

Die Schrödinger-Gleichung

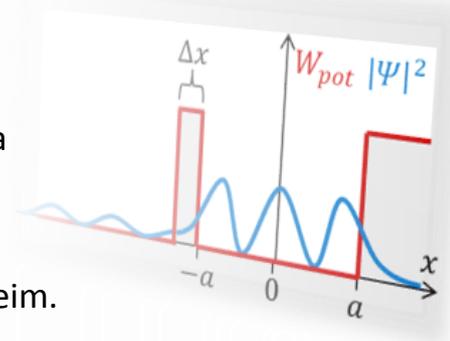
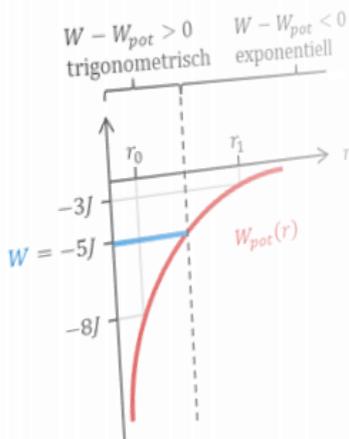
Ein GFS begleitendes Skript

von Tizian Römer

zu einer GFS im Fach Physik bei Fr. Laska

am 01. März 2013

am Theodor-Heuss-Gymnasium in Schopfheim.



$$\psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} (W - W_{pot}) \cdot \psi(x)$$

Die berühmte Schrödinger-Gleichung, 1926 aufgestellt von dem österreichischen Physiker Erwin Schrödinger, ist eine der Grundlagen der Quantenmechanik. Sie dient der Berechnung und Beschreibung der Zustände, die Elektronen allgemein in Potentialtöpfen annehmen können und gibt dabei Aufschluss über die räumliche und zeitliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung sowie die möglichen Energiewerte der Elektronen. Anwendung findet sie insbesondere in der Berechnung der Elektronenzustände in den Potentialtöpfen von Atomen.

Dieses Skript, das ursprünglich die entsprechende GFS begleiten sollte, soll die grundlegenden mathematischen Zusammenhänge der Schrödinger-Gleichung anhand einfacher Beispiele, das heißt einfacher Potentialtöpfe, darlegen und die wichtigsten Schlussfolgerungen, insbesondere für das Wasserstoffatom, aufzeigen. Dabei soll nur auf die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung, jene für stationäre Zustände, eingegangen werden.



Erwin Schrödinger
(1887–1961)

Problemstellung, Atommodelle und Potentialtöpfe

Das Bohr'sche Atommodell

Nachdem entdeckt worden war, dass Atome nicht nur einfach kleine Kügelchen sind, sondern ihrerseits weitere Kügelchen – Elektronen, Protonen und Neutronen – enthalten, galt es Theorien über die Gesetzmäßigkeiten der Vorgänge innerhalb eines Atoms aufzustellen. Durch die Rutherford'schen Streuversuche wurde bekannt, dass die Atomkerne nur einen geringen Volumen-, aber einen großen Massenanteil des Atoms ausmachen. Dabei besteht der Atomkern lediglich aus Protonen und Neutronen, die Hülle aus Elektronen. Hierbei entsteht jedoch die Frage, warum Atome stabil sind; warum ziehen die Protonen die Elektronen nicht derart an, dass sie in den Kern fallen?

Als Grundlage muss genannt werden, dass nach Louis de Broglie Elektronen – wie alle Materie – auch Welleneigenschaften besitzen und ihnen die Wellenlänge $\lambda = h/p$ werden kann, wobei p der Impuls und h das Planck'sche Wirkungsquantum ist.

Der Däne Niels Bohr verglich das Atom mit dem Sonnensystem; die Elektronen sollten in Kreisbahnen um den Atomkern fliegen, wie Planeten um die Sonne. Während letztere von der Gravitationskraft $F_g = \gamma m_1 m_2 / r^2$ angezogen werden, sollten Elektronen von der Coulombkraft angezogen werden:

$$F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

Sie erzeugt die für die Kreisbahn nötige Zentripetalkraft $F_Z = mv^2/r$, es sollte $F_C = F_Z$ gelten. Nach Bohr kann den Elektronen offensichtlich eine bestimmte Bahngeschwindigkeit v zugeordnet werden. Bewegte Ladung, wie sie ein sich um den Kern bewegendes Elektron darstellt, erzeugt jedoch ein Magnetfeld; es müsste ständig Energieabstrahlen und auf einer Spiralbahn nach kurzer Zeit in den Kern stürzen. Um dieses Problem zu umgehen, erließ Bohr drei „Gebote“.

Die folgenden Überlegungen betreffen zunächst insbesondere das einfachste Element: das Wasserstoffatom, bestehend aus einem Proton und einem Neutron.

Zunächst sollen nur bestimmte Bahnen erlaubt sein, nämlich solche, deren Umfang $2\pi r$ einem Vielfachen der de Broglie-Wellenlänge λ entsprechen:



Louis de Broglie (1892–1987)



Niels Bohr (1885–1962)

Skript für Wikibooks



$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p} = n \frac{h}{mv} \Leftrightarrow v = \frac{nh}{2\pi r m}; \quad n \in \mathbb{N}^+$$

Für die erlaubten Radien r_n ergibt sich daraus mit der Gleichung $F_C = F_Z$ (mit $Q_1 Q_2 = e^2$, da Elektronen und Protonen gleich geladen sind):

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} &= \frac{mv^2}{r} \Leftrightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = mv^2 \Leftrightarrow \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = m \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 r^2 m^2} \Leftrightarrow \frac{e^2}{\epsilon_0} = \frac{n^2 h^2}{\pi r m} \\ \Leftrightarrow r_n &= \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}; \quad n \in \mathbb{N}^+ \end{aligned}$$

Den kleinsten Radius erhält man für $n = 1$ zu $r_1 \approx 0,053\text{nm}$; er wird *Bohr'scher Radius* a_0 genannt. Auch die Geschwindigkeiten sind diskret verteilt. Setzt man in die obere Formel $v = nh/(2\pi r m)$ die Formel für den Radius ein, erhält man:

$$v_n = \frac{nh}{2\pi \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}} = \frac{e^2}{2\epsilon_0 n h}; \quad n \in \mathbb{N}^+$$

Befindet sich ein Elektron in der n -ten Bahn mit dem Radius r_n und der Geschwindigkeit v_n , spricht man davon, es befinde sich im n -ten *Zustand*.

Ein zweites Gebot verbietet unbegründet den sich bewegenden Elektronen ständig Energie abzustrahlen.

Als drittes Gebot ist es nach Bohr nun möglich, das Elektronen die Bahnen, also die Zustände, wechseln. Wird ein Elektron auf einen höheren Zustand $n_2 > n_1$ angehoben, bewegt es sich entgegen der Anziehungskraft des Kernes ($r_2 > r_1$); dem Elektron muss also Energie zugeführt werden. Es verringert zwar auch seine Geschwindigkeit und damit seine kinetische Energie, aber dennoch muss mehr Energie investiert werden, als frei wird. Fällt das Elektron in einen niedrigeren Zustand, wird Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung frei. Die bestimmten Energiedifferenzen zweier Zustände erklären die bestimmten Spektrallinien, da die Frequenz bzw. Wellenlänge von elektromagnetischer Strahlung über $W = hf$ von der Energie abhängt.

Welche Energien haben Elektronen in verschiedenen Zuständen? Die Gesamtenergie des Elektrons auf seiner Bahn berechnet sich nach Bohr durch die Summe aus kinetischer und potentieller Energie. Sie ist abhängig vom Radius r . Für die kinetische Energie benötigt man das Quadrat der Geschwindigkeit, das sich aus obiger Gleichung von Coulomb- und Zentripetalkraft ergibt (mit $Q_1 Q_2 = e^2$):

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \Leftrightarrow v^2 = \frac{e^2}{4\pi m \epsilon_0 r}$$

Für die potentielle Energie gilt $W_{pot} = Fr$, wobei an dieser Stelle integriert werden muss, da F für verschiedene Radien nicht konstant ist, sondern für größere Radien abnimmt:

Skript für Wikibooks



$$\begin{aligned}
 W(r) = W_{kin}(r) + W_{pot}(r) &= \frac{1}{2} m v^2 + \int F dr = \frac{1}{2} m \frac{e^2}{4\pi m \epsilon_0 r} + \int \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r^2} dr \\
 &= \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 r} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \int \frac{1}{r^2} dr = \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{r} = \frac{e^2}{\pi \epsilon_0 r} \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{4} \right) = -\frac{1}{8} \frac{e^2}{\pi \epsilon_0 r}
 \end{aligned}$$

Setzt man nun die erlaubten Radien r_n ein, erhält man:

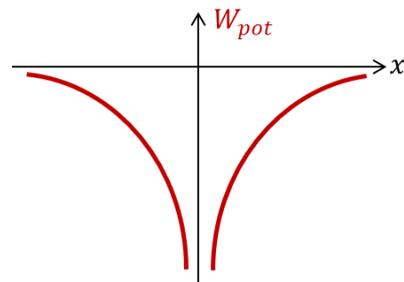
$$W_n = -\frac{1}{8} \frac{e^2}{\pi \epsilon_0} \frac{1}{\frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2}} = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 n^2 h^2}$$

Diese Energie ist negativ, weil man den Nullpunkt der potentiellen Energie für einen unendlich weit entfernten Radius festgelegt hat; je geringer der Radius, desto geringer die potentielle Energie, daher muss sie negativ sein.

Potentialtöpfe

Entfernen sich Elektronen vom Atomkern, gewinnen sie an potentieller Energie; die Energie ist vom Radius abhängig. Die potentielle Energie erhält man über den Zusammenhang $W_{pot} = F_C \Delta r$ mit der Coulomb-Kraft F_C und der Radiusdifferenz Δr . Da die Kraft für verschiedene Radien nicht konstant ist, sondern für größere Radien abnimmt, muss integriert werden (wie bereits im obigen Abschnitt hergeleitet):

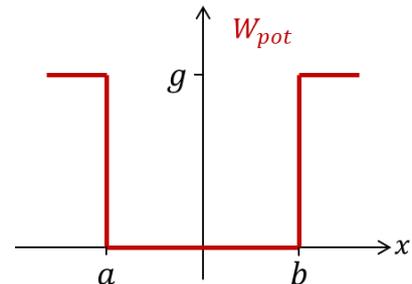
$$\begin{aligned}
 W_{pot} &= \int F_C dr = \int \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r^2} dr = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_0} \int \frac{1}{r^2} dr \\
 &= -\frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_0} \frac{1}{r} = -\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r}
 \end{aligned}$$



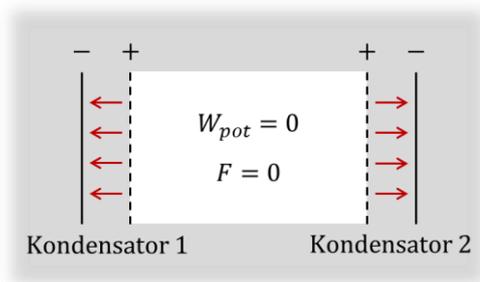
Potentialfunktion bei einem Wasserstoffatom

Die Funktion der potentiellen Energie $W_{pot}(r)$ sieht also in etwa aus, wie abgebildet. Die Verschiebung der Funktion entlang der y -Achse ist dabei prinzipiell willkürlich. Es ist allerdings die einzig markante, „sinnvolle“ Position, wenn sie sich von unten der x -Achse asymptotisch annähert. Offensichtlich ist die potentielle Energie des Elektrons umso geringer, je kleiner der Abstand zum Proton im Kern ist. Befindet sich das Elektron in einem Radius r_1 , so muss eine bestimmte Energie aufgewendet werden, um das Elektron vom Kern zu lösen. Dies ist dann erreicht, wenn das Elektron eine positive potentielle Energie hat; dann „fliegt“ es aus diesem Potentialtopf. (Es soll hier direkt auf das Wasserstoffatom eingegangen werden, daher auch $Q_1 Q_2 = e^2$, für andere Atome ist der Sachverhalt ähnlich.)

Es sind auch andere Potentialfunktionen denkbar. Zur Vereinfachung wird die Schrödinger-Gleichung hier zunächst auf einen einfachen Potentialverlauf angewendet werden. Er hat für $x < a$ und $x > b$ einen endlichen Wert g und ist für $a < x < b$ null. Ein solcher Potentialverlauf könnte beispielsweise durch zwei Kondensatoren („Elektronenspiegel“) bewerkstelligt werden, deren Platten parallel ausgerichtet sind. Dabei sind die negativ geladenen Platten außen, die positiv geladenen innen. Letztere haben Löcher, um den Elektronen das Durchqueren der Platte zu ermöglichen. Zwischen den Kondensatoren (weißer Bereich) wirkt dann keine Kraft auf die Elektronen, deren potentielle Energie ist null. Sobald sie aber durch die Löcher zwischen die Kondensatorplatten fliegen, werden sie vom elektrischen Feld zurückgedrängt; dort haben die Elektronen potentielle Energie. Nur wenn ihre kinetische Energie so groß ist, dass sie das elektrische Feld überwinden können, können sie dem Potentialtopf entfliehen. Dazu muss die kinetische Energie größer als g sein. Es gilt also $g = eEd$, mit der Elementarladung e (für Elektronen), der elektrischen Feldstärke E und dem Plattenabstand d .



Einfacher Potentialtopf



Beispielhafter Versuchsaufbau für obigen Potentialverlauf

Weg zur Schrödinger-Gleichung

Herleitung der Schrödinger-Gleichung

Nach Louis de Broglie kann man auch Teilchen – wie Elektronen – Welleneigenschaften zuschreiben, wobei die Wellenlänge über $\lambda = h/p$ mit dem Impuls in Beziehung steht. Ausgehend von dieser Annahme kann die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung folgendermaßen aus der Wellengleichung hergeleitet werden (Herleitung der Wellengleichung siehe [Anhang 1](#)). Dies ist die Wellengleichung:

$$s(x; t) = \hat{s} \cdot \sin\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)\right)$$

Dabei beschreibt $s(x; t)$ die Auslenkung eines Teilchens des Wellenträgers am Ort x zum Zeitpunkt t . Es soll betrachtet werden, was geschieht, wenn man diese Funktion zweimal partiell nach dem Ort ableitet (das heißt, die Zeit t wird als Konstante angenommen):

$$s(x; t) = \hat{s} \cdot \sin\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)\right) = \hat{s} \cdot \sin\left(2\pi\frac{t}{T} - \frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} s(x; t) = \hat{s} \cdot \left(-\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot \cos\left(2\pi\frac{t}{T} - \frac{2\pi}{\lambda}x\right)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} s(x; t) = -\hat{s} \cdot \left(-\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \cdot \sin\left(2\pi\frac{t}{T} - \frac{2\pi}{\lambda}x\right) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \hat{s} \cdot \sin\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)\right) = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot s(x; t)$$

Offensichtlich erhält man eine Differentialgleichung. Dies war bisher stets (auch) für „normale“ Wellen gültig. Für de Broglie-Wellen gilt nun nach de Broglies Annahme:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{m^2 v^2}} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot \frac{1}{2} m^2 v^2}} = \frac{h}{\sqrt{2mW_{kin}}} = \frac{h}{\sqrt{2m(W - W_{pot})}}$$

Der letzte Schritt lässt sich vollziehen, da die Gesamtenergie W eines Elektrons in potentielle und kinetische Energie aufgeteilt ist: $W = W_{kin} + W_{pot}$.

Dieser Ausdruck für λ soll nun in die Differentialgleichung eingesetzt werden. Da durch das Hinzuziehen des Postulats von de Broglie die Grenze zur Quantenmechanik überschritten wurde, schreibt man im Folgenden Ψ statt s ; da an dieser Stelle ausschließlich die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung behandelt werden soll, sei t eine Konstante:

Skript für Wikibooks



$$\begin{aligned}\Psi''(x) &= -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} \cdot \Psi(x) = -\frac{4\pi^2}{\frac{h^2}{2m(W - W_{pot})}} \cdot \Psi(x) = -\frac{4\pi^2}{h^2} \cdot 2m(W - W_{pot}) \cdot \Psi(x) \\ &= -\frac{8m\pi^2}{h^2} (W - W_{pot}) \cdot \Psi(x)\end{aligned}$$

Dies ist nun die berühmte (zeitunabhängige) Schrödinger-Gleichung; offensichtlich ist es eine Differentialgleichung, deren Lösung $\Psi(x)$ -Funktionen darstellen. Häufig wird die Schrödinger-Gleichung auch mit dem *reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum* $\hbar = h/(2\pi) \Leftrightarrow h = 2\hbar\pi$ angegeben:

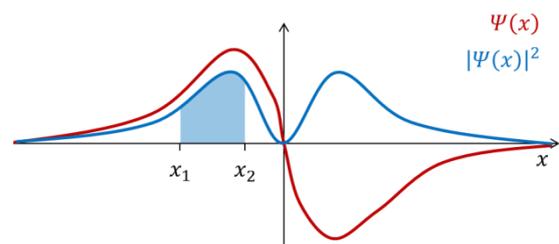
$$\Psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2} (W - W_{pot}) \cdot \Psi(x)$$

Für weitere Schreibweise siehe [Anhang 2](#).

Bedeutung der Lösungsfunktion $\Psi(x)$

Die Schrödinger-Gleichung enthält die potentielle Energie W_{pot} . Daher ist die Funktion $\Psi(x)$, die die Schrödinger-Gleichung löst, abhängig von der betrachteten Potentialfunktion $W_{pot}(x)$, auf die die Schrödinger-Gleichung angewendet wird.

Wendet man die Schrödinger-Gleichung also auf eine bestimmte Potentialfunktion $W_{pot}(x)$ an, findet man eine Lösungsfunktion $\Psi(x)$. Angenommen, diese Lösungsfunktion stellt sich heraus als jene, die (jetzt beispielhaft und willkürlich) in der Abbildung dargestellt ist (rot). Welche Bedeutung hat dies?



Beispielhafte Lösungsfunktion $\Psi(x)$

Max Born lieferte als erster die noch heute akzeptierte Interpretation der Lösungsfunktionen. Danach hat die Funktion $\Psi(x)$ selbst überhaupt keine physikalische Bedeutung; erst deren Quadrat $|\Psi(x)|^2$ ist messbar; es ist die *Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung* oder *Wahrscheinlichkeitsdichte*. An einem exakten Ort x_1 ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons null, und nicht etwa $|\Psi(x_1)|^2$; ein bestimmter Ort x_1 ist schließlich unendlich klein und daher befindet sich das Elektron nie exakt dort. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen, kann nur für einen Bereich $[x_1; x_2]$ angegeben werden. Es entspricht der Fläche unter dem Graphen von $|\Psi(x)|^2$ bzw. dem Integral:

$$\int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x)|^2 dx$$

Schrödinger hat – teilweise mathematisch daraus folgende – Bedingungen an die Lösung gestellt. Zunächst leuchtet ein, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Teilchen irgendwo anzutreffen, 1 sein muss:

Skript für Wikibooks



$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1$$

Ferner muss die Funktion $\Psi(x)$ stetig, sowie stetig differenzierbar sein, was aus der Schrödinger-Gleichung mathematisch folgt.

Lösung der Differentialgleichung

Es gilt, wie vorher schon hergeleitet wurde, die Schrödinger-Gleichung:

$$\Psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot}) \cdot \Psi(x)$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung kann angegeben werden als:

$$\Psi(x) = c_1 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}x} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}x}$$

Dabei ist i die *imaginäre Einheit* mit $i^2 = -1$. Sei zur Vereinfachung:

$$k := \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}$$

So ergibt sich:

$$\Psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$$

Dass diese Funktion die Schrödinger-Gleichung tatsächlich löst, zeigt zweimaliges Ableiten:

$$\Psi'(x) = ik \cdot c_1 e^{ikx} - ik \cdot c_2 e^{-ikx}$$

$$\begin{aligned} \Psi''(x) &= i^2 k^2 \cdot c_1 e^{ikx} + i^2 k^2 \cdot c_2 e^{-ikx} = i^2 k^2 \cdot (c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}) = -k^2 \cdot (c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}) \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot}) \cdot \Psi(x) \end{aligned}$$

Bevor diese Lösung nun auf bestimmte Potentialverläufe angewendet werden soll, soll noch eine wichtige qualitative Eigenschaft dieser Funktion erörtert werden. Im Bereich der komplexen Zahlen gilt die Euler'sche Formel $e^{\pm i\varphi} = \cos \varphi \pm i \sin \varphi$ (Herleitung siehe [Anhang 3](#)). Daraus folgt für Ψ :

$$\begin{aligned} \Psi(x) &= c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} = c_1(\cos kx + i \sin kx) + c_2(\cos kx - i \sin kx) \\ &= c_1 \cos kx + c_1 i \sin kx + c_2 \cos kx - c_2 i \sin kx \\ &= (c_1 + c_2) \cos kx + (c_1 - c_2) i \sin kx = d_1 \cos kx + d_2 i \sin kx \end{aligned}$$

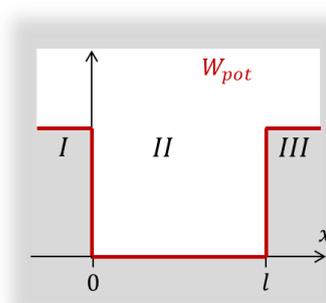
Dabei wurden die Konstanten $(c_1 + c_2)$ sowie $(c_1 - c_2)$ zur Einfachheit durch zwei neue Konstanten d_1 und d_2 ersetzt. Wesentlich ist: Die Funktion $\Psi(x)$ verhält sich offensichtlich wie eine trigonometrische Funktion, sie oszilliert!

Endlich hoher Potentialtopf

Klassische Mechanik

Zunächst soll betrachtet werden, wie sich ein Elektron nach der klassischen Physik verhielte, wenn man es in einen Potentialtopf sperrte.

Ein Elektron würde sich mit beliebiger Geschwindigkeit in der betrachteten Dimension hin und her bewegen, an den Wänden würde es elastisch reflektiert. Es sind alle Energiewerte möglich; sie bilden ein Kontinuum. Die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron zu einem beliebigen Zeitpunkt im Bereich $[x_0; x_0 + \Delta x]$ zu finden ist, ist von x_0 unabhängig, also „überall gleich“. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist 1. Somit gilt für die Funktion der Wahrscheinlichkeitsdichte $P(x)$:



Schema eines endlich hohen Potentialtopfes

$$\int_0^l P(x) dx = \int_0^l P dx = [Px]_0^l = Pl = 1 \quad \Leftrightarrow \quad P = \frac{1}{l}$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron zu einem beliebigen Zeitpunkt im Bereich $[x_0; x_0 + \Delta x]$ zu finden, gilt nun:

$$\int_x^{x+\Delta x} \frac{1}{l} dx = \left[\frac{x}{l} \right]_x^{x+\Delta x} = \frac{x + \Delta x}{l} - \frac{x}{l} = \frac{\Delta x}{l}$$

Bohr'sche Theorie

Niels Bohr setzte als Bedingung für den Potentialtopf fest:

$$l = n \frac{\lambda}{2}; \quad n \in \mathbb{N}$$

Diese Gleichung ist von der Resonanz bei Wellen bekannt. Darauf folgt mit der de Broglie-Beziehung $\lambda = h/p$:

$$l = n \frac{\lambda}{2} \quad \Leftrightarrow \quad l = n \frac{h}{2p} \quad \Leftrightarrow \quad p = \frac{nh}{2l}$$

Beindet sich ein Elektron im Topf, ist seine potentielle Energie null. Seine Gesamtenergie besteht also nur aus kinetischer Energie: $W = W_{pot} + W_{kin} = 0 + W_{kin} = W_{kin}$. Für sie gilt:

Skript für Wikibooks



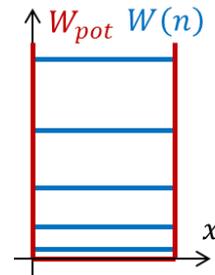
$$W = W_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{m^2v^2}{2m} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\left(\frac{nh}{2l}\right)^2}{2m} = \frac{n^2h^2}{4l^2} = \frac{n^2h^2}{8ml^2} = W(n)$$

Mit $\hbar = h/(2\pi)$ ergibt sich:

$$W(n) = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ml^2}$$

Für $n = 1$ ergibt sich die sogenannte *Nullpunktsenergie*; sie sitzt nicht direkt am Topfboden, sondern etwas darüber. Das Elektron kann nur ganz bestimmte Energien (mit ganzzahligen n) annehmen – ebenso, wie Geschwindigkeiten:

$$W(n) = \frac{1}{2}mv^2 \quad \Leftrightarrow \quad v = \sqrt{\frac{2W(n)}{m}} = \sqrt{\frac{2 \frac{n^2h^2}{8ml^2}}{m}} = \frac{nh}{2ml}$$



Energiewerte $W(n)$ im Potentialtopf nach Bohr

(Dies folgt auch direkt aus der obigen Impuls-Gleichung) Für die Wahrscheinlichkeit gilt dasselbe, wie bei der klassischen Mechanik.

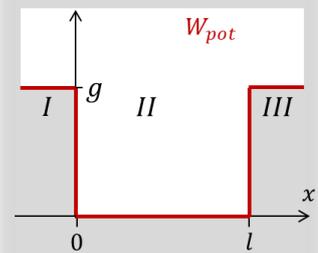
Schrödinger-Gleichung

Im Folgenden soll nun die Schrödinger-Gleichung auf einen endlich hohen Potentialtopf angewendet werden. Die allgemeine Lösung lautet:

$$\Psi(x) = c_1 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W-W_{pot})}x} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W-W_{pot})}x}$$

In dieser Gleichung kommen die Konstanten c_1 und c_2 vor, die es zu ermitteln gilt, ebenso wie die Gesamtenergie des Elektrons W . Bekannt sind die Naturkonstanten m (Elektronenmasse) und \hbar . Auch W_{pot} ist gegeben; es ist in diesem Fall folgende Potentialfunktion:

$$W_{pot}(x) = \begin{cases} g & x < 0 \\ 0 & 0 < x < l \\ g & l < x \end{cases}$$



Schema eines endlich hohen Potentialtopfes

Diese Potentialfunktion lässt sich also in drei Bereiche aufteilen, und da sie in der $\Psi(x)$ -Funktion vorkommt, muss sie auch für die Bereiche *I*, *II* und *III* separat betrachtet werden. Man betrachte zunächst Bereich *II*, wo $W_{pot} = 0$ gilt. Dort gilt als Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$\Psi_{II}(x) = c_1 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}Wx} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}Wx}$$

Das bedeutet die Funktion $\Psi(x)$ oszilliert im Bereich *II* aufgrund der Euler'schen Formel wie eine trigonometrische Funktion. Als nächstes soll Bereich *I* betrachtet werden. Da ein Elektron betrachtet werden soll, das im Topf gefangen ist, gilt dort $W < W_{pot} = g$. Das führt dazu, dass der Radikand der Wurzel negativ wird! Wegen $i^2 = -1$ ist es manchmal hilfreich (wenn auch nicht mathematisch einwandfrei), i als $\sqrt{-1}$ zu betrachten. Daraus folgt allgemein $\sqrt{-a} = \sqrt{-1 \cdot a} = \sqrt{-1} \cdot \sqrt{a} = i\sqrt{a}$. Für den Wurzelausdruck der $\Psi(x)$ -Funktion folgt daraus mit $W < W_{pot}$:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})} = \sqrt{-\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})} = i \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}$$

Durch diese Umformung wird der Radikand positiv. Einsetzen in die Funktion ergibt:

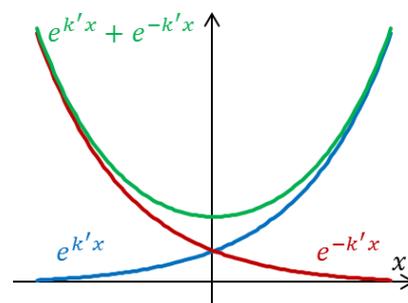
$$\begin{aligned} \Psi(x) &= c_1 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}x} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}x} = c_1 e^{i^2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}x} + c_2 e^{-i^2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}x} \\ &= c_1 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}x} + c_2 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}x} \end{aligned}$$

Da aufgrund $W < W_{pot}$ die Radikand negativ wird, lässt sich ein i vor die Wurzel ziehen, das dann mit dem dort bereits vorhandenen i zu $i^2 = -1$ wird. Dadurch ist der Exponent der Funktion nicht mehr komplexwertig und die Euler'sche Formel kann nicht mehr angewendet werden. Diese Funktion verhält sich also wie eine gewöhnliche Exponentialfunktion!

Dass dies tatsächlich auch Lösungen der Differentialgleichung sind, wird in [Anhang 4](#) demonstriert.

Nun geht eine Funktion $\Psi(x) = c_1 e^{-k'x} + c_2 e^{k'x}$ im Allgemeinen für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen unendlich. Dadurch ist es niemals möglich, die Bedingung einzuhalten, nach der die Gesamtwahrscheinlichkeit, das Integral von $|\Psi(x)|^2$, 1 sein muss. Allerdings kann man ja noch an den Konstanten c_1 und c_2 „drehen“. Im Bereich *I* muss die Funktion für $x \rightarrow -\infty$ gegen null gehen. Das erreicht man einfach, indem man $c_1 = 0$ wählt. Somit ergibt sich als Lösung für Bereich *I*:

$$\Psi_I(x) = c_2 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}x}$$



Verlauf von Exponentialfunktionen ($k' > 0$, k' , da es sich hier nicht um k handelt, sondern um die nicht-komplexe Wurzel)

All dies gilt auch für Bereich *III*, mit dem Unterschied, dass hier die Funktion für $x \rightarrow +\infty$ gegen null gehen muss, damit die Wahrscheinlichkeitsbedingung erfüllt ist. Hier muss also $c_2 = 0$ sein:

$$\Psi_{III}(x) = c_1 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}x}$$

Also gilt für die Lösungsfunktion insgesamt (mit neu durchnummerierten Konstanten c_i):

Skript für Wikibooks



$$\Psi(x) = \begin{cases} c_1 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} & x < 0 \\ c_2 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}W}x} + c_3 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}W}x} & 0 < x < l \\ c_4 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} & l < x \end{cases}$$

Die Funktion geht also für $x \rightarrow -\infty$ gegen null, oszilliert dazwischen im Topf und geht für $x \rightarrow \infty$ erneut gegen null. Bleiben noch die vier Konstanten c_i zu bestimmen. Sie erhält man über die Stetigkeitsbedingungen: $\Psi(x)$ muss selbst stetig sowie stetig differenzierbar sein. Daher muss gelten:

$$\Psi_I(0) = \Psi_{II}(0)$$

$$\Psi_{II}(l) = \Psi_{III}(l)$$

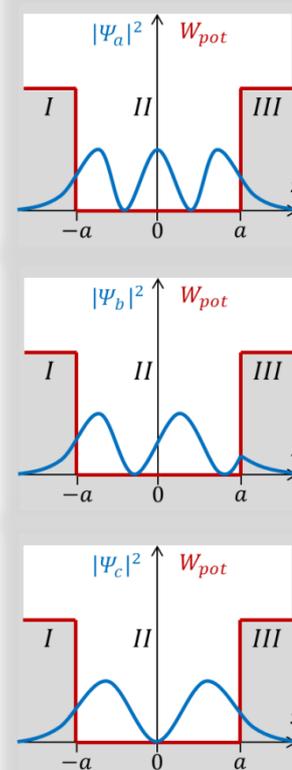
$$\Psi'_I(0) = \Psi'_{II}(0)$$

$$\Psi'_{II}(l) = \Psi'_{III}(l)$$

Mit diesen vier Gleichungen lassen sich die vier Konstanten c_i ermitteln. Dieses Gleichungssystem ist jedoch nur für bestimmte Werte für W lösbar. Dies erkennt man, wenn man überlegt, wie sich die Funktion verändert, wenn man W verändert. Aufgrund der Euler'schen Formel steht das W im Argument der trigonometrischen Funktion (im Bereich II). Größere W führen also zu geringeren Perioden der Funktion, sie wird gestaucht.

Die Abbildung zeigt verschiedene $\Psi(x)$ -Funktionen für verschiedene Elektronenenergien W . Die Energie W_a ist „erlaubt“, da es hier möglich ist, die Stetigkeitsbedingungen zu erfüllen. Verringert man W auf W_b , wird die Periode größer. Es ist nun nicht mehr möglich, die Teilfunktionen $\Psi_{II}(x)$ und $\Psi_{III}(x)$ stetig differenzierbar miteinander zu verbinden. Verringert man W weiter auf W_c sind die Stetigkeitsbedingungen wieder erfüllt. Elektronen können in einem Potentialtopf also nur bestimmte Energiewerte wie W_a oder W_c , nicht aber Werte wie W_b annehmen. „Erlaubte“ $\Psi(x)$ -Funktionen heißen auch *Eigenfunktionen*, die zugehörigen Energiewerte *Eigenwerte*.

Was geschieht, wenn mehrere Elektronen „in den Topf geworfen“ werden? Das ist möglich und an den möglichen Zuständen der Elektronen ändert sich dadurch nichts – außer der Einschränkung des *Pauli-Prinzips* nach Wolfgang Pauli, dementsprechend maximal zwei Elektronen denselben Zustand besetzen können.



Ψ -Funktionen für verschiedene W

(Es ist zu ergänzen, dass einige Bücher einen anderen didaktischen Weg wählen: Hier wurde die vorausgesetzt, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit 1 werden kann, indem die Funktion in Bereich *I* und *III* gegen null gehen muss, und anschließend die Stetigkeit überprüft. Häufig wird umgekehrt herangegangen: Man setzt die Stetigkeit voraus und lässt daher im Bereich *I* die Konstante c_1 zu, im Bereich *III* die Konstante c_2 . Die Stetigkeit wird vorausgesetzt, die Funktionen gehen aber nicht alle für $x \rightarrow \pm\infty$ gegen null. Es werden dann die Werte W gesucht, für die die Funktionen gegen null gehen.)

Unendlich hoher Potentialtopf

Mit bescheidenen mathematischen Mitteln lässt sich die Funktion $\Psi(x)$ nur bei einem idealisierten, unendlich hohen Potentialtopf tatsächlich berechnen. Es kann hierbei angenommen werden, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Topfes (im Bereich I und II) null ist, und dadurch auch die $\Psi(x)$ -Funktion; denn für eine unendlich hohe Potentialwand gilt die Funktion *außerhalb* des Topfes:

$$\lim_{W_{pot} \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^0 |\Psi(x)|^2 dx = \lim_{W_{pot} \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^0 c_1^2 e^{2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} dx = 0$$

Dies ist nur möglich, wenn $\Psi(x)$ für $x < 0$ und $l < x$ null ist und daraus folgt wegen der Stetigkeit auch $\Psi(0) = 0$ und $\Psi(l) = 0$. Man betrachte nun die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung mit diesen Randbedingungen. Sei k wie vorhin der Wurzelausdruck, so gilt (siehe [Lösung der Differentialgleichung](#)):

$$\Psi(x) = c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx} = d_1 \cos kx + d_2 i \sin kx$$

Die erste Randbedingung erfordert nun:

$$\Psi(0) = d_1 \cos(k0) + d_2 i \sin(k0) = 0$$

Der Cosinus von null ist 1, der Sinus von null ist null. Daher bleibt $d_1 = 0$, womit die erste Konstante bestimmt wäre. Als Funktion bleibt somit $\Psi(x) = d_2 i \sin kx$. Aus der zweiten Randbedingung folgt:

$$\Psi(l) = d_2 i \sin(kl) = 0$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn $d_2 = 0$ gilt. Wenn aber d_1 als auch d_2 null sind, gilt $\Psi(x) = 0$. Unmöglich könnte dann die Gesamtwahrscheinlichkeit 1 sein. Anstatt $d_2 = 0$ zu setzen, gibt es noch andere Lösungsmöglichkeiten für die Gleichung. Der Sinus ist dann null, wenn gilt $kl = n\pi$; $n \in \mathbb{N}$; wenn also das Produkt aus k und l ein Vielfaches von π ist. $kl = n\pi$ umgestellt ergibt $k = n\pi/l$. Daraus folgt für die Funktion:

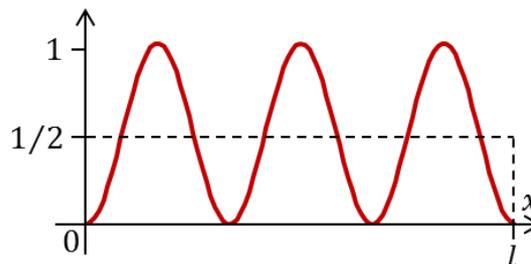
$$\Psi(x) = d_2 i \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$

Bleibt noch d_2 zu bestimmen. Dies gelingt mit der Bedingung, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit 1 sein muss (diese Bedingung nennet man auch *Normierungsbedingung*):

$$\int_0^l \left(d_2 i \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)\right)^2 dx = d_2^2 i^2 \int_0^l \sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right) dx = -d_2^2 \int_0^l \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)^2 dx$$

Das Integral von null bis l einer Sinusfunktion $\sin(n\pi x/l)^2$ ist immer $l/2$. Daher gilt für die Wahrscheinlichkeit $-d_2^2 l/2$, und die muss 1 sein:

$$-\frac{1}{2}d_2^2 l = 1 \quad \Leftrightarrow \quad d_2^2 = -\frac{2}{l} \quad \Leftrightarrow \quad d_2 = i\sqrt{\frac{2}{l}}$$

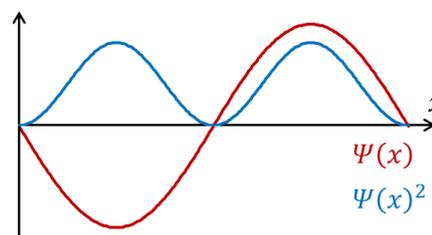


Nun sind alle Konstanten bestimmt und für die Funktion gilt:

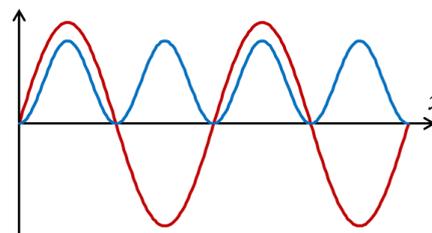
Die Fläche unter der Sinusfunktion $\sin(n\pi x/l)^2$ entspricht der unter der gestrichelten Linie: $l/2$

$$\Psi_n(x) = i\sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right) = -\sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$$

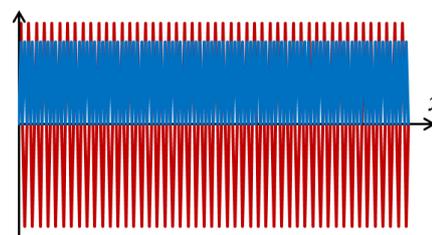
Es sind also offensichtlich mehrere Zustände n möglich, die alle Bedingungen erfüllen. Es zeigt sich, dass n die Anzahl der Amplituden angibt. Interessanterweise gibt es nun Stellen x innerhalb des Topfes, an denen Elektronen gar nicht angetroffen werden. Ferner ergeben sich für sehr große n so viele Amplituden, dass zwei benachbarte Amplituden von endlich kleinen Messgeräten nicht mehr auseinander gehalten werden können; messbar ist dann nur eine gleichmäßige Wahrscheinlichkeitsverteilung, wie bei der klassischen Physik. Für hohe („alltägliche“) Energien gilt die klassische Mechanik also näherungsweise weiterhin.



Welche Energien können Elektronen in einem solchen Potentialtopf annehmen? Dies folgt aus der oben verwendeten Beziehung $kl = n\pi$. Setzt man für k den Wurzelausdruck wieder ein, erhält man (mit $W_{pot} = 0$, im Topf):



$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} W l = n\pi &\quad \Leftrightarrow \quad \frac{2m}{\hbar^2} W l^2 = n^2 \pi^2 \quad \Leftrightarrow \quad W \\ &= \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m l^2} = \frac{n^2 \hbar^2}{8m l^2} \end{aligned}$$



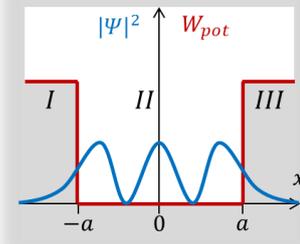
$\Psi(x)$ - und $\Psi(x)^2$ -Funktionen für $n = 2$ (oben), $n = 4$ (mitte) und $n = 50$ (unten)

Dies ist bemerkenswerterweise dieselbe Formel, wie sie auch aus der Bohr'schen Theorie folgt.

Der Tunneleffekt

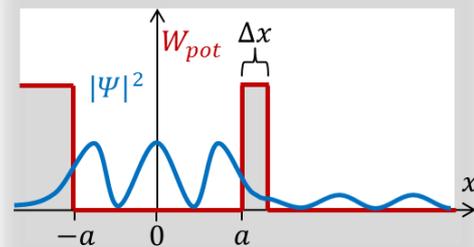
Tunneleffekt in der Theorie

Das bemerkenswerte an der Theorie von Schrödinger (die auch heute noch als Teil des Theoriengebäudes der Quantenmechanik gültig ist) ist, dass das Elektron *außerhalb des Topfes* noch eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit größer null hat – dies widerspricht klassischen Vorstellungen. Denn eigentlich ist die Energie des Elektrons zu gering, um in diesen Bereich einzudringen. Man sagt, das Elektron *tunnelt* ein wenig in die klassisch verbotenen Bereiche hinein.



Lösung der Schrödinger-Gleichung für einen endlich hohen Potentialtopf

Man denke sich nun einen Potentialverlauf, der zunächst einen Topf zwischen $-a$ und a ausbildet, dann aber an einer Stelle $a + \Delta x$ wieder null wird; seine rechte Wand ist ein *Potentialwall* der Breite Δx . Die Lösung der Schrödinger-Gleichung gilt für alle x , also auch hinter dem Potentialwall. Dort gilt wieder $W_{pot} < W$, das bedeutet, die Funktion $\Psi(x)$ oszilliert wieder. Sperrt man ein Elektron also in einen solchen Topf, besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass es aus dem Topf tunnelt, obwohl seine kinetische Energie viel zu gering ist, um den Wall zu überqueren.



Potentialwall

Je höher der Wall, desto größer ist die potentielle Energie im Exponenten der Exponentialfunktion $\Psi(x) = e^{-k'x}$ im Bereich des Walles; desto schneller fällt diese Funktion daher ab. Je breiter der Wall, desto weiter kann die Exponentialfunktion abfallen. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron durchtunnelt, bei schmäleren und niedrigeren Wällen höher.

Man muss hierbei beachten, dass es mit zunehmender Zeit wahrscheinlicher wird, dass das Elektron bereits rausgetunnelt ist – je länger man wartet, desto „mehr Möglichkeiten“ hatte das Elektron, rauszutunneln. Um das exakte Ergebnis zu bekommen, müsste man an dieser Stelle mit der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung rechnen. Diese würde ergeben, dass die $\Psi(x)$ -Funktion innerhalb des Topfes mit zunehmender Zeit abnimmt.

Tunneleffekt in der Praxis

Der Tunneleffekt, der vor Schrödinger unbekannt war, erklärte viele zuvor rätselhafte Phänomene. Zwei Beispiele sollen hier genannt werden.

Skript für Wikibooks



In der Sonne findet ständig Kernfusion statt; dabei verschmelzen zunächst zwei Protonen (Wasserstoffkerne), woraus über mehrere Zwischenschritte Heliumkerne entstehen. Bei diesem Prozess wird die Energie frei, die die Sonne als Strahlung zur Erde emittiert.

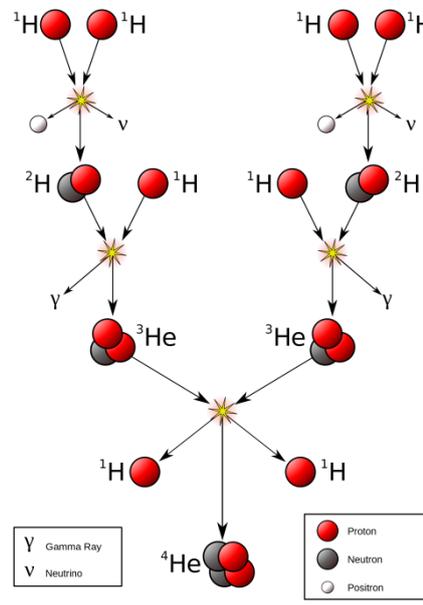
Wenn zwei Protonen fusionieren wollen, müssen sie sich auf 10^{-15}m annähern, denn in diesem Radius wirkt die starke Kernkraft, die die Protonen aneinander bindet. Sie ist in diesem Bereich stärker als die elektrische Abstoßung der beiden positiven Ladungen, nimmt aber eben mit größerer Entfernung sehr schnell ab, sodass sich zwei Protonen ab einer Entfernung von eben jenen 10^{-15}m stärker abstoßen, als anziehen.

Die Coulomb-Kraft gilt auch für zwei sich abstoßende Protonen. Da es hier um *Abstoßung* geht, nimmt die potentielle Energie für geringere Radien bis zum Wirkungsbereich der starken Kernkraft zu. Die kinetische Energie der Protonen müsste nun klassisch gesehen so groß sein, dass ein Proton eben diesen Potentialwall, der vom anderen hervorgerufen wird, überwinden kann, um zu fusionieren.

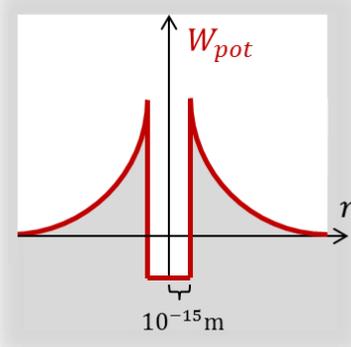
Im Inneren der Sonne herrschen etwa $1,5 \cdot 10^7\text{K}$ und man könnte meinen, dies sei mehr als genug, um den Protonen die nötige Energie zuzuschreiben. Nun lässt sich allerdings berechnen, dass in der Sonne hunderte Millionen oder sogar Milliarden Kelvin herrschen müssten, damit alleine die kinetische Energie ausreichte, um diesen Potentialwall zu überwinden.

Aufgrund des Tunneleffekts ist es nun möglich, dass die Protonen auf eigentlich zu niedrigem Energieniveau durch den Potentialwall durchtunneln. Der Effekt ist ziemlich gering; nur bei jedem 10^{18} -ten Stoß kommt es zum Tunneleffekt und zur Fusion. Ein gegebenes Proton muss im Schnitt 10^{10} Jahre warten, bis ihm der Tunneleffekt „gelingt“. Aufgrund der großen Anzahl an Protonen in der Sonne, ist der Effekt jedoch groß genug, sodass er uns tagtäglich mit Energie versorgen kann.

Vor der Entdeckung des Tunneleffekts gab es auch das umgekehrte Problem: Beim α -Zerfall verlassen Helium-Kerne einen schweren Atomkern, trotz der starken Kernkraft. Ihre kinetische Energie ist dabei niemals ausreichend, um den Potentialwall, der von der starken Kernkraft aufgebaut wird, zu überwinden, und in den Bereich zu gelangen, in dem die elektrische Abstoßung



Schritte der stellaren Kernfusion



Potentialverlauf bezüglich zweier Protonen

überwiegt. Der Tunneleffekt erklärt auch an dieser Stelle, warum es manchmal dennoch zum α -Zerfall kommt.

Das Wasserstoffatom

Qualitative Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom

Die mathematischen Grundzüge der Schrödinger-Gleichung wurden bisher an einfachen, idealisierten Potentialverläufen dargestellt. Die Potentialfunktion eines Wasserstoffatoms war (siehe [Potentialtöpfe](#)):

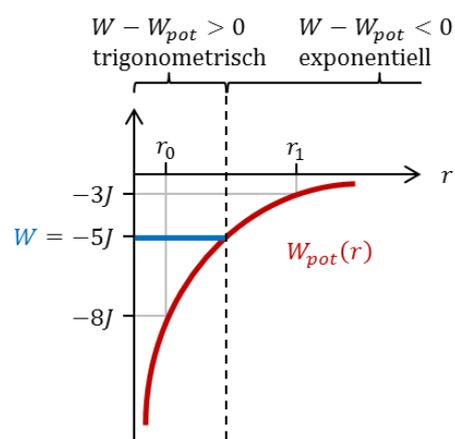
$$W_{pot}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$$

Sie ist somit erheblich komplizierter; sie lässt sich nicht in eine bestimmte Anzahl von Bereichen zerlegen, sondern muss als Funktion in die Lösung der Schrödinger-Gleichung eingesetzt werden:

$$\Psi(r) = c_1 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot}(r))}x} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot}(r))}x} = c_1 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(W + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)}x} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}\left(W + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)}x}$$

Da die Potentialfunktion $W_{pot}(r) \sim -1/r$ überall im negativen Bereich verläuft, werden Elektronen, die sich im Topf befinden, insgesamt negative Energien W haben.

Aufgrund dessen, dass es hier um negative Energien geht, muss man etwas mehr achtgeben. In der Klammer unter der Wurzel steht $W - W_{pot}$, dabei sind allerdings beide Energien negativ. Wie beim endlich hohen Potentialtopf gilt auch hier: Für $W > W_{pot}(r)$ oszilliert die Funktion wie eine trigonometrische Funktion. Sei beispielsweise $W = -5J$ und $W_{pot}(r_0) = -8J$ gilt für die Klammer unter der Wurzeln: $-5J - (-8J) = 3J$. Damit ist die Diskriminante positiv und die Euler'sche Formel kann angewendet werden. Für $W < W_{pot}(r)$ hingegen geht die Funktion unter geeigneter Wahl der Konstanten c_i exponentiell gegen null. Sei beispielsweise $W = -5J$ und $W_{pot}(r_1) = -3J$ gilt: $-5J - (-3J) = -2J$ (dabei ist $r_1 > r_0$). Die Diskriminante ist dann negativ, die imaginäre Einheit vor der Wurzel wird eliminiert und die Funktion ist reell exponentiell.



Oszillationsbereich und Bereich exponentiellen Abfalls der $\Psi(x)$ -Funktion

Allerdings ist die Oszillation etwas komplizierter, da die „momentane Periode“ an einem Ort r von der dortigen potentielle Energie abhängt: $-W_{pot}(r)$ wird nach außen hin kleiner. Diese potentielle Energie steckt dabei ja gemäß der Euler'schen Formel im Argument der trigonometrischen Funktion. $\Psi(x)$ wird daher nach außen hin, für größere Radien, immer mehr gestreckt und nach innen hin, für kleinere Radien, gestaucht (siehe Diagramme auf S. 20/21).

Skript für Wikibooks



Quantitative Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Wasserstoffatom

Die hier verwendeten mathematischen Mittel sind nicht ausreichend, um die Funktion von $\Psi(x)$ im Einzelnen herzuleiten. Sie sollen daher einfach angegeben werden. Für die n -te Eigenfunktion gilt:

$$\Psi_n(r) = e^{-\frac{p(r)}{n}} \cdot \sum_{k=0}^{n-1} a(k)p(r)^k$$

Dabei ist $p(r)$:

$$p(r) := \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2} r$$

Und $a(k)$ ist eine Folge der Form:

$$a(k+1) = \frac{2\left(\frac{k}{n} - 1\right)}{k(k+1)} a(k); \quad a(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} = \frac{1}{\sqrt{\pi \left(\frac{\hbar^2 \epsilon_0}{me^2 \pi}\right)^3}}$$

Beispielsweise sehen die ersten vier Eigenfunktionen folgendermaßen aus:

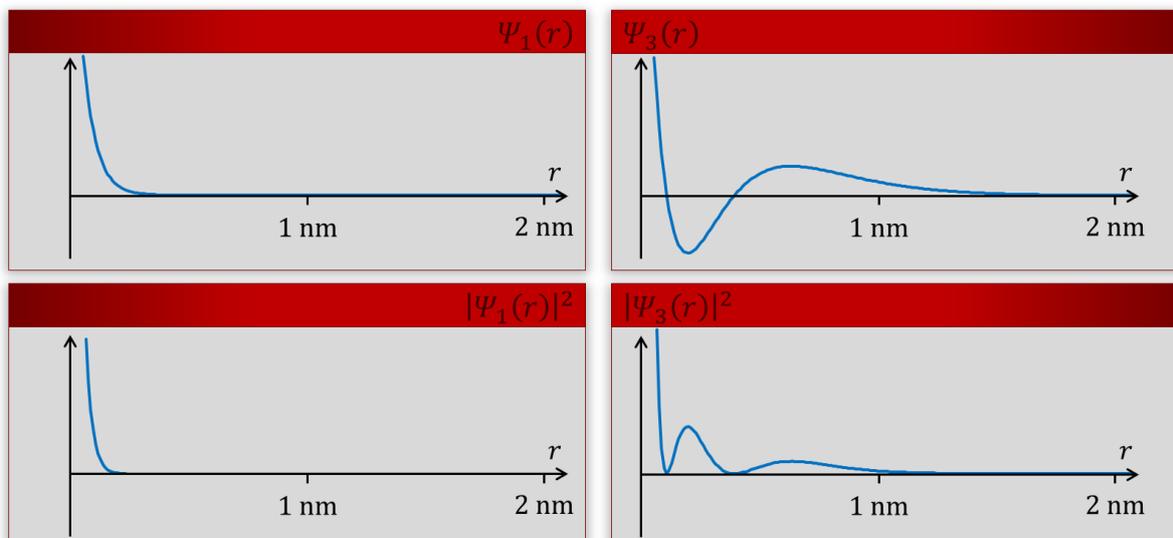
$$\Psi_1(r) = e^{-p(r)} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}$$

$$\Psi_2(r) = e^{-\frac{p(r)}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \left(1 - \frac{1}{2}p(r)\right)$$

$$\Psi_3(r) = e^{-\frac{p(r)}{3}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \left(1 - \frac{2}{3}p(r) + \frac{2}{27}p(r)^2\right)$$

$$\Psi_4(r) = e^{-\frac{p(r)}{4}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} \cdot \left(1 - \frac{3}{4}p(r) + \frac{1}{8}p(r)^2 - \frac{1}{192}p(r)^3\right)$$

Geplottet ergeben sich folgende Funktionen für $n = 1$ und $n = 3$:

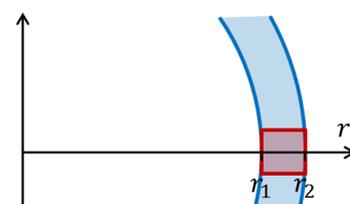


Man erkennt: Am wahrscheinlichsten ist es, das Elektron sehr nahe am Atomkern, also in Bereichen geringeren Radius' zu finden. Für $n = 1$ nimmt die Wahrscheinlichkeitsdichte $|\Psi_1(r)|^2$ nach außen hin exponentiell ab. Für $n = 3$ hingegen nimmt sie schließlich noch zwei Mal zu, bevor sie endgültig abflacht. Dazwischen gibt es Stellen, an denen das Elektron nie angetroffen wird. In höheren Energieniveaus bilden sich offensichtlich tatsächlich so etwas wie Schalen aus. (Es ist zu beachten, dass die Funktionen allesamt die y -Achse schneiden; dies ist aufgrund des gewählten Maßstabs hier lediglich nicht zu erkennen.)

Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Potentialtöpfen, ist das Wasserstoffatom dreidimensional. Was bedeutet nun die Integralfunktion:

$$\int_{r_1}^{r_2} |\Psi_1(r)|^2 dr$$

Dieses Integral entspricht der Wahrscheinlichkeit, das Elektron in einem Würfel der Kantenlänge $r_2 - r_1$ anzutreffen, dessen Mittelpunkt in einer Entfernung $r_1 + (r_2 - r_1)/2$ vom Atomkernmittelpunkt entfernt liegt (rotes Kästchen). Oftmals interessiert jedoch auch die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein Elektron in einer Schale der Dicke $r_2 - r_1$ aufhält (blaue Fläche). Die auf Schalenförmige Volumenelemente bezogene Wahrscheinlichkeit ist um $4\pi r^2$ größer. Sie sei hier geschrieben als $|\psi(r)|^2$:

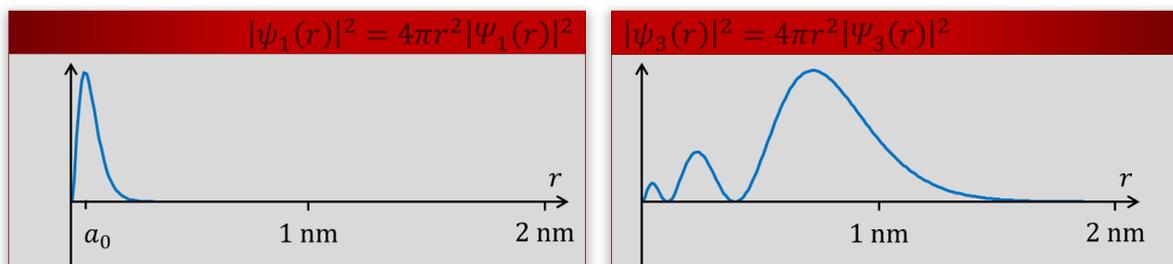


Wahrscheinlichkeitsberechnung für Würfel und Schalen

$$|\psi_n(r)|^2 = 4\pi r^2 \cdot |\Psi_n(r)|^2 \quad \Leftrightarrow \quad \psi_n(r) = 2\sqrt{\pi}r \cdot \Psi_n(r)$$

Da das Volumen ΔV einer Schale der Dicke Δr mit zunehmendem Radius wegen $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$ zunimmt und für $r \rightarrow 0$ gegen null geht, ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron nahe am Kern zu

finden, nun nicht mehr am größten. Dafür steigt die Wahrscheinlichkeit für größere r_1 und r_2 . Diese Wahrscheinlichkeitsfunktionen sehen dann wie folgt aus:



Es zeigt sich, dass das Maximum der Funktion $|\psi_1|^2$ bei $r = a_0$ liegt; dem Bohr'schen Radius. Dieser behält daher auch in Schrödingers Theorie eine gewisse Bedeutung.

Spektrallinien des Wasserstoffatoms

Auch bei Schrödinger ist es – wie bei Bohr – möglich, dass Elektronen ihre Zustände wechseln, indem sie Energie aufnehmen (wenn sie in einen höheren Zustand übergehen) bzw. abgeben (wenn sie in einen niedrigeren Zustand übergehen). Wie schon beim unendlich hohen Potentialtopf sollte sich herausstellen, dass die Gleichung für die Energie beim Wasserstoffatom abhängig vom Zustand n die gleiche ist, wie schon bei Bohr (sie wird hier nicht hergeleitet):

$$W_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2}$$

Für verschiedene Werte von n ergeben folgende Energieniveaus:

| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------|----------|---------|---------|---------|---------|
| W_n | -13,60eV | -3,40eV | -1,51eV | -0,85eV | -0,54eV |

Für größere n gehen die Energien gegen null; theoretisch können Elektronen also unendlich viele verschiedene Energiestufen besetzen, allerdings unterscheiden diese sich für große n immer weniger.

Zwischen diesen Energiestufen können die Elektronen nun über *Quantensprünge* hin- und herspringen. Beim herunterspringen geben sie Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung ab. Ein Elektron, das von $n = 4$ auf $n = 2$ fällt, verliert die Energie $-0,85\text{eV} - (-3,40\text{eV}) = 2,55\text{eV} = 4,09 \cdot 10^{-19}\text{J}$. Diese Energie wird als Lichtquant hf freigesetzt; das Elektron bzw. das Wasserstoffatom emittiert Licht der Wellenlänge λ :

$$hf = h\frac{c}{\lambda} = 4,09 \cdot 10^{-19}\text{J} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda = \frac{hc}{4,09 \cdot 10^{-19}\text{J}} = 487\text{nm}$$

Licht dieser Wellenlänge ist bläulich. Diese Farbe kann in den Spektrallinien des Wasserstoffs wiedergefunden werden.

Formelsammlung

Ist von der Schrödinger-Gleichung die Rede ist stets nur die zeitunabhängige eindimensionale Schrödinger-Gleichung gemeint.

allgemein

| | |
|---|--|
| Wellengleichung der klassischen Mechanik | $s(x; t) = \hat{s} \cdot \sin\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)\right)$ |
| Schrödinger-Gleichung | $\Psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot}) \cdot \Psi(x)$ |
| Euler'sche Formel | $e^{\pm i\varphi} = \cos \varphi \pm i \sin \varphi$ |
| allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung | $\Psi(x) = c_1 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}x} + c_2 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}x}$ |

endlich hoher Potentialtopf

| | |
|--|---|
| Lösung der Schrödinger-Gleichung für den Bereich I mit $W_{pot} > 0$ | $\Psi_I(x) = c_1 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}x}$ |
| Lösung der Schrödinger-Gleichung für den Bereich II mit $W_{pot} = 0$ | $\Psi_{II}(x) = c_2 e^{i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}x} + c_3 e^{-i\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot})}x}$ |
| Lösung der Schrödinger-Gleichung für den Bereich III mit $W_{pot} > 0$ | $\Psi_{III}(x) = c_4 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W + W_{pot})}x}$ |

unendlich hoher Potentialtopf der Breite l

| | |
|---|--|
| Eigenwerte $W(n)$ | $W(n) = \frac{n^2 \hbar^2}{8ml^2} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ml^2}$ |
| Eigenfunktionen $\Psi_n(x)$ | $\Psi_n(x) = -\sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$ |
| Wahrscheinlichkeitsfunktion $ \Psi_n(x) ^2$ | $ \Psi_n(x) ^2 = \frac{2}{l} \sin^2\left(\frac{n\pi}{l}x\right)$ |

Wasserstoffatom

| | |
|---|---|
| Coulomb-Kraft für das Wasserstoffatom ($Q_1 = Q_2 = e$) | $F_C = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2}$ |
|---|---|

| | |
|--|---|
| Coulomb-Potential | $W_{pot}(r) = \int F_C dr = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}$ |
| Bahnradius des Elektron im n -ten Zustand nach Bohr | $r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{m e^2 \pi}$ |
| Eigenwerte $W(n)$ | $W(n) = -\frac{m e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2 n^2}$ |
| Eigenfunktionen $\Psi_n(x)$ | <p>mit:</p> $\Psi_n(r) = e^{-\frac{p(r)}{n}} \cdot \sum_{k=0}^{n-1} a(k) p(r)^k$ $p(r) := \frac{m e^2}{4 \pi \epsilon_0 \hbar^2} r$ <p>und einer Folge $a(k)$ derart:</p> $a(k+1) = \frac{2 \left(\frac{k}{n} - 1\right)}{k \cdot (k+1)} a(k); \quad a(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} = \frac{1}{\sqrt{\pi \left(\frac{h^2 \epsilon_0}{m e^2 \pi}\right)^3}}$ |
| Wahrscheinlichkeitsfunktion $ \psi_n(r) ^2$ (bezogen auf schalenförmige Volumenelemente $\Delta V = 4\pi r^2 \Delta r$) | $ \psi_n(r) ^2 = 4\pi r^2 \cdot \Psi_n(r) ^2$ |

Anhang

1. Herleitung der Wellengleichung

Die Wellengleichung beschreibt die Auslenkung eines Teilchens des Wellenträgers, die vom Ort x sowie von dem Zeitpunkt t abhängig ist. Eine Welle ist dabei die Übertragung einer Schwingungsbewegung entlang des Wellenträgers. Die Auslenkung $s(t)$ bei einer Schwingung mit der Amplitude \hat{s} lässt sich beschreiben durch (s. Abb.):

$$s(t) = \hat{s} \cdot \sin(\omega t)$$

Ein Teilchen am Ort x übt nun dieselbe Schwingung aus, wie das erste Teilchen zu einem um $t_x = x/c$ früheren Zeitpunkt:

$$s(x; t) = \hat{s} \cdot \sin(\omega(t - t_x)) = \hat{s} \cdot \sin\left(\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right)$$

