

Vom Badewannentango zur Physik der Atome

Der Artikel im Heft 2|2024 wird für die nachfolgenden Ausführungen vorausgesetzt, weil dort alle wichtigen Phänomene und Begriffe wie stehende Wellen, Resonanzen und Moden erklärt werden. Hier soll der Schritt von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik gezeigt werden, der vor hundert Jahren vollzogen wurde. Er führte zur Einsicht, dass Atome als stehende Wahrscheinlichkeitswellen mathematisch beschrieben werden können. Gleichzeitig konnte auch die Struktur des Periodischen Systems der Elemente mathematisch verstanden werden.

Die wichtigsten Beiträge zur Geburt der Quantentheorie haben Max Planck (1900), Albert Einstein (1905), Niels Bohr (1914), Louis de Broglie (1924), Werner Heisenberg (1925) und Erwin Schrödinger (1926) geleistet. Die beiden letztgenannten haben je eine äquivalente Theorie in mathematisch sehr unterschiedlicher Formulierung entwickelt. Die Wellentheorie von Schrödinger (Abb. 1) lässt sich viel einfacher an die stehenden Schallwellen im Badezimmer anknüpfen als die abstrakten Matrizen von Heisenberg. Deshalb soll hier ausschliesslich die Darstellung von Schrödinger gezeigt werden, die er in den Skiferien in Arosa im Winter 1925-26 entwickelt hat. Im Januar 1926 soll er im gemeinsamen Physikkolloquium der ETH und Universität Zürich seine Gleichung an die Tafel geschrieben und dazu gesagt haben: «Mein Kollege Debye wandte ein, dass man eine Wellengleichung bräuchte. Nun, ich habe eine gefunden!» (Moore 1994, S. 171). Auf der Tafel stand zur Verblüffung der anwesenden Professoren und Studenten eine Differenzialgleichung, die wohl derjenigen für Schallwellen ähnlich sah, aber die imaginäre Einheit ($i = \sqrt{-1}$) enthält! (vgl. Kasten)

Was dachte Schrödinger in Arosa?

Die Wellengleichung, die der österreichische Physiker Erwin Schrödinger (1887-1961) als Professor

für theoretische Physik an der Universität Zürich 1926 in zwei Publikationen vorstellte (Schrödinger 1926a, 1926b), ist mathematisch analog aufgebaut wie die Wellengleichung für das Badezimmer. Wie genau Schrödinger auf die Gleichung kam, ist nicht bekannt, da keine entsprechenden Notizen gefunden wurden. Es ist jedoch anzunehmen, dass er vom Energieerhaltungssatz ($E = T + V$, d.h. die totale Energie des Systems E ist gleich der Summe von kinetischer T und potenzieller Energie V) ausging.

Inspiration von de Broglie

Da er unmittelbar vor Weihnachten im Kolloquium die Dissertation von de Broglie (de Broglie 1925) vorstellte, ist sicher, dass er die dort erklärte Hypothese verwendet hat. Diese sagt, dass für nicht genauer beschriebene «Materiewellen» die Einstein-Beziehung von 1905 ($E = h \times \nu$, d.h. die totale Energie E eines Systems ist gleich der Planck-Konstanten h mal die Frequenz ν der Materiewelle) ergänzt werden müsse durch eine analoge Beziehung zwischen dem Impuls p und der Wellenzahl k , also $p = h \times k$ (die Wellenzahl k ist die Anzahl Wellenbuckel der Materiewelle pro Meter).

De Broglie hat diese Hypothese auf überzeugende Art mit Hilfe der Relativitätstheorie demonstriert, wo E und p vier zusammengehörende Komponenten eines sogenannten Vierervektors sind (p ist wie die Geschwindigkeit ein Vektor bestehend aus drei Komponenten). De Broglie setzte für seine Überlegungen voraus, dass die sog. Gruppen-

$$E = T + V = \frac{p^2}{2m} + V ; E = h \nu ; p = h k \text{ gibt:}$$

$$h \nu = \frac{h^2 k^2}{2m} + V \quad [u_g = \frac{\partial \nu}{\partial k} = \frac{h k}{m} = \frac{p}{m} = u]$$

$$h \nu \psi = \frac{h^2 k^2}{2m} \psi + V \psi \quad \text{Antwort: } \psi = e^{2\pi i(kx - \nu t)}$$

$$\frac{-h}{2\pi i} \dot{\psi} = \frac{h^2}{2m(2\pi i)^2} \Delta \psi + V \psi ; \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$i \hbar \dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + V \psi \quad \text{Schrödinger-Gleichung}$$

dies ist eine passende Frage!

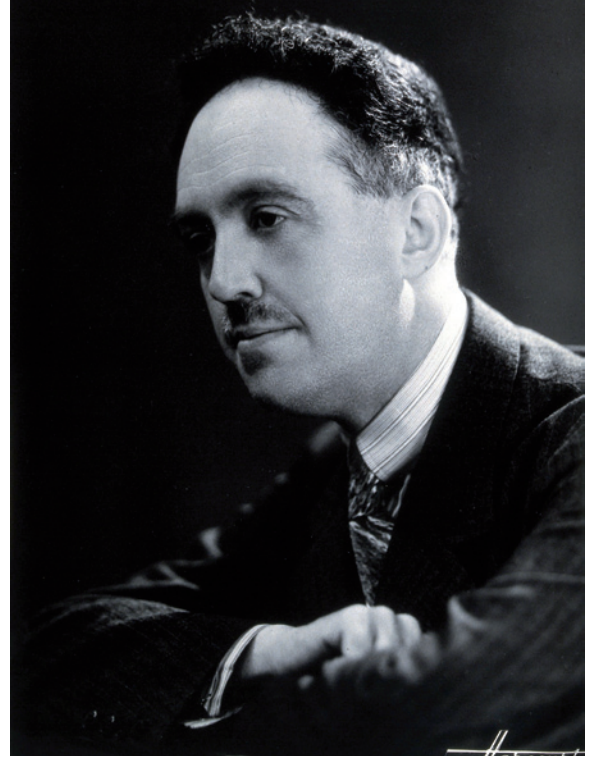
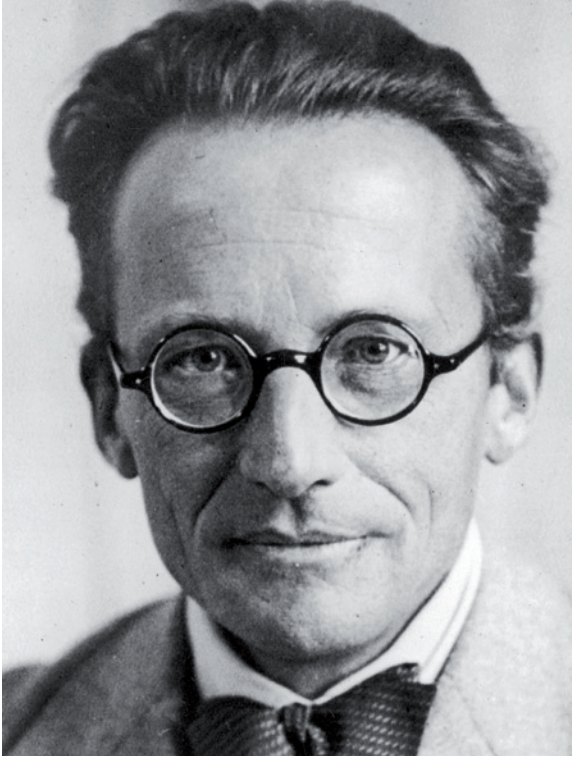


Abb. 1: In seinen Winterferien in Arosa fand Erwin Schrödinger (links) seine berühmte Wellengleichung, mit der er die von Louis de Broglie (rechts) postulierten Materiewellen mathematisch beschreiben konnte. (Bild links: Narodowe Archiwum Cyfrowe - Sygnatura 1-E-939; Bild rechts: Wellcome Collection 14688i)

geschwindigkeit u_g eines Wellenpaketes gleich der Geschwindigkeit u des dazugehörigen Teilchens sein soll. Er konnte so ein Teilchen durch ein Wellenpaket darstellen.

Die Suche nach der richtigen Frage

Physiker und Ingenieure formulieren Wellen zur Vereinfachung seit jeher mit komplexen Zahlen. Für Interessierte zeige ich im Kasten, wie man damit fast zwangsläufig auf die Schrödinger-Gleichung stösst, wenn man die normale Prozedur zur Lösung einer bekannten Differenzialgleichung umkehrt. Man hat das Resultat, nämlich Materiewellen und sucht eine dazu passende Differenzialgleichung. Dies ist analog der Suche nach einer zu einer gegebenen Antwort passenden Frage. Und genau dies war das Ziel Schrödingers in Arosa: Eine Wellengleichung für de Broglies Materiewellen zu finden.

Wie bei der Frage bei bekannter Antwort ist die Lösung nicht eindeutig und nicht sicher. Es könnte ja sein, dass man mit einer zu speziellen Antwort begonnen hat und deshalb die dazu passende Frage nicht genügend allgemeingültig ist.

Physikalisch würde dies bedeuten, dass die gefundene Gleichung für nichts ausser für banale ebene Wellen (vgl. Antwort im Kasten) zu gebrauchen wäre, was uninteressant wäre. Schrödinger hat deshalb bereits in Arosa den ersten erfolgreichen Test durchgeführt.

Er hat die Gleichung angewendet auf das Wasserstoffatom (Schrödinger 1926a), für das Bohr 1914 die Energieniveaus mit seinem Atommodell korrekt berechnen konnte, wozu dieser allerdings künstliche Quantenbedingungen verwenden musste. Dies hat zur Freude Schrödingers mit seiner Wellengleichung geklappt, ohne die unschönen Quantenbedingungen.

Die Quantenzahlen $n = 1, 2, 3, \text{etc.}$ für die Energieniveaus folgen automatisch aus der Wellengleichung auf dieselbe Art, wie beim Badezimmer-Beispiel die Moden-Zahlen aus der (Schall-)Wellengleichung entstehen! Die Spektrallinien der Atome sind also eng verwandt mit den Resonanzen in einem kugelförmigen Badezimmer!

Das zweite Beispiel betraf den harmonischen Oszillator, den Planck 1900 verwendete, um seine erfolgreiche Strahlungsformel zu finden, wozu er

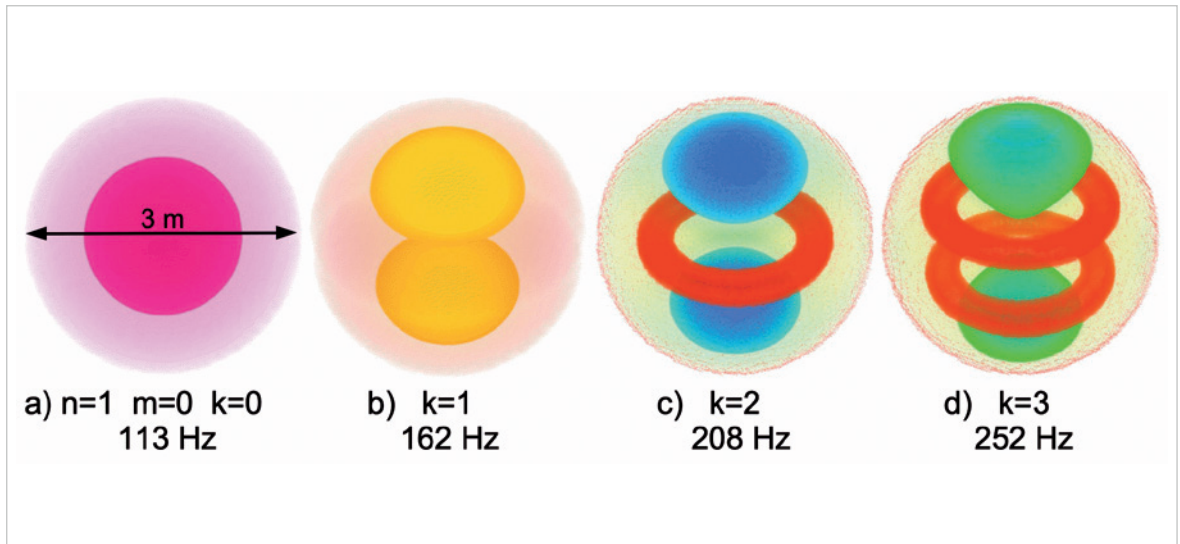


Abb. 2: Vier der tiefsten Resonanzen in einem kugelförmigen Badezimmer mit $D = 3$ Metern Durchmesser. Die Grundfrequenz beträgt $c/D = 113$ Hertz ($c = 340$ m/s = Schallgeschwindigkeit). Der dazugehörige rotations-symmetrische Schwingungszustand (a) hat die Modenzahlen $n=1$, $m=0$ und $k=0$. Die Amplitude (Lautstärke) der stehenden Welle ist wie bei der Violinsaiten in der Mitte (hier im Kugelzentrum) am grössten und nimmt mit zunehmender Entfernung vom Kugelzentrum ab. An der Kugelwand ist die Amplitude Null. Die drei weiteren gezeigten Resonanzen (b,c,d) unterscheiden sich nur durch die Modenzahl k , die 1, 2 und 3 beträgt. Die verblüffende Ähnlichkeit der Bilder (a,b,c,d) mit der mittleren Kolonne in Abb. 3 ist auf die enge mathematische Verwandtschaft der Schrödinger-Gleichung mit der Badezimmer-Wellengleichung zurückzuführen! Es gibt auch ähnliche Badezimmer-Lösungen zu allen weiteren Bildern in Abb. 3. (Berechnungen: Fritz Gassmann mit Wolfram-Mathematica)

allerdings eine künstliche Quantisierungshypothese heranziehen musste, die ihm gar nicht gefiel. Schrödinger fand die äquidistanten Energiestufen $E_n = (n+1/2) h \times \nu$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) ohne zusätzliche Hypothese mit seiner Wellengleichung zusammen mit einer Überraschung, der Nullpunktsenergie $1/2 h \times \nu$ für $n=0$, die heute unter anderem in der Quantenoptik eine wichtige Rolle spielt (Schrödinger 1926b).

Schrödinger war sich auf Grund dieser zwei Testbeispiele genügend sicher, dass seine Wellengleichung zumindest interessant sein wird.

Wie entsteht das Periodische System aus der Schrödinger-Gleichung?

Bei der Berechnung der Resonanzen in einem rechteckigen Badezimmer aus der (Schall-) Wellengleichung (vgl. VJS 2|2024) traten drei Modenzahlen n_x , n_y und n_z auf, für die jedes Tripel von natürlichen Zahlen verwendet werden konnte. Bei einem kugelförmigen Badezimmer (vgl. Abb. 2) treten jedoch zufolge der höheren Symmetrie einschränkende Bedingungen auf, die die Modenzahlen k und m betreffen: Es gibt nur Lösungen der Wellengleichung, wenn m im Intervall $-k$ bis $+k$ liegt, wobei

$k=0, 1, 2, \dots$ sein darf. Für $k=1$ sind also beispielsweise nur $m=-1, 0, 1$ erlaubt. k und n sind beim Kugelbadezimmer aber unabhängig voneinander; k darf z.B. auch grösser sein als n (vgl. Abb. 2).

Bei der auf das Wasserstoffatom angewandten Schrödinger-Gleichung ergeben sich ebenfalls drei Modenzahlen n , k und m , die hier Quantenzahlen genannt werden. Es kann jedoch nur für die Hauptquantenzahl n jede natürliche Zahl eingesetzt werden, wobei $n=1$ den Grundzustand für das Elektron gibt. Die Bahn-Drehimpulsquantenzahl k darf im Gegensatz zum Kugelbadezimmer nur zwischen 0 und $n-1$ liegen und die magnetische Quantenzahl m muss im Intervall $-k$ bis $+k$ liegen (wie beim Kugelbadezimmer).

Die beiden Spinzustände s von $+1/2$ und $-1/2$ (Spin ist eine Art Eigendrehimpuls des Elektrons) folgen nicht aus der Schrödinger-Gleichung und müssen separat hinzugefügt werden. Daraus erkennt man, dass die Schrödinger-Gleichung nicht alle physikalischen Aspekte beschreibt. Schrödinger hat dies bereits in Arosa erkannt und muss vermutlich bereits auch die der Relativitätstheorie genügende Klein-Gordon-Gleichung gefunden haben, die man erhält, wenn man mit der relativisti-

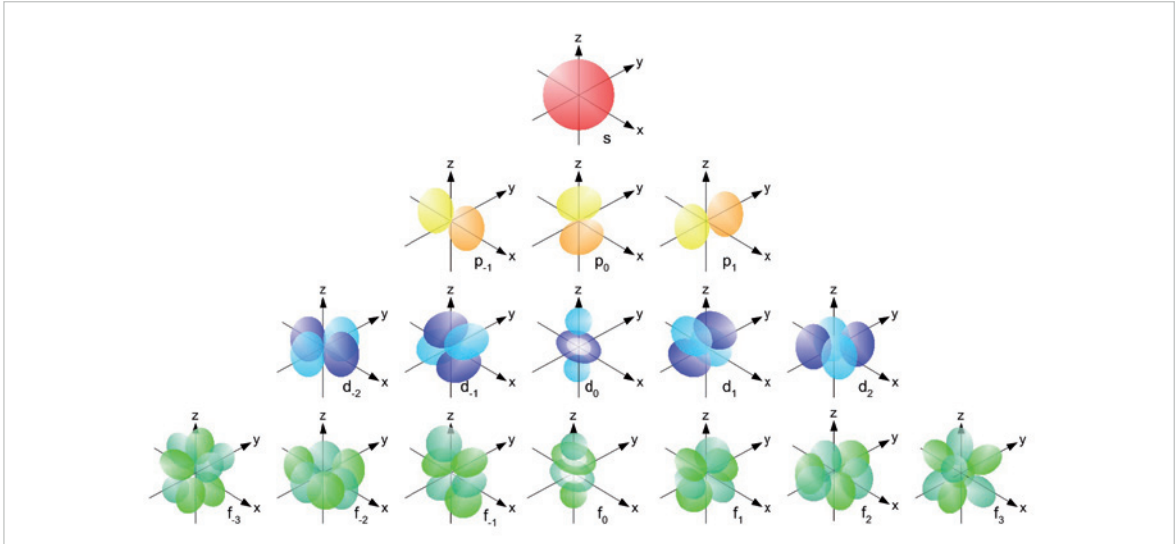


Abb. 3: Die Schrödinger-Gleichung für die Zustände (Orbitale) eines Elektrons im elektrischen Feld eines Protons gibt Lösungen für 3 Quantenzahlen n, k und m . Dargestellt sind die s-, p-, d-, f-Orbitale, die den Quantenzahlen $k = 0, 1, 2, 3$ entsprechen. In jedem Orbital können sich nach dem Pauli-Prinzip maximal 2 Elektronen aufhalten. Zuoberst liegt das rot dargestellte kugelsymmetrische Orbital mit Quantenzahlen $n=1, k=0, m=0$, das für H und He zutrifft. Alle Elemente des Periodensystems können mit den 3 Quantenzahlen beschrieben werden. So hat He 2 Elektronen im Zustand s (d.h. $k=0$) in der 1. Schale und wird abgekürzt als $1s^2$. Mit Li beginnt die Besetzung der 2. Schale: $1s^2 2s^1$. N mit total 7 Elektronen wird $1s^2 2s^2 2p^3$, etc. (Bild aus: <https://chem.libretexts.org/@go/page/1650>)

schen p-T-Relation anstelle der klassischen Energieerhaltung $E = T + V$ (vgl. Kasten) beginnt. Aus der Klein-Gordon-Gleichung entstand später die Dirac-Gleichung, aus der auch die Spinzustände hervorgehen.

