

Die Schrödinger-Gleichung

Schwerpunkt: zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

Gliederung des Vortrags:

1. Einleitung
2. Klassisches Eigenwertproblem – Die schwingende Saite
3. Analoge Betrachtung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung
4. Aufstellen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung
 - 4.1. Herleitung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung
5. Umformung in die Form $H\psi = E\psi$
6. Deutung der ψ -Funktion
 - 6.1. Wahrscheinlichkeit und Wahrscheinlichkeitsdichte
7. Erklärung für die unter 3. genannten Randbedingungen
8. Lösung und Interpretation der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom
 - 8.1. Berechnung der Energie im Grundzustand
 - 8.2. Orbitale und Quantenzahlen

1. Einleitung

Zu der Zeit, als er seine nunmehr berühmte Gleichung entdeckte, war Erwin Schrödinger ein mäßig erfolgreicher österreichischer Physiker in mittleren Jahren. Er arbeitete damals am Institut von Peter Debye in Zürich, der von den „eigenartigen“ de Broglie-Wellen gehört hatte und ihn bat, in einem Vortrag einen Überblick über diese neuen Ideen zu geben. Schrödinger, der an einer Wellentheorie für Quantenphänomene arbeitete, tat dies, und am Ende seines Vortrags bemerkte Debye, dass ihm das alles ziemlich albern vorkäme – wenn man mit Wellen arbeite, dann solle man auch eine richtige Wellengleichung haben, die beschreibe, wie sich die Welle im Raum fortpflanzt. Durch diese Bemerkung angeregt, machte sich Schrödinger an die Arbeit – und entdeckte die Gleichung, die heute seinen Namen trägt. Dies bedeutete einen entscheidenden Durchbruch für die Quantentheorie; denn nun war es den Physikern möglich auszurechnen, wie sich die wellenartigen Quantenamplituden ausbreiten, und somit präzise Vorhersagen zu machen, die mit dem Experiment verglichen werden konnten.

Das ist auch schon der entscheidende Knackpunkt. Denn die Schrödinger-Gleichung ist ein Axiom. Das heißt man kann sie nicht beweisen, nicht herleiten, sondern ihr Wahrheitsgehalt bestätigt sich darin als dass sich keine Widersprüche zu Messwerten und Beobachtungen ergeben.

Schrödinger baute die Wellenvorstellungen von de Broglie mathematisch aus. Er forderte nicht von vornherein, dass bestimmte Größen nur ganzzahlige Werte annehmen dürfen, wie es in den Postulaten von Bohr z.B. der Fall war.

Dass das sein ausdrückliches Ziel war lässt sich an einem Schriftstück von ihm dokumentieren. Er schrieb: „In dieser Mitteilung möchte ich zunächst an dem einfachsten Fall des Wasserstoffatoms zeigen, dass die übliche Quantisierungsvorschrift sich durch eine andere Forderung ersetzen lässt, in der kein Wort von 'ganzen Zahlen' mehr vorkommt. Vielmehr ergibt sich die Ganzzahligkeit auf dieselbe natürliche Art, wie etwa die Ganzzahligkeit der Knotenzahl einer schwingenden Saite.“

Bei dem genannten Problem der schwingenden Saite handelt es sich, genau wie bei der Schrödinger-Gleichung, um eine Differentialgleichung, die gewisse Parameter enthält und an deren Lösungen bestimmte „Randbedingungen“ gestellt werden, sodass sie nur noch für spezielle Werte der enthaltenen Parameter lösbar ist.

Damit man später vielleicht besser versteht warum aus der Schrödinger-Gleichung die Quantisierung der Energie folgt (wieso sie also nur für bestimmte Energiewerte lösbar ist, die

man auch bereits im Experiment ermittelt hatte), möchte ich als erstes das anschaulichere Beispiel der schwingenden Saite näher erläutern.

2. Klassisches Eigenwertproblem– Die schwingende Saite

Man betrachte eine Saite, die an $x = 0$ und $x = a$ eingespannt sein soll.

Die Funktion $f(x,t)$ beschreibt die Auslenkung der Saite. Dabei lässt sich $f(x,t)$ in eine nur noch von der Zeit abhängige $z(t)$ und eine nur noch von dem Ort abhängige Funktion $y(x)$ separieren.

$$f(x,t) = y(x)z(t)$$

Für die Funktion $y(x)$ (s. Abb.1.1) gilt die Schwingungsgleichung

$$\frac{d^2 y(x)}{dx^2} + k^2 y(x) = 0 \quad (1.1)$$

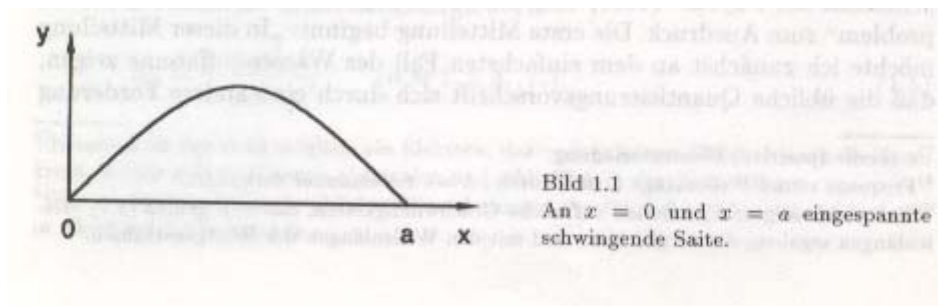


Abb. 1

Dies ist eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung, die den Parameter k enthält. Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist, wie man durch Einsetzen sofort nachprüfen kann,

$$y(x) = A \sin kx + B \cos kx \quad (1.2)$$

A und B sind beliebige Konstanten. Stellt man keine besonderen Bedingungen an die Lösungsfunktionen $y(x)$, so ist (1.2) Lösung von (1.1) für alle Werte des Parameters k (dies entspräche einer Saite mit losen Enden). Da die Saite aber bei $x = 0$ und $x = a$ eingespannt sein soll, müssen die Lösungsfunktionen $y(x)$ den **Randbedingungen**

$$y(0) = 0 \quad \text{und} \quad y(a) = 0 \quad (1.3)$$

genügen.

Setzt man $x = 0$ in (1.2) ein so ergibt sich $y(0) = B$, dies soll Null sein, daraus folgt $B = 0$. Man braucht also nur noch

$$y(x) = A \sin kx \quad \text{zu betrachten.}$$

Für $x = a$ gilt $y(a) = A \sin ka$. Dies soll ebenfalls Null sein.

$A = 0$ würde zu $y(x) = 0$ führen, d.h. eine nicht ausgelenkte Saite. Daher muss gelten $A \neq 0$.

Für $A \neq 0$ ist $A \sin ka$ nur dann Null, wenn das Argument der sin-Funktion ein Vielfaches von π ist:

$$ka = n\pi \text{ mit } n = 0, 1, 2, \dots$$

$n = 0$ muss ausgeschlossen werden, da sonst wieder $y(x) = 0$ gilt. Nach k umgestellt und mit Zählindex versehen gilt also

$$k_n = n \frac{\pi}{a} \quad (n = 1, 2, 3 \dots) . \quad (1.4)$$

Es ergibt sich also aus den Randbedingungen (1.3) wird die Vielfalt der möglichen Lösungen (1.2) der Differentialgleichung (1.1) eingeschränkt. Nur wenn der Parameter in (1.1) einen der Werte (1.4) annimmt, existieren Lösungen, die die Randbedingungen (1.3) erfüllen. Diese Lösungen haben die Form

$$y_n(x) = A_n \sin n \frac{\pi}{a} x \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (1.5)$$

Für jedes k_n gibt es also eine Lösung mit der Bezeichnung $y_n(x)$. Jede Lösungsfunktion enthält noch einen beliebigen Faktor A_n .

Die Lösungsfunktionen (1.5) heißen **Eigenfunktionen**, die Parameter (1.4) **Eigenwerte** der Differentialgleichung (1.1) unter den Randbedingungen (1.3).

Graphische Darstellung der Eigenfunktionen:

Grundschiwingung

1. Oberschiwingung

2. Oberschiwingung

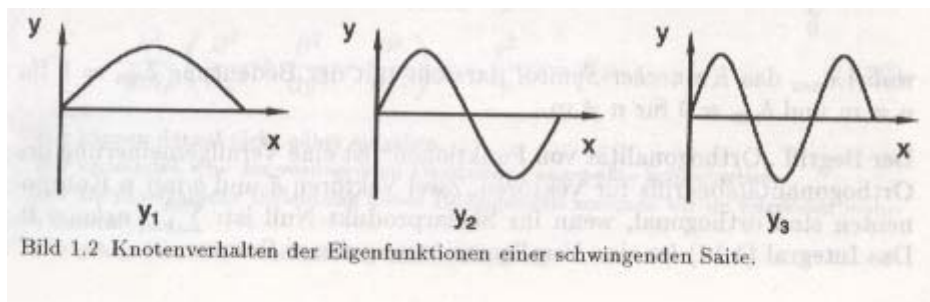


Bild 1.2 Knotenverhalten der Eigenfunktionen einer schwingenden Saite.

Abb. 2

Die Funktionen sind Sinusschwingungen. Zusammen mit dem zeitabhängigen Teil ergeben sie „stehende Wellen“. Knoten (d.h. Nullstellen; außer die befestigten Enden) treten auf, wenn das Argument der sin-Funktion ein Vielfaches von π ist. Allgemein ist die Anzahl $n-1$.

Die Eigenfunktionen (1.5) haben interessante Eigenschaften.

Das Integral über das Produkt zweier Funktionen y_n und y_m in den Grenzen von 0 bis a ist

1) für $n \neq m$

$$\int_0^a y_n(x) y_m(x) dx = A_n A_m \int_0^a \sin n \frac{\pi}{a} x \sin m \frac{\pi}{a} x dx = 0 . \quad (1.6)$$

2 Funktionen die diese Bedingung erfüllen heißen **orthogonal**.

2) für $n = m$

$$\int_0^a [y_n(x)]^2 dx = A_n^2 \int_0^a \sin^2 n \frac{\pi}{a} x dx = A_n^2 \frac{a}{2} . \quad (1.7)$$

Gibt man dem Faktor A_n den (von n unabhängigen) Wert $\sqrt{2/a}$, so wird (1.7) zu

$$\int_0^a [y_n(x)]^2 dx = 1 .$$

Eine Funktion, die diese Eigenschaft hat, heißt (auf 1) **normiert**, ein solcher Faktor **Normierungsfaktor**. Die Eigenfunktionen

$$y_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin n \frac{\pi}{a} x \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (1.8)$$

sind zueinander orthogonal und normiert. Man fasst beide Eigenschaften zusammen zu dem Begriff **orthonormiert**.

3. Analoge Betrachtung der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

Schrödinger baute auf diesen Überlegungen zur schwingenden Saite auf. Er führte eine „Wellenfunktion“ ψ ein, deren Bedeutung zunächst weitgehend unklar war. Sie sollte einer Differentialgleichung genügen, die die Energie als Parameter enthält. Werden an die gesuchten Lösungsfunktionen ψ geeignete „Randbedingungen“ gestellt, so ist zu erwarten, dass für den Parameter E , die Energie, nur diskrete Werte auftreten können. Genau dies sollte sie zu schaffende Theorie liefern.

Die konkrete Gestalt dieser Differentialgleichung erhielt Schrödinger durch Verallgemeinerung der *Hamilton-Jacobischen Differentiellgleichung*² der klassischen Mechanik. Für das H-Atom ergab sich die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) - \left(\frac{e^2}{r} + E \right) \psi = 0 . \quad (3.1)$$

Dies ist eine partielle Differentialgleichung³ zweiter Ordnung⁴ für die gesuchte Wellenfunktion $\psi = \psi(x,y,z)$.

An die Funktion ψ werden folgende „Randbedingungen“⁵ gestellt:

1. ψ sei eindeutig,
 2. ψ sei stetig,
 3. ψ sei normierbar.
- (3.2)

Unter diesen Bedingungen ist die Differentialgleichung (2.1) nur dann lösbar, wenn der „Parameter“ E die diskreten Werte

¹ Ψ ... auch Wahrscheinlichkeitsamplituden / Zustandsfunktionen

² = spezielle partielle Differentialgleichungen 1. Ordnung, die sich auf eine bestimmte Form bringen lassen; Bewegungen von Massepunkten von bestimmten mechanischen Systemen werden durch solche Gleichungen beschrieben

³ da sie nach mehreren voneinander unabhängigen Variablen abgeleitet wird

⁴ der höchste Differentialquotient bestimmt die Ordnung

⁵ auf die physikalische Bedeutung wird später eingegangen

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots) \quad (3.3)$$

annimmt. Schrödinger erhielt also gewissermaßen „zwanglos“ die Energiewerte (3.3) die Bohr mit seiner Quantisierungsvorschrift erhalten hatte und die zur Erklärung der Wasserstoffspektren führten.

4. Aufstellen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

Mathematisch wird eine Welle durch die Funktion:

$$\Psi = A \sin \omega \left(t - \frac{x}{u} \right) \quad (4.1)$$

dargestellt. Differenziert man diese Funktion zweimal nach x bzw. t kann man durch einsetzen leicht nachprüfen, dass diese Funktion die folgende Differentialgleichung erfüllt:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{1}{u^2} \frac{d^2 \Psi}{dt^2} \quad (\text{Wellengleichung}) \quad (4.2)$$

u ist dabei die Phasengeschwindigkeit der Ψ -Welle.

Es gilt: $u = f \lambda$.

Wenn man nun noch die de-Broglie-Relation beachtet und $\lambda = \frac{h}{mv}$ einsetzt, erhält man:

$$\frac{1}{u^2} = \frac{1}{f^2 \lambda^2} = \frac{m^2 v^2}{f^2 h^2} \quad (4.3)$$

v ist die Geschwindigkeit des Teilchens (Elektrons), dem die Phasenwelle (Ψ -Welle) zugeordnet ist

$m^2 v^2$ lässt sich durch die kinetische Energie $\frac{1}{2} m v^2$ und die potentielle Energie V des Elektrons ausdrücken.

Aus $E = \frac{1}{2} m v^2 + V$ folgt:

$$m^2 v^2 = 2m (E - V) \quad (4.3a)$$

Setzt man diese Beziehung in (4.3) ein, dann nimmt (4.2) die Form an:

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{2m(E - V)}{h^2} \frac{d^2 \Psi}{dt^2} \quad (4.4)$$

Da die Gesamtenergie E konstant ist, ist auch die Frequenz $f = E / h$ konstant. Die Lösungsfunktion Ψ kann man in einen orts- und einen zeitabhängigen Term zerlegen:

$$\Psi(x, t) = \Psi(x) \cdot z(t) \quad .$$

$$\text{Ansatz:} \quad z(t) = \sin \omega t \quad \rightarrow \quad z''(t) = -\omega^2 \sin \omega t \quad (4.5)$$

und $\hbar = h / 2\pi$ und $\omega = 2\pi f$.

Durch Einsetzen in (4.4) und äquivalentes Umformen, ergibt sich:

$$\sin(\omega \cdot t) \cdot \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{2m(E-V)}{h^2 f^2} \cdot \psi(x) \frac{d^2 z(t)}{dt^2}$$

$$\sin(\omega \cdot t) \cdot \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{2m(E-V)}{h^2 f^2} \cdot \psi(x) \cdot (-\omega^2) \sin(\omega \cdot t)$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{2m(E-V)}{h^2 f^2} \cdot \psi(x) \cdot (-4\pi^2 f^2)$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \cdot \psi(x)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + (E-V) \cdot \psi(x) = 0 \quad \text{Eindimensionale zeitunabhängige (stationäre) Schrödinger-Gleichung} \quad (4.6)$$

Die stationäre Schrödinger-Gleichung beschreibt Systeme, deren messbare Eigenschaften zeitlich konstant sind.

Zur Behandlung von Problemen, bei denen sich der Zustand des quantenmechanischen Systems zeitlich ändert (Emission und Absorption von Strahlung), benötigt man eine zeitabhängige Schrödinger-Gleichung. Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung (4.6) geht in die zeitabhängige über, wenn man den den stationären Zustand kennzeichnenden Eigenwert der Energie E eliminiert. Die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung entspricht in ihrer Bedeutung der Grundgleichung der Mechanik, die mechanische Prozesse in ihrem zeitlichen Verlauf beschreibt.

Herleitung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\text{Ansatz: } E = \omega \hbar \quad ; \quad \Psi(x,t) = \psi(x) e^{-i\omega t} \rightarrow \Psi(x) = \frac{\Psi(x,t)}{e^{-i\omega t}} \quad ; \quad i^2 = -1$$

Aus (4.6) folgt:

$$\frac{1}{e^{-i\omega t}} \cdot \frac{d^2 \psi(x,t)}{dx^2} \cdot \frac{\hbar^2}{2m} + (\omega \cdot \hbar - V) \cdot \frac{\psi(x,t)}{e^{-i\omega t}} = 0 \quad (4.7)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi(x,t)}{dx^2} + V \cdot \psi(x,t) = \omega \cdot \hbar \cdot \psi(x,t) \quad (4.8)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi(x,t)}{dx^2} + V \cdot \psi(x,t) = \omega \cdot \hbar \cdot \psi(x,t) \cdot (-i^2) \quad (4.9)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi(x,t)}{dx^2} + V \cdot \psi(x,t) = i \cdot \hbar \cdot \psi(x,t) \cdot (-i\omega) \quad (4.10)$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x,t)}{dx^2} + V \cdot \psi(x,t) = i \cdot \hbar \cdot \frac{d \psi(x,t)}{dt} \quad \text{Eindimensionale zeitabhängige Schrödinger-Gleichung} \quad (4.11)$$

5. Umformung der zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung in die Form $H\psi = E\psi$

aus (3.1) folgt:
$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{d^2 \psi}{dy^2} + \frac{d^2 \psi}{dz^2} \right) - \frac{e^2}{r} \psi = E \psi \quad (5.1)$$

Der Klammer Ausdruck wird als **Laplace-Operator** ⁶ Δ bezeichnet:

$$\Delta = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \quad (5.2)$$

Damit nimmt (2.4) die Form

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \psi - \frac{e^2}{r} \psi = E \psi \quad \text{an,} \quad (5.3)$$

für die man

$$\mathbf{T}\psi + \mathbf{V}\psi = E\psi \quad \text{schreibt.} \quad (5.4)$$

\mathbf{V} ist der Operator der potentiellen Energie $-\frac{e^2}{r}$ (für ein Elektron) ⁷.

\mathbf{T} ist der Operator der kinetischen Energie. Wegen (2.5) ist er ein Differentialoperator.

In der klassischen Mechanik wird die Summe aus der kinetischen Energie \mathbf{T} und der potentiellen Energie \mathbf{V} als **Hamilton-Funktion** \mathbf{H} bezeichnet: $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$. \mathbf{H} beschreibt die Gesamtenergie des betrachteten Systems. In Analogie dazu bezeichnet man die Summe $\mathbf{T} + \mathbf{V}$ als **Hamilton-Operator** \mathbf{H} , und \mathbf{H} ist der Operator der Gesamtenergie. (5.4) wird damit zu

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (5.5)$$

Das ist die bekannte Kurzform der *zeitfreien*, bzw. *stationären* oder *zeitunabhängigen* Schrödinger-Gleichung.

Prinzipiell löst man die Schrödinger-Gleichung (5.5) wie folgt:

Man setzt den (für jedes konkrete System gleichen) Operator der kinetischen Energie \mathbf{T} und den (für jedes System unterschiedlichen) Operator der potentiellen Energie \mathbf{V} in Gleichung ein und löst die Differentialgleichung unter den Randbedingungen (3.2) für die Lösungsfunktionen ψ . Dies ist – im Allgemeinen – nur für diskrete Energiewerte möglich. Diese Werte heißen **Eigenwerte**, die zugehörigen Lösungen **Eigenfunktionen** der Schrödinger-Gleichung.

⁶ Ein *Operator* ist eine Rechenvorschrift, die auf die rechts von ihm stehende Funktion wirkt.

⁷ Man fasst auch die bloße Multiplikation von ψ mit $-\frac{e^2}{r}$ als Wirkung eines Operators auf (= multiplikativer Operator)

5.1 Warum hat T die Form $-(\hbar^2/2m_e)\Delta$?

In der Quantenphysik wird jeder Observablen (d.h. jeder messbaren Größe) ein Operator zugeordnet. Man geht dabei von den Observablen Ort \vec{r} (mit den Komponenten x, y, z) und Impuls \vec{p} (mit den Komponenten p_x, p_y, p_z) aus. Dabei müssen die Heisenbergschen kanonischen Vertauschungsrelationen erfüllt sein, die besagen, dass wenn einer der beiden Operatoren als multiplikativer Operator gewählt wird, der andere ein Differentialoperator sein muss.

In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll den Ortskomponenten multiplikative und damit den Impulskomponenten Differentialoperatoren zuzuordnen.

Bsp. für x und p_x :

$$\mathbf{x} = x \quad \text{und} \quad \mathbf{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

Die Wirkung von p_x besteht also in der partiellen Ableitung der Funktion rechts des Operators nach x und der Multiplikation mit der Konstanten \hbar/i .

Alle weiteren Observablen der klassischen Mechanik lassen sich als Funktionen von Ort und Impuls ausdrücken. So lässt sich die kinetische Energie $T = (m/2)v^2$ mit $\vec{p} = m\vec{v}$ als

$T = p^2/2m$ schreiben. Damit ergibt sich für den Operator \mathbf{T} :

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta .$$

6. Deutung der ψ -Funktion - Wahrscheinlichkeitsdichte

Da die ψ -Funktionen im allgemein **komplexe Funktionen** sind, kann ψ selbst **keine direkte physikalische Bedeutung** haben. Sie wird zur Beschreibung des Zustandes des Teilchens benutzt, was aber nicht heißt, dass sie der Zustand IST, denn das führt auf das Paradoxum von Schrödingers Katze. Möglicherweise ist die Wellenfunktion nur eine Teilinformation über den Zustand.

Max **Born** hat daher 1926 das **Betragsquadrat** $|\psi|^2$ versucht zu interpretieren.

Nach Borns **statistischer Interpretation** der Zustandsfunktion bedeutet:

$$P(x) = |\psi(x)|^2 dV \tag{6.1}$$

die **Wahrscheinlichkeit**, das betreffende System (z.B. ein Elektron) mit der Zustandsfunktion ψ im Volumenelement dV um den Punkt x herum zu finden.

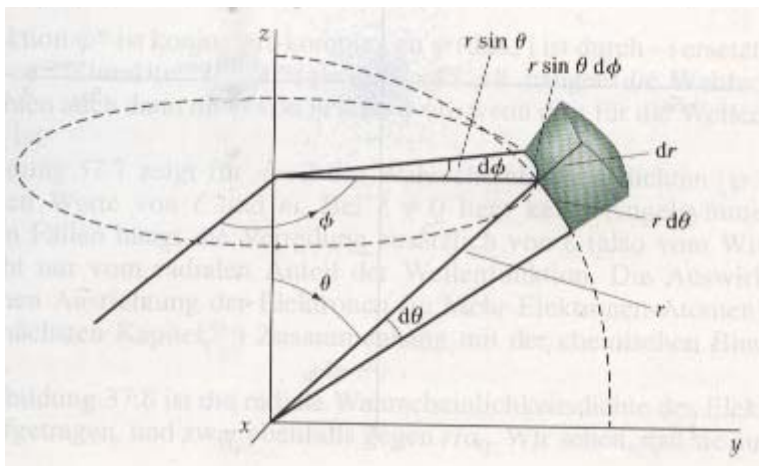


Abb. 3 Volumenelement dV

Für den allgemeinen Fall, dass ψ eine komplexwertige Funktion ist, gilt:

$$\psi^* \psi = |\psi|^2 \quad (\psi^* \text{ bezeichnet die konjugiert komplexe Funktion } \psi, \\ \text{d.h. } i \text{ ist durch } -i \text{ ersetzt})$$

Dividiert man (6.1) durch dV , so erhält man die **Wahrscheinlichkeitsdichte** $W(x)$:

$$W(x) = (\psi^* \psi) = |\psi(x)|^2.$$

Danach wird die ψ -Funktion als Wahrscheinlichkeitsamplitude interpretiert.

In der folgenden Abbildung (4) sieht man die mit einem Computer berechnete Wahrscheinlichkeitsdichte (auch **Elektronendichteverteilung**) $|\psi|^2$ für den Grundzustand des H-Atoms. Sie ist Kugelsymmetrisch, da sie nur vom Radius r und nicht von den Raumwinkeln abhängt. Ihr Maximum ist am Kern und nimmt nach außen exponentiell mit r ab.

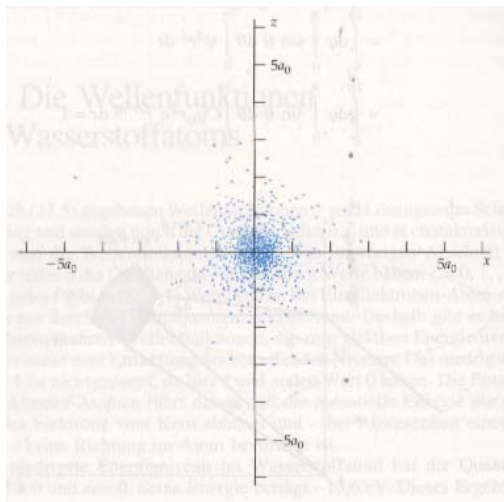


Abb. 4

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass der **Bahn**begriff aus der klassischen Physik **nicht mehr sinnvoll** ist. An ihre Stelle treten die **Orbitale** (von engl. orbit = Bahn), als Bezeichnung für die Wellenfunktionen, welche die stationären Zustände des Elektrons beschreiben.

Sie entsprechen den Bohrschen Bahnen.

Man kann aber auch Flächen mit konstantem $|\psi|^2$ zeichnen, die Raumgebiete umschließen, innerhalb deren die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit einen bestimmten Wert, etwa 90%, besitzt. Nach dieser Definition sind **Orbitale** Bereiche hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron in einem ganz bestimmten energetischen Zustand.

mehr dazu unter Punkt 8.2

7. Erklärung für die „Randbedingungen“ der Schrödinger-Gleichung

Mit dieser Interpretation der Zustandsfunktion ψ werden die Randbedingungen (2.2) plausibel:

Die Wahrscheinlichkeit, z.B. ein Elektron an einem bestimmten Raumpunkt zu finden muss **eindeutig** sein und darf sich nicht sprunghaft ändern, wenn die Koordinaten ins unendlich kleine gehen (**Stetigkeit**). **Normierbarkeit** von ψ bedeutet, dass das Integral von $\psi^* \psi$ über den gesamten Definitionsbereich der Funktion ψ endlich bleibt. Dann kann ψ mit einem Normierungsfaktor multipliziert werden, so dass das Integral 1 ergibt. Die Bildung des Integrals entspricht einer Aufsummierung der Wahrscheinlichkeiten bezüglich des Volumenelements dV . Da sich das Elektron mit Sicherheit irgendwo im Gesamtraum aufhält, muss sich bei dieser Aufsummation (Integral) 1 ergeben.

8. Schrödinger-Gleichung (stationäre) für das Wasserstoffatom - Elektron im Coulomb-Potential -

8.1 Berechnung der Energie

Daraus, dass T unabhängig vom System immer gleich ist und V sich für das Elektron im Wasserstoffatom aus der elektrischen Anziehung zwischen Kern und Elektron ergibt (**Coulombkraft**), lautet die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} \right) + V(r)\psi = E\psi \quad (8.1)$$

mit $V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r}$ oder $\frac{e^2}{r}$.

Da $V(r)$ nur vom radial Abstand $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ abhängt ist die Formulierung der Gleichung in Polarkoordinaten besser geeignet für die weiteren Berechnungen.

Sie hängen folgendermaßen mit den kartesischen Koordinaten zusammen (s. Abb. 5):

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad (8.2)$$

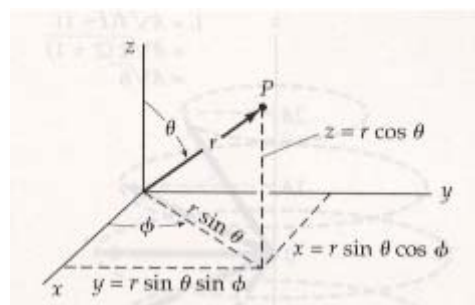
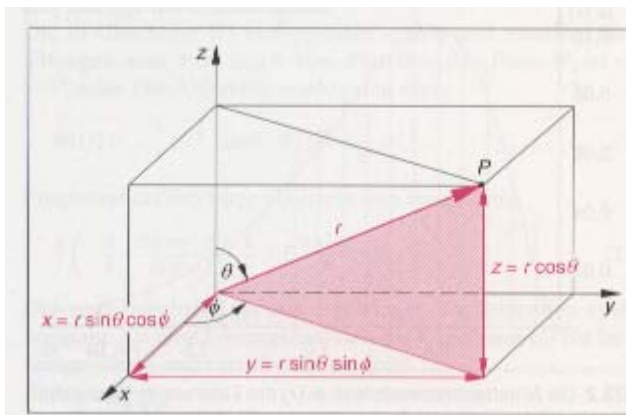


Abb. 5

Die Umrechnung von (8.1) ergibt dann

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_e} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\psi}{d\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{d^2\psi}{d\phi^2} \right] + V\psi = E\psi \quad (8.3)$$

Um eine partielle Differentialgleichung wie diese zu lösen, separiert man zunächst die Variablen.

Der Ansatz dazu ist, die Wellenfunktion $\psi(r,\theta,\phi)$ als ein Produkt von Funktionen der einzelnen Variablen zu schreiben:

$$\psi(r,\theta,\phi) = \Psi_r(r)\Psi_\theta(\theta)\Psi_\phi(\phi). \quad (8.4)$$

Setzt man diesen Separationsansatz in (8.3) ein, so lässt sich die Gleichung so umformen, dass man drei gewöhnliche Differentialgleichungen erhält für die Funktionen $\Psi_r(r)$, $\Psi_\theta(\theta)$ und $\Psi_\phi(\phi)$. Die Energie taucht nur noch in der so genannten Radialgleichung auf, für die die Funktionen $\Psi_r(r)$ Lösungen sind.

Die Gleichung lautet:

$$\Psi''(r) + \frac{2}{r} \Psi'(r) + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} \left(E + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \Psi(r) = 0 \quad (8.5)$$

Wird (8.5) nach $\Psi(r)$ umgestellt, erkennt man das Funktionen gesucht werden, die bis auf einen Faktor gleich der Summe ihrer 1. und 2. Ableitung sind. Diese Eigenschaft besitzt z.B. die Exponentialfunktion. Somit liegt eine Lösung der Form

$$\Psi_1(r) = e^{-r/a} \text{ nahe.} \quad (8.6)$$

Die Ableitungsfunktionen sind:

$$\Psi_1'(r) = -\frac{1}{a} e^{-r/a} \quad \text{und} \quad \Psi_1''(r) = \frac{1}{a^2} e^{-r/a} \quad (8.7)$$

Einsetzen in Gleichung (8.5) und umformen ergibt:

$$\frac{1}{r} \left(-\frac{2}{a} + \frac{2\pi m e^2}{\epsilon_0 h^2} \right) + \frac{1}{a^2} + E \frac{8\pi^2 m}{h^2} = 0 \quad (8.8)$$

Eine Lösungsfunktion muss die Gleichung (8.8) für beliebiges r erfüllen.

Da nur der erste Summand von r abhängt, muss der Klammerausdruck Null ergeben, damit der erste Summand insgesamt Null ergibt, da sich die beiden konstanten Summanden (2. und 3.) nicht an r „anpassen“ und sich dennoch immer Null ergeben muss.

$$-\frac{2}{a} + \frac{2\pi m e^2}{\epsilon_0 h^2} = 0 \quad (8.9)$$

Für a ergibt sich:

$$a = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (8.10)$$

Mit diesem Ergebnis und der Schlussfolgerung aus den obigen Ausführungen, dass

$$\frac{1}{a^2} + E \frac{8\pi^2 m}{h^2} = 0 \text{ ist, lässt sich die Energie } E \text{ bestimmen.}$$

$$E = -\frac{1}{8} \frac{m e^4}{\varepsilon_0^2 h^2} = -2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = -13,6 \text{ eV} \quad (8.11)$$

weitere Rechnungen zeigen:

Die Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom liefert Zustände mit

$$E_n = -\frac{1}{8} \frac{m Z^2 e^4}{\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} = -13,6 \text{ eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (8.12)$$

8.2 Orbitale und Quantenzahlen

Wie schon gesagt muss man den Bahnbegriff aus der klassischen Physik aufgeben, an deren Stelle die Orbitale treten. *Ziel ist es nun diese Orbitale näher zu bestimmen.*

Die ganzzahligen **Hauptquantenzahlen** n , die in der Gleichung für die Energiezustände auftreten, entsprechen den Ordnungszahlen der klassischen Schwingungsvorgänge (s. Bsp. schwingende Saite) und bestimmen wie dort die **Anzahl der Schwingungsknoten**.

Wie bei einer Grundschiwingung hat also die ψ -Funktion für den energieärmsten Elektronenzustand des H-Atoms (Grundzustand; $n = 1$) **keine Knotenfläche**.

Sie wird dargestellt durch eine sphärisch-symmetrische (sphärisch = kugelförmig; kugelähnlich) Exponentialfunktion, so dass auch die durch ψ^2 festgelegte Elektronenverteilung dieses Zustands kugelförmige Symmetrie hat (Abb. 7 → räumliche Darstellung; Abb. 8 → Schnittebene durch den Atomkern).

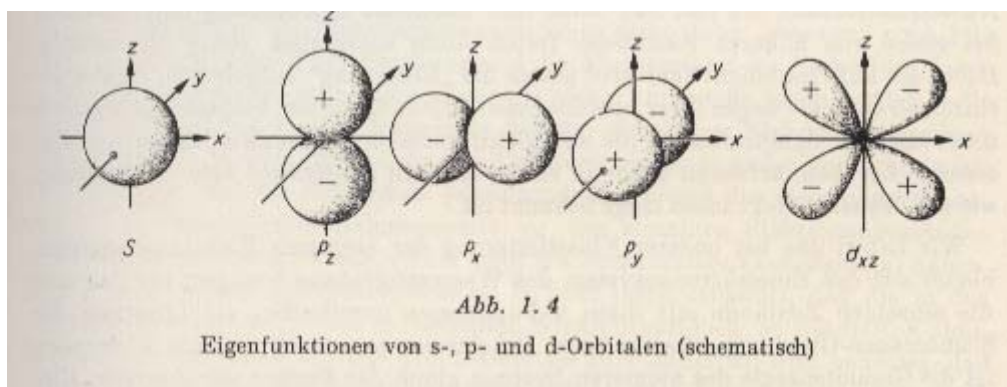


Abb. 6

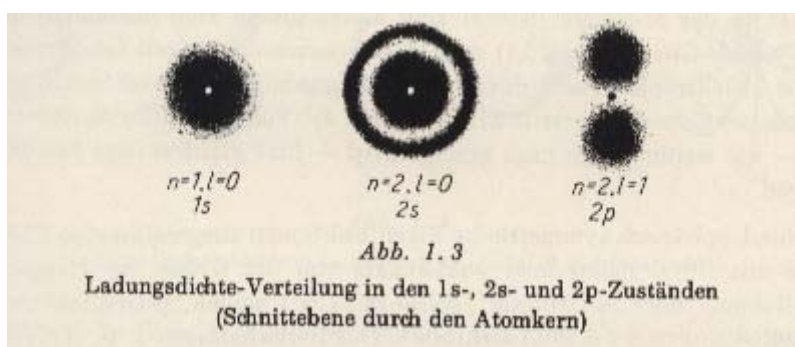


Abb. 7

Für solch einen Elektronenzustand wird die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einer Kugelschale zwischen den Abständen r und $(r + dr)$ vom Kern anzutreffen, durch die radiale Ladungsdichte-Verteilungsfunktion $\psi^2 dV = \psi^2 \cdot 4r^2 \pi \cdot dr$ angegeben, die im Falle des H-Atoms ihr Maximum beim bohrschen Bahnradius $r_B = 0,529 \text{ \AA}$ hat (s. Abb. 8).

Im Gegensatz zum bohrschen Modell hat das Elektron aber auch außerhalb der bohrschen Bahn eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die **Elektronenwolke** ist also über einen größeren Raum **verschmiert**.

Der bohrsche Radius kann aus dem wellenmechanischen Modell als Abstand vom Kern interpretiert werden, den ein Elektron mit der größten Wahrscheinlichkeit annimmt.

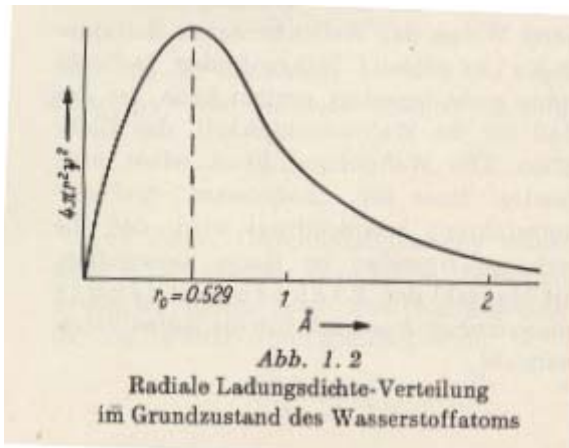


Abb. 8 Ladungsdichte-Verteilungsfunktion

$$\psi^2 dV = \psi^2 \cdot 4r^2 \pi \cdot dr$$

Der 1. angeregte Zustand entspricht der ersten Oberschwingung klassischer Schwingungssysteme; seine ψ -Funktion hat also eine Knotenfläche, für die es – Abb. 7 und 8 zeigen – verschiedene räumliche Anordnungsmöglichkeiten gibt:

- (1) konzentrische Kugelschale → Elektronenverteilung wie im Grundzustand kugelförmig
- (2) als Knotenebene durch den Atomkern → Elektronenwolke wird in zwei Hälften unterteilt

Wie aus Abb. 8 hervorgeht, führt eine Knotenebene durch den Atommittelpunkt zu einer räumlichen Vorzugsrichtung der Elektronenverteilung; da diese parallel zu jeder der 3 Raumkoordinaten orientiert sein kann, gibt es 3 völlig gleichwertige Elektronenzustände dieser Symmetrie.

Insgesamt gehören damit zu $n = 2$ vier Elektronenzustände, deren ψ -Funktionen sich als Lösungen der Schrödinger-Gleichung erhalten lassen: (Abb. 9)

die ψ -Funktion des ersten Zustandes für $n = 2$ ist ebenfalls eine sphärisch-symmetrische Exponentialfunktion des Abstandes r vom Kern, während die 3 übrigen ψ -Funktionen Winkelfunktionen enthalten, durch welche die charakteristische, in der Abb. 8 dargestellte **hantelförmige** Elektronenverteilung zustande kommt.

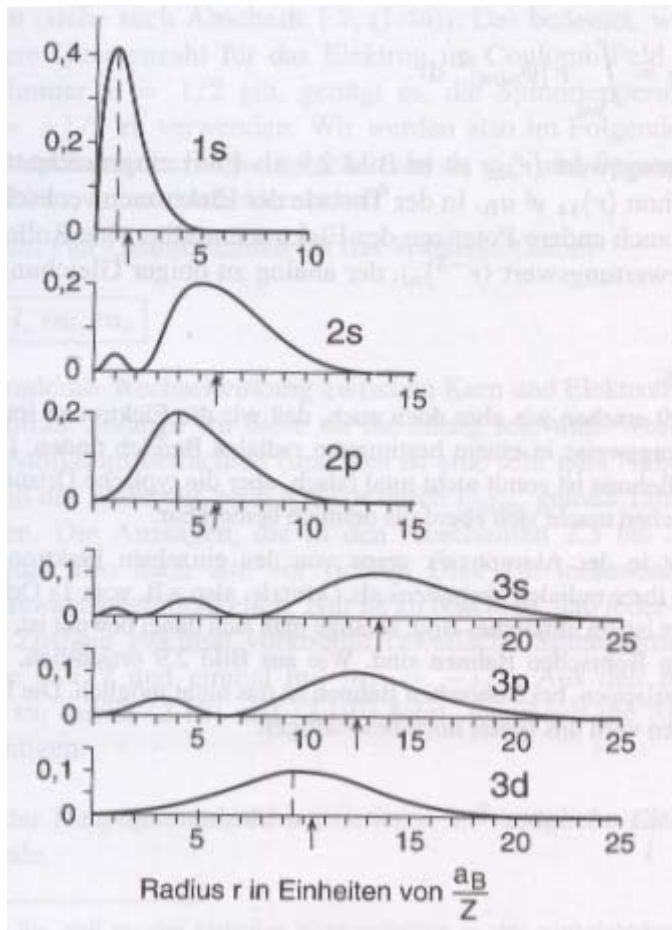


Abb. 9 Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons im Wasserstoffatom für verschiedene Quantenzahlen

Alle 4 zu $n = 2$ gehörigen Zustände haben die gleiche Energie, die ja nach (8.12) nur von n abhängt. (n wird daher nicht nur Hauptquantenzahl, sondern auch **Energiequantenzahl** genannt.) Man nennt solche *energiegleichen, aber durch verschiedene unabhängige Eigenfunktionen ausgezeichneten Zustände entartet*.

Allgemein sind beim H-Atom die Elektronenzustände mit der Hauptquantenzahl n jeweils n^2 -fach entartet, dafür die $(n-1)$ Knotenflächen n^2 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten bestehen.

z. B. $n = 3 \rightarrow 9$ verschiedene Elektronenzustände
 $n = 4 \rightarrow 16$ verschiedene Elektronenzustände

Daraus folgt, dass die Hauptquantenzahl zur eindeutigen Charakterisierung der Elektronenzustände nicht ausreicht, sondern dass man dazu weitere Quantenzahlen benötigt.

Zur Kennzeichnung der räumlichen Symmetrie dient die so genannte **Nebenquantenzahl l** (auch **Bahndrehimpulsquantenzahl**), die formal die Zahl der durch den Atomkern gehenden Knotenflächen angibt.

Bsp: kugelsymmetrische Verteilung $\rightarrow l = 0$
 hantelförmige Verteilung $\rightarrow l = 1$
 Bei $n = 3$ sind für $l = 2$ außerdem rosettenförmige Verteilungen möglich.

Allgemein kann l die Werte: $0 \leq l \leq (n - 1)$ annehmen

Alle kugelförmigen Verteilungen mit $l = 0$ nennt man unabhängig von der Größe der Hauptquantenzahl **s-Orbitale**,⁸ solche mit $l = 1$ heißen **p-Orbitale** und bekommen je nach Ausrichtung den Index der parallelen Raumachse (p_x, p_y, p_z), mit $l = 2$ **d-Orbitale** und mit $l = 3$ **f-Orbitale**. Danach geht es alphabetisch ab g weiter. S, p, d und f sind historische Bezeichnungen aus der Spektroskopie.

Wie schon erwähnt, gibt die Nebenquantenzahl außerdem Auskunft über den Bahndrehimpuls L des Elektrons, dieser ist genau wie die Energie gequantelt. Es gilt:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \cdot h$$

Außerdem wird dem Elektron noch eine **Magnetquantenzahl (Orientierungsquantenzahl) m** zugeordnet, die die winkelabhängige Antreffwahrscheinlichkeit bezüglich ihrer *Orientierung im Raum bei gleichem Wert von l* unterscheidet.

Für jeden Wert l existieren $(2l+1)$ ganzzahlige Werte von $m = -l, \dots, -1, 0, 1, \dots, (l-1), l$. Des Weiteren gibt m über das Verhalten des Elektrons im Magnetfeld Auskunft.

Diese 3 Quantenzahlen (n, l, m) lassen sich aus der Schrödinger-Gleichung ableiten. Es existiert noch eine Vierte – die **Spinquantenzahl (Eigendrehimpulsquantenzahl) s** . Sie nimmt die Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ an. Im Gegensatz zu den anderen Quantenzahlen folgt sie jedoch nicht aus der Struktur der Schrödinger-, sondern nur aus der **relativistischen Dirac-Gleichung**.

Somit werden die Wellenfunktionen (Zustände) des Wasserstoffatoms durch die 4 Quantenzahlen eindeutig beschrieben.

In der folgenden Tabelle werden noch einmal die Zusammenhänge zwischen den Quantenzahlen deutlich gemacht:

Schale	HQZ n	NQZ l	Magnetische Quantenzahl m	Orbital- typ	Zahl der Orbitale	Zahl der versch. El.-Zust.
K	1	0	0	1s	1	2
L	2	0	0	2s	1	2
		1	+1, 0, -1	2p	3	6
M	3	0	0	3s	1	2
		1	+1, 0, -1	3p	3	6
		2	+2, +1, 0, -1, -2	3d	5	10
N	4	0	0	4s	1	2
		1	+1, 0, -1	4p	3	6
		2	+2, +1, 0, -1, -2	4d	5	10
		3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	4f	7	14
O	5	0	0	5s	1	2
		1	+1, 0, -1	5p	3	6
		2	+2, +1, 0, -1, -2	5d	5	10
		3	+3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	5f	7	14
		4	+4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4	5g	9	18
P	6	0	0	6s	1	2

Tab. 1.1
Atomare Elektronenzustände

⁸ Bezeichnungen stammen aus der Spektroskopie (scharfe, prinzipal, diffuse, fundamental)

Die **Quantenzahlen gelten für alle Atome**, auch wenn aufgrund des Vorhandenseins mehrerer Elektronen die exakte Berechnung nicht möglich ist, bleibt der Ansatz zur Lösung der Schrödinger-Gleichung der selbe, so dass man von einer Analogie der Elektronenzustände hinsichtlich ihrer Zahl und ihrer Symmetrieeigenschaften ausgehen kann.

Aus der obigen Zusammenstellung folgt nun der **Schalenaufbau** der chemischen Elemente durch die Forderung, dass die in der letzten Spalte angegebenen **Elektronenzustände in jedem Atom nur durch je ein einziges Elektron besetzt** werden dürfen. Das **Pauli-Prinzip** verbietet es nämlich grundsätzlich, dass innerhalb eines Atoms mehrere Elektronen im gleichen Quantenzustand, d.h. mit 4 identischen Quantenzahlen, vorkommen. Das Pauli-Prinzip ist ein reiner Erfahrungssatz.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Schrödinger-Gleichung die grundlegende Gleichung der nichtrelativistischen Quantentheorie ist.