Nun führt einfaches Umformen zur Wellengleichung:

$$s(x; t) = \hat{s} \cdot \sin\left(\omega\left(t - \frac{x}{c}\right)\right) = \hat{s} \cdot \sin\left(\frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{xT}{\lambda}\right)\right) = \hat{s} \cdot \sin\left(2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right)\right)$$

2. Schreibweisen der Schrödinger-Gleichung

Folgende Form der Schrödinger-Gleichung wurde hier hergeleitet:

$$\Psi''(x) = -\frac{8m\pi^2}{h^2}(W - W_{pot}) \cdot \Psi(x)$$

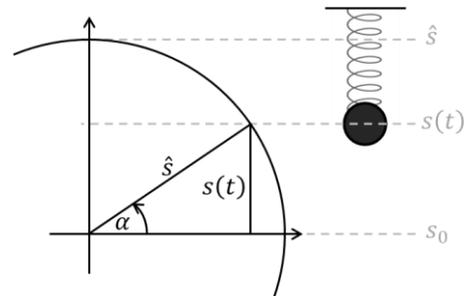
Häufig wird die Schrödinger-Gleichung auch mit dem *reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum* $\hbar = h/(2\pi) \Leftrightarrow h = 2\hbar\pi$ angegeben:

$$\Psi''(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot}) \cdot \Psi(x)$$

Durch Äquivalenzumformung erreicht man auch die ebenfalls oftmals anzutreffende Form:

$$\Psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}(W - W_{pot}) \cdot \Psi(x) = 0$$

Durch Ausmultiplizieren der Klammer erhält man folgende Form, die man ebenfalls häufig vorfindet:



Eine Schwingung lässt sich durch trigonometrische Funktionen beschreiben, da ein experimenteller Zusammenhang zur Kreisbewegung besteht

Skript für Wikibooks



$$\begin{aligned}\Psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (W\Psi(x) - W_{pot}\Psi(x)) &= \Psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} W\Psi(x) - \frac{2m}{\hbar^2} W_{pot}\Psi(x) = 0 \\ \Leftrightarrow \Psi''(x) - \frac{2m}{\hbar^2} W_{pot}\Psi(x) &= -\frac{2m}{\hbar^2} W\Psi(x) \\ \Leftrightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi''(x) + W_{pot}\Psi(x) &= W\Psi(x)\end{aligned}$$

Nun lässt sich eine Ableitung von $\Psi(x)$ auch schreiben als $d\Psi(x)/dx$, bei der zweiten Ableitung wird Quadriert:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) + W_{pot}\Psi(x) = W\Psi(x)$$

Für einen eindimensionalen zeitunabhängigen Fall (und es werden hier ausnahmslos solche Fälle behandelt) ist der sogenannte *Hamilton-Operator* definiert als:

$$H := -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + W_{pot}$$

Dadurch ergibt sich eine sehr kurze (und daher oft anzutreffende) Schreibweise der Schrödinger-Gleichung:

$$H\Psi(x) = W\Psi(x)$$

Man sagt nun auch: Zur Lösung dieser Schrödinger-Gleichung $H\Psi(x) = W\Psi(x)$ mit dem Hamilton-Operator H müssen die *Eigenfunktionen* $\Psi(x)$ sowie die *Eigenwerte* W des Operators gefunden werden.

3. Herleitung der Euler'schen Formel

Die Euler'sche Formel wird als eine der bemerkenswertesten Gleichungen der Mathematik bezeichnet, denn sie verbindet Exponential- und trigonometrische Funktionen im Bereich der komplexen Zahlen:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

Zur Herleitung der Formel werden meist Potenzreihen verwendet: Jede Funktion lässt sich als unendliche Potenzreihe darstellen. So gilt für die drei verwendeten Funktionen:

$$\begin{aligned}e^x &= \frac{x^0}{0!} + \frac{x^1}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \\ \sin x &= \frac{x^1}{1!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} \pm \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}\end{aligned}$$

Skript für Wikibooks



$$\cos x = \frac{x^0}{0!} - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} \pm \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!}$$

Daraus ergibt sich für komplexe Argumente:

$$\begin{aligned} e^{ix} &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n x^n}{n!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^{2n} x^{2n}}{(2n)!} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^{2n+1} x^{2n+1}}{(2n+1)!} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n}}{(2n)!} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n i x^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} + i \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} = \cos x + i \sin x \end{aligned}$$

Man beginnt bei der Exponentialfunktion und stellt sie im ersten Schritt als Potenzsumme dar. Diese geht über alle natürlichen Zahlen n (von 0 bis ∞). Daher kann sie im zweiten Schritt in alle geraden Zahlen $2n$ und in alle ungeraden Zahlen $2n+1$ aufgeteilt werden. Im dritten Schritt wird i^{2n+1} gemäß den Potenzgesetzen in $i^{2n}i$ zerlegt und i^2 durch -1 ersetzt. Im vierten Schritt wird $(-1)^n$ vom Bruchstrich heruntergeholt und i vor das Summenzeichen gesetzt (was bei konstanten Faktoren erlaubt ist; es entspricht dem Ausklammern). Durch Vergleichen mit den obigen Potenzreihen von Sinus und Cosinus ergibt sich offensichtlich der fünfte Schritt.

4. Überprüfung der Differentialgleichungslösung für die Bereiche **I** und **III**

Die gefundene Lösung lautet:

$$\Psi(x) = c_1 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} + c_2 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x}$$

Zweimaliges Ableiten ergibt:

$$\begin{aligned} \Psi'(x) &= -\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})} \cdot c_1 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} + \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})} \cdot c_2 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} \\ \Psi''(x) &= \frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot}) \cdot c_1 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} + \frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot}) \cdot c_2 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} \\ &= \frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot}) \cdot \left(c_1 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} + c_2 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} \right) \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2}(W-W_{pot}) \cdot \left(c_1 e^{-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} + c_2 e^{\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(-W+W_{pot})}x} \right) \\ &= -\frac{2m}{\hbar^2}(W-W_{pot}) \cdot \Psi(x) \end{aligned}$$

Somit ist die Richtigkeit der Lösung für die Differentialgleichung (Schrödinger-Gleichung) bewiesen.

Quellenverzeichnis

Literatur

- Andreas Wünschmann, *Der Weg zur Quantenmechanik*, Studien-Verlag Wünschmann (ISBN-13: 978-3926306548)
- Prof. Dr. Franz Bader (Hrsg.), *Dorn-Bader, Physik, Gymnasium Sek II*, Schroedel Verlag (ISBN 3-507-10722-8)
- Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, Matthew Sands, *Feynman Vorlesungen über Physik, Band III: Quantenmechanik*, Oldenbourg Verlag (ISBN 3-486-25134-1)
- Helmut Vogel, *Gerthsen Physik*, Springer Verlag (ISBN 3-540-59278-4)
- verschiedene Autoren, *Lambacher Schweizer, Mathematik für Gymnasien*, Klett Verlag (ISBN 978-3-12-735301-3)

Skripte

- Othmar Marti und Manuel Rodrigues Gonçalves, *Vorlesungsskript PHYS2200.0 Atomphysik, Wirtschaftsphysiker und Lehramtskandidaten* ([Weblink](#))
- C. Timm, *Quantenmechanik für das Lehramt* ([Weblink](#))

Sonstiges

- Julian Seidel, *Schrödingergleichung, Teilchen im Kasten*, Folien eines Referates über die Schrödinger-Gleichung
- Harald Lesch in *alpha-Centauri, Was ist der Tunneleffekt?*, Fernsehsendung auf *BR-alpha* ([Weblink](#))

Bildnachweis

- Deckblatt – Portrait von Erwin Schrödinger – Quelle: [Wikimedia Commons](#) ([Dateiseite](#)) – Lizenz: [Gemeinfrei](#)
- Seite 1 – Portrait von Louis de Broglie – Quelle: [Wikimedia Commons](#) ([Dateiseite](#)) – Lizenz: [Gemeinfrei](#)
- Seite 1 – Portrait von Niels Bohr – Quelle: [Wikimedia Commons](#) ([Dateiseite](#)) – Lizenz: [in Schweden Gemeinfrei](#) (Fotografie von A. B. Lagrelus and Westphal)
- Seite 16 – Schritte der stellaren Kernfusion – Quelle: [Wikimedia Commons](#) ([Dateiseite](#)) – Urheber: [Borb](#) – Lizenz: [CC-BY-SA 3.0](#)

Alle weiteren Bilder und Grafiken wurden von mir, Tizian Römer, selbst erstellt und stehen unter der Lizenz [CC-BY-SA 3.0](#). Gleiches gilt für allen Text. Das diesem Skript entsprechende Buch auf [Wikibooks – die freie Bibliothek](#) heißt [Die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung](#). Bei der Version auf [Wikibooks – die freie Bibliothek](#) sind unter Umständen weitere Autoren beteiligt, daher gelten ggfs. auch [andere Lizenzbestimmungen](#).