Nach dem Pauli-Prinzip (Wolfgang Pauli, 1900-1958) muss sich jedes Elektron eines Atoms in einem anderen Quantenzustand befinden, d.h. die Kombination $n-k-m-s$ muss für jedes Elektron in einem Atom verschieden sein. Das Periodensystem lässt sich nun nach diesen Regeln folgendermassen konstruieren:

$n=1 \quad k=0 \quad m=0 \quad s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2 Zustände für H, He

$n=2 \quad k=0 \quad m=0 \quad s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2 Zustände für Li, Be

$n=2 \quad k=1 \quad m=1,0,-1 \quad s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
6 Zustände für B, C, N, O, F, Ne

$n=3 \quad k=0 \quad m=0 \quad s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2 Zustände für Na, Mg

$n=3 \quad k=1 \quad m=1,0,-1 \quad s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
6 Zustände für Al, Si, P, S, Cl, Ar

Nun müsste eigentlich $k=2$ folgen mit $m=2, 1, 0, -1, -2$ und $s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, also insgesamt 10 Elemente in der dritten Schale. Da jedoch die beiden Zustände

$n=4, k=0, m=0, s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ eine niedrigere Energie haben, wird hier die vierte Schale begonnen, bevor die 10 noch unbesetzten Zustände der dritten Schale aufgefüllt werden und erst dann kommen die 6 Zustände mit $k=1$ der vierten Schale:

$n=4 \quad k=0 \quad m=0 \quad s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2 Zustände für K, Ca

$n=3 \quad k=2 \quad m=2, \dots, -2 \quad s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
10 Zustände für Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

$n=4 \quad k=1 \quad m=1,0,-1 \quad s=+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
6 Zustände für Ga, Ge, As, Se, Br, Kr

Die Struktur des Periodensystems kann also aus der Kombination von der Schrödinger-Gleichung mit dem Pauli-Prinzip und den Spin-Zuständen verstanden werden und dadurch wurde eine enge Verbindung zwischen Physik und Chemie gefunden.

Was ist das Analogon der Chladni-Klangfiguren bei den Atomen?

Die Klangfiguren bestehen aus Knotenlinien auf Flächen, die zum Schwingen angeregt werden und zeigen alle Orte, die in Ruhe sind. Dazwischen liegen Bäuche mit grossen Amplituden, die den Klang z.B. einer Trommel erzeugen.

12 FORSCHUNG – PHYSIK IM ALLTAG

Im dreidimensionalen Badezimmer entstehen Knotenflächen, die im einfachsten Fall Ebenen sind, die parallel zu den Wänden liegen. Bei Hohlräumen bzw. Zimmern, die über gewölbte Wände verfügen, entstehen entsprechend kompliziertere Knotenflächen mit dazwischenliegenden und voneinander getrennten Bauchräumen mit stehenden Wellen, die verschiedene Amplituden haben können.

Elektronen halten sich bevorzugt an den Orten grosser Amplituden auf

Bei den Atomen bedeuten grosse Amplituden grosse Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Elektronen, die in der Chemie nicht Bäuche, sondern Orbitale genannt werden. Die im Kasten auftretende komplexwertige Funktion Ψ konnte Schrödinger vorerst noch nicht verstehen. Erst später hat sich die «Kopenhagener Deutung» um Niels Bohr durchgesetzt, nämlich das Quadrat des Betrages von Ψ als Wahrscheinlichkeitsdichte der Elektronen zu interpretieren.

Die Elektronen halten sich also vorwiegend in den Ψ -Bäuchen auf, die genau bestimmte Winkel zueinander haben. Deshalb zeichnen Chemiker nicht die uninteressanten Knotenflächen, sondern die in **Abb. 3** dargestellten Elektronen-Orbitale, die im Hinblick auf chemische Bindungen eine wichtige Rolle spielen.

Die bekannte Oktettregel für einfache Bindungen kann aus der Form der Orbitale abgeleitet werden. So hat z.B. Sauerstoff mit total 8 Elektronen nur noch zwei Plätze frei in zwei p-Orbitalen der zweiten Schale (d.h. $n=2, k=1$), die senkrecht aufeinander stehen (vgl. die gelben Orbitale in **Abb. 3**).

Die kugelförmigen s-Orbitale von zwei Wasserstoff-Elektronen (vgl. das rote Orbital in **Abb. 3**) können sich also mit je einem der p-Orbitale überlappen und so die beiden Bindungen H-O-H bilden. Der Winkel zwischen den beiden O-H-Verbindungen beträgt jedoch nicht 90° , sondern 105° , weil die beiden positiv geladenen Kerne der Wasserstoffatome sich gegenseitig abstossen und den Winkel zwischen den beiden Bindungen dadurch etwas «aufdrücken».

Bei grösseren Atomen wie H_2S (3. Schale) und H_2Se (4. Schale) reduziert sich dieser Effekt und die entsprechenden Winkel betragen bei diesen beiden Molekülen 93° bzw. fast perfekt 90° .

Bei grösseren Atomen steigt Komplexität rasant an

Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass all diese Überlegungen auf einer starken Vereinfachung beruhen. Die Orbitale in **Abb. 3** beschreiben die möglichen Zustände eines einzigen Elektrons im elektrischen Feld eines Protons und dafür reichen die drei räumlichen Dimensionen der Wellenfunktion Ψ . Deshalb ist es auch möglich, schöne Orbitale als dreidimensionale Gebilde zu zeichnen.

Eine genauere Rechnung für das Sauerstoffatom müsste jedoch mit einer Schrödinger-Gleichung für 8 Elektronen, also in einem 24-dimensionalen mathematischen Raum, durchgeführt werden. Dabei müsste man berücksichtigen, dass jedes Elektron Kräfte auf jedes andere ausübt, was die Rechnung enorm erschweren würde. Deswegen ist die Chemie eine selbständige Wissenschaft geblieben: Selbst mit heutigen Supercomputern ist es unpraktisch bis unmöglich, kompliziertere Reaktionen ausschliesslich physikalisch zu berechnen.

Weil zur Berechnung jeder komplizierteren Reaktion Näherungen verwendet werden müssen, die den Rechenaufwand auf ein vernünftiges Mass reduzieren, erscheinen in den entsprechenden Computerprogrammen sogenannte Parameter. Dies sind Zahlenwerte, die als Justierschrauben verwendet werden, um die Rechenresultate mit chemischen Testmessungen in Übereinstimmung zu bringen. So ist eine Begleitung von physikalischen Simulationen chemischer Vorgänge durch chemische Messungen notwendig, ähnlich wie beispielsweise die physikalischen Modelle zur Wettervorhersage begleitet werden müssen durch meteorologische Messungen.

Fritz Gassmann

Literatur und Web-Links

de Broglie L.-V. 1925. Recherches sur la Théorie des Quanta. Ann. de Phys. 10(3). Translation by Kracklauer A. F. 2004. On the Theory of Quanta: 81 p.

Moore W. J. 1994. A Life of Erwin Schrödinger. Univ. of Cambridge Press, England.
Deutsche Übersetzung: Th. Kohl 2012, Wiss. Buchges. Darmstadt, Deutschland.

Schrödinger E. 1926a: Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung). Ann. d. Physik 4(79): 361-376.

Schrödinger E. 1926b: Quantisierung als Eigenwertproblem (Zweite Mitteilung). Ann. d. Physik 4(79): 489-527.