physik der Bereich „Computational Physics“ entwickelt; einen solchen eigenständigen Zweig sogenannter Ab-initio-Rechnungen gibt es auch in der Chemie.

Interessiert man sich für bestimmte festkörperphysikalische Effekte, kann man sich auch damit begnügen, ein Modellpotential zu betrachten und dafür die Schrödingergleichung zu lösen. Die Ergebnisse stimmen dann nicht unbedingt quantitativ, aber doch hoffentlich immerhin qualitativ, d. h. man kann etwas Grundsätzliches über die betrachtete Situation lernen. Von dieser Art Rechnung wird unsere Übungsaufgabe sein.

2.3.3 Zustände, Wellen, Energie und Impuls

Als Lösung der Schrödingergleichung erhält man für jedes System immer das gesamte Spektrum an Energieniveaus und Wellenfunktionen für das betrachtete Elektron. Jede dieser Wellenfunktionen beschreibt einen der möglichen Zustände des Systems, unterschieden durch ein mehr oder minder umfangreiches System von Quantenzahlen. Es hängt von der zur Verfügung stehenden Energie ab, auf welchem Niveau sich das Elektron dann tatsächlich befindet.

In der Wellenfunktion tauchen häufig Ausdrücke der Form $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ auf (mit Unterstrich statt Vektorpfeil). In Reinform wäre dies eine ebene Welle. Die Größe $\mathbf{k}$ heißt Wellenvektor, sie enthält die folgenden Informationen: (i) die Ausbreitungsrichtung der Welle (in $\mathbf{k}$ -Richtung); (ii) die Wellenlänge $\lambda = 2\pi/|\mathbf{k}|$; (iii) den **Impuls** des durch diese Welle beschriebenen Elektrons: Es gilt die **De-Broglie-Beziehung** $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ (nach Louis de Broglie; Nobelpreis 1929); (iv) die Energie $E(\mathbf{k})$ des durch diese Welle beschriebenen Elektrons (mit der Masse m_e): Aus dem De-Broglie-Impuls folgt die (rein kinetische) Energie zu $E(\mathbf{k}) = p^2/(2m_e) = |\hbar\mathbf{k}|^2/(2m_e)$. [Daher ist es auch kein Zufall, daß der Vorfaktor in der Schrödingergleichung $\hbar^2/(2m)$ lautet!]

In der bisherigen Rechnung taucht die **Zeit** gar nicht auf. Ein Elektron auf einem Niveau bzw. in einem Zustand tut also nichts weiter, als daß es in zeitlich unveränderlicher Form existiert; sonst passiert nichts. Falls was passieren sollte, d. h. falls sich was ändern sollte, hat das Elektron seinen Zustand gewechselt und wird dann durch eine andere Wellenfunktion beschrieben, und es hat, wenn sich wirklich was ändern soll, dann auch eine andere Energie. Die wirklich

interessanten Zustandsänderungen bedingen damit Energieaufnahme oder -abgabe, und das immer in bestimmten „Portionen“, die zum Abstand der Energieniveaus passen.

Der **Energieerhaltungssatz** verlangt einen Partner für Zustandsänderungen, denn die Energie kann nur von „irgendjemand“ kommen oder an „irgendjemand“ gehen. Die Auswahl an möglichen Partnern für die uns interessierenden, im Kristall herumlaufenden „freien Elektronen“ ist aber begrenzt, denn wir haben nur folgende „Teilchen“ zur Verfügung: (i) Atome oder Ionen = Atomkerne (aus Protonen und Neutronen zusammengesetzt) + Elektronen = „der Kristall“; (ii) andere frei bewegliche Elektronen; (iii) Photonen = „Lichtteilchen“.

Zu (i): Die Wechselwirkung mit diesen Partnern koppelt die Schwingungen der Kristallatome oder ihre thermische Energie an die freien Elektronen, die im Leiter und Halbleiter den Strom tragen. Hier kommt die Temperatur als wesentlicher Parameter für die Leitfähigkeit ins Spiel.

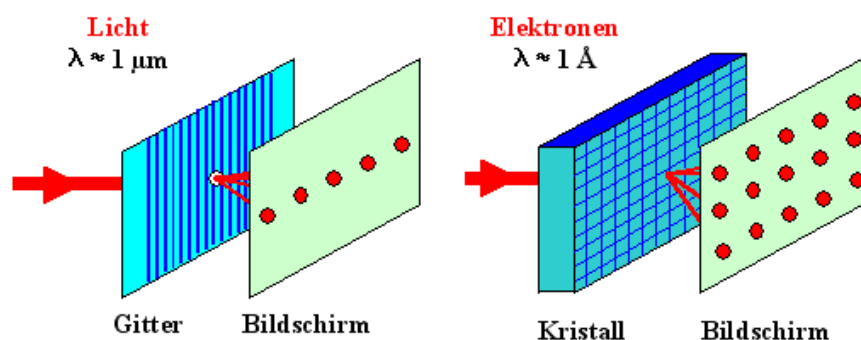
Zu (ii): Auf die Wechselwirkung mit anderen freien Elektronen hat das Pauli-Prinzip einen maßgeblichen Einfluß. Wir werden uns noch eingehend damit beschäftigen.

Zu (iii): Die Wechselwirkung mit Photonen führt uns zur LED (*light-emitting diode*), zur Solarzelle, zum Halbleiter-Laser und zu so ziemlich zu allem, was entfernt mit Licht zu tun hat.

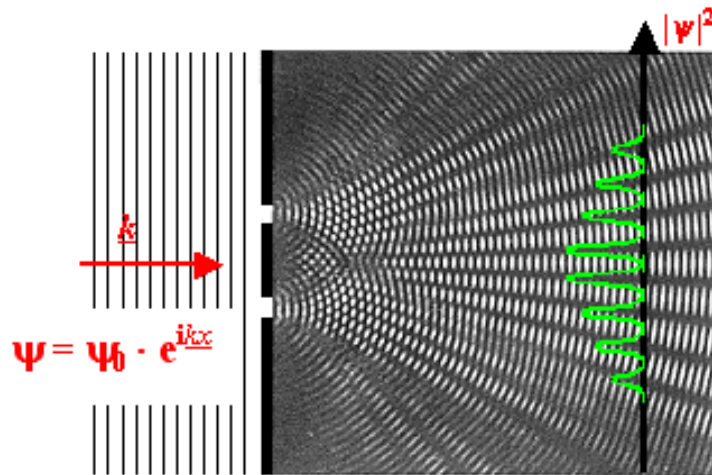
Bei allen zugehörigen möglichen Wechselwirkungen muß aber nicht nur der Energieerhaltungssatz, sondern auch der Impulserhaltungssatz erfüllt sein; wir haben ja bereits zur Kenntnis genommen, daß sich die Teilcheneigenschaft Impuls im Wellenvektor „versteckt“ (Herr de Broglie läßt grüßen). Das wird uns bei den Halbleitern noch schwer zu schaffen machen.

Ebene Wellen haben überall dieselbe Aufenthaltswahrscheinlichkeit; das ist zwar in den allermeisten Fällen unphysikalisch, jedoch können andere Wellensorten durch geeignete **Überlagerungen von ebenen Wellen** dargestellt werden (weil die Schrödingergleichung eine lineare Differentialgleichung ist, sind Summen von Lösungen auch eine Lösung; das ermöglicht auch die Existenz von Hybridorbitalen, die wir oben bei Silizium gesehen haben). Die Bedeutung der Wellenvektoren bleibt erhalten, jedoch kann sich die Energie-Impuls-Beziehung, d. h. der funktionelle Zusammenhang $E(k)$, stark ändern. Eine besonders wichtige Form einer solchen Überlagerung ist das sogenannte Wellenpaket: Mit dessen Hilfe kann man ein Elektron beschreiben, das nur in einem eng begrenzten Raumbereich Δx eine von null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit hat. Wegen der Unschärferelation hat es dann automatisch auch eine gewisse Impulsunschärfe Δp_x . Vor allem hat es dann keinen reinen Teilchencharakter mehr, sondern kann sich wie eine Welle verhalten – mit dramatischen Folgen:

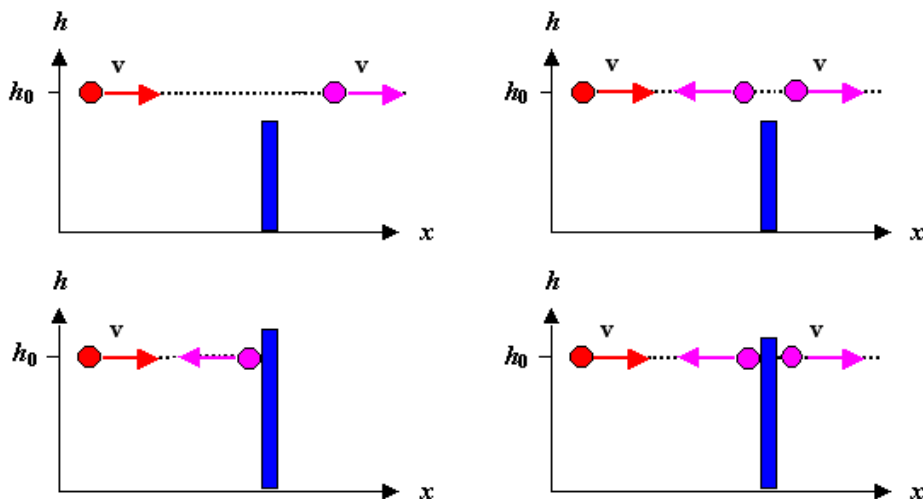
– Elektronen können an periodischen Strukturen **gebeugt** werden – völlig analog dazu, wie man es vom Licht kennt; es muß nur die „Wellenlänge“ zur „Gitterkonstante“ passen (wobei $1 \text{ \AA}$ [gesprochen: Ongström, mit einem ungetrübten „O“] = $0,1 \text{ nm}$):



– Elektronen können **interferieren**, d. h. sich gegenseitig verstärken oder auslöschen – auch mit sich selbst (das Interferenzmuster entsteht auch bei einzeln anfliegenden Elektronen!):



– Elektronen können von Hindernissen beeinflusst werden, die sie auf ihrer Flugbahn gar nicht tangieren (klassisch gesehen); durch massive Wände können Elektronen einfach „tunneln“. Die Bilder links zeigen das klassische Verhalten an einem Hindernis (in Blau; entweder drüberweg oder reflektiert), rechts dagegen das quantenmechanische Verhalten. Es gibt übrigens elektronische Bauelemente (wie z. B. die Tunneldiode, die Zener-Diode oder den Flash-Speicher), deren Funktionalität auf dem **Tunneleffekt** beruht.



– Elektronen können auf Randbedingungen reagieren und nur noch diskrete Zustände einnehmen (analog dazu, wie sich Töne bei gegebener Flöten- oder Saitenlänge einstellen).

(Nun, das kennen wir schon – es betrifft z. B. das Verhalten der Elektronen in Atomen oder Molekülen, wo sie nur ganz bestimmte Energieniveaus einnehmen. Deshalb gibt es hier kein neues Bildchen dazu; es stellt sich jetzt aber hoffentlich ein tieferes Verständnis dessen ein, was in einem Atom los ist.)

Fazit und Ausblick: Die Quantentheorie kann man nicht „verstehen“, sondern evtl. in mathematischer Form nachvollziehen (und dann einiges ausrechnen). Die zugehörige Mathematik ist aber grundsätzlich aufwendiger als bei der klassischen Physik. Allerdings werden wir eine Vereinfachung derart nutzen, daß man die altbekannten klassischen Formeln und Begriffe (sowie die „klassische Denke“) weiter benutzen darf, zumindest sofern man den einen oder anderen Parameter geeignet umdefiniert hat.

Unterkapitel 2.4: Ergänzende Quantentheorie

Dieses Unterkapitel können Sie gern komplett überspringen. Es bietet lediglich zusätzlichen Lesestoff für besonders Neugierige/Interessierte. Schreiben Sie mir aber gern auch dann eine Mail, falls Sie sich dafür interessieren und etwas darin nicht verstehen.

Unterkapitel 2.5: Zusammenfassungen zu Kapitel 2

Die „Merkmale“ in 2.5.1 sind eine Kurzzusammenfassung dessen, was ich Ihnen hier präsentiert habe; das sollten Sie alles verstanden haben bzw. sollte es Ihnen sehr bekannt vorkommen. Worum es bei „Was man wissen muß“ unter 2.5.2 geht, erklärt sich von selbst.