

Quantentheorie : Einblick in die fremde Welt des Lichts und der Atome

Autor(en): **Gassmann, Fritz**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der aargauischen Naturforschenden Gesellschaft**

Band (Jahr): **38 (2016)**

PDF erstellt am: **21.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-675298>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

FRITZ GASSMANN

Quantentheorie – Einblick in die fremde Welt des Lichts und der Atome

Abstract

Physics of the 20th century is the basis of a large and fast growing part of today's technology. Computers and especially communications technology have changed our lives in many ways and will strengthen their impact in the future. In spite of this, even young people with higher general education don't hear anything about modern physics and the already considerable gap between public understanding and technology increases even more. In the following article, I try to bridge the gap between classical physics, quantum theory and chemistry in a way compatible with the mathematical level of gymnasias. However, lessons of classical mechanics and thermodynamics would have to give room for the great discoveries of the last century.

Zusammenfassung

Die Physik des 20. Jahrhunderts ist die Grundlage eines grossen und rasch wachsenden Anteils an der heutigen Technik. Die Computer- und insbesondere die Kommunikationstechnologie hat unser Leben in vielerlei Hinsicht verändert und wird dies künftig in noch vermehrtem Ausmass tun. Trotzdem erfahren selbst Jugendliche mit einer höheren Allgemeinbildung praktisch nichts von moderner Physik und die Gefahr einer Abkoppelung der Gesellschaft von der Technologie nimmt weiter zu. Der folgende Artikel ist ein Versuch, einen Bogen von der klassischen Physik über die Quantentheorie bis zur Chemie zu schlagen, der für Kantonsschulen und Gymnasien zu bewältigen wäre. Klar müssten im Lehrplan die Anforderungen an die klassische Mechanik und Thermodynamik gekürzt werden, um Raum zu schaffen für die grossen Entdeckungen des vergangenen Jahrhunderts.

1. Einleitung

Warum leuchtet ein glühender Draht und was ist es, das da leuchtet? Besteht Licht aus Wellen oder aus Teilchen? Sind Elektronen und Protonen Teilchen wie kleine Kügelchen? Wie können Elektronen chemische Bindungen erzeugen? Gelten in der Chemie und in der Biologie andere Gesetze als in der Physik? Kann man chemische Vorgänge auf der Basis von Naturgesetzen verstehen oder sind chemische Regeln wie beispielsweise die Oktettregel lediglich praktische Gedächtnishilfen? Kann das Periodensystem der Elemente mit Naturgesetzen verstanden werden? Bestehen Sterne aus denselben Elementen? Die Liste der grundlegenden Fragen, auf die der heutige Physikunterricht an Schweizer Kantonsschulen oder Gymnasien keine Ant-

worten gibt, liesse sich deutlich verlängern. Warum darf nur der kleine Prozentsatz der Physiker die Erkenntnisse verstehen, die zu den grössten kulturellen Leistungen der Menschheit gehören? Warum werden den Jugendlichen Antworten auf Fragen vorenthalten, die sie brennend interessieren würden?

Die vorherrschende Ansicht ist, dass die angeführten Themen nicht behandelt werden können, weil die dafür benötigte Mathematik zu anspruchsvoll sei. Das Ziel des vorliegenden Artikels ist die Beantwortung der obigen Fragen unter Verwendung der in Gymnasien behandelten Mathematik (Algebra, Reihenentwicklung, Differentialrechnung, komplexe Zahlen). Falls Sie $(a+b)(a-b)$ selbst in a^2-b^2 umformen können, den Rest aber vergessen haben, konsultieren Sie bitte den Anhang. Dort sind auf einer knappen Seite alle mathematischen Zusammenhänge aufgeführt, die Sie zum Verständnis der nachfolgenden Überlegungen brauchen.

2. Lichttheorien vor 1900

Bereits vor 2500 Jahren war Licht bei den griechischen Naturphilosophen zur Erklärung alles Seienden von zentraler Bedeutung. Licht wurde mit Feuer gleichgesetzt, was sich im Neugriechischen durch die enge Verwandtschaft der Begriffe *fos* (Licht), *fota* (Lichter, Lampen) und *fotia* (Feuer) deutlich zeigt. Feuer war über rund zwei Jahrtausende hinweg eines der vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde, mit denen versucht wurde, alle Naturerscheinungen zu erklären. Heraklit ging sogar so weit, Feuer als Urstoff aufzufassen, der in alle anderen Elemente umgewandelt

werden kann. Mit dieser Ansicht kam er erstaunlich nahe an die heutige Physik, nach der Materie und Energie ineinander umwandelbar sind. Tiefere Einblicke in das Wesen des Lichts wurden erst im 17. Jahrhundert durch Huygens ermöglicht, der die erste Wellentheorie entwickelte und damit die Abbildungsfehler astronomischer Teleskope deutlich verringern konnte. Trotz Newtons Festhalten an seiner Partikeltheorie für Licht setzte sich die Wellentheorie zu Beginn des 19. Jahrhunderts vollends durch, als Fresnel mit deren Hilfe die Reflexions- und Brechungsgesetze an Mediengrenzen berechnen konnte, die mit Messungen exakt übereinstimmten. So konnte beispielsweise der Öffnungswinkel eines Regenbogens exakt berechnet werden (Abb. 1; GASSMANN, 2014a).

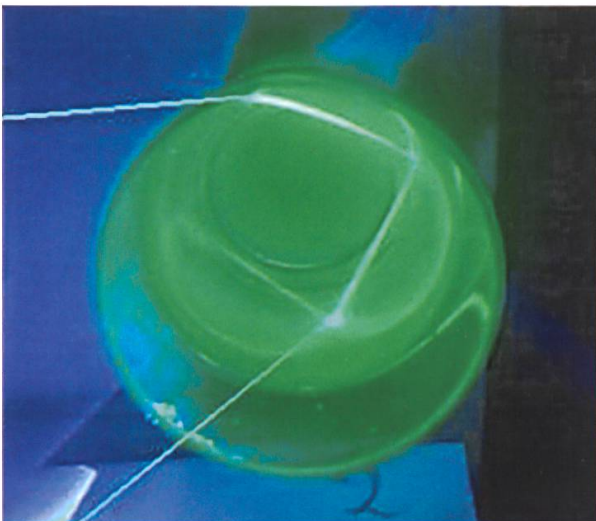


Abb. 1: Strahlengang in einem Wassertropfen zur Bildung des Regenbogens erster Ordnung, dargestellt in einem Glaszylinder mit fluoreszierendem Wasser. Fotografie des Glaszylinders von oben; der Gefässboden ist als kleinerer Kreis sichtbar. Die im Experiment unsichtbaren Strahlen ausserhalb des Gefässes wurden nachgezeichnet (Bild: P. Heiss).

Licht besteht also aus Wellen, doch welches Medium ist Träger dieser Wellen? In Analogie zu den damals bekannten Schall- und Wasserwellen musste neben Luft und Wasser ein weiteres Medium her, das bis zur Sonne und den Sternen reichte, um deren Licht zu transportieren. Es war naheliegend, den durch Aristoteles ausgedachten Äther zu verwenden, der als fünftes Element (lateinisch *quinta essentia*, Quintessenz) die vier Grundelemente ergänzte und sich «bis weit über den Mond hinaus» erstrecken sollte. Die Natur des Äthers wurde jedoch selbst im 19. Jahrhundert nicht klar. Die Vorstellung war, dass sich Lichtwellen im ruhenden Äther mit konstanter Geschwindigkeit fortbewegen, und dies müsste dank der Geschwindigkeit der Erde von 30 Kilometern pro Sekunde auf ihrer Bahn um die Sonne beobachtbar sein. Von der Erde aus betrachtet müsste das Licht auf einem Ätherwind reiten, der parallel und senkrecht zur Erdbahn verschieden war, so dass sich die entsprechenden Lichtgeschwindigkeiten um rund ein Zehntel Promille unterscheiden sollten. Da die Lichtgeschwindigkeit nur auf etwa 5 % genau gemessen werden konnte, schien es nicht möglich, den Ätherwind zu beweisen. Dies änderte sich, als Michelson und Morley ein Interferometer erfanden, das die Differenz der Lichtgeschwindigkeit längs zweier senkrecht aufeinander stehender Achsen direkt messen konnte. Der Trick bestand darin, geringste Laufzeitunterschiede längs der beiden Achsen als mit bloßem Auge beobachtbare Interferenzmuster (Abb. 2) sichtbar zu machen. Nach vielen Versuchen mussten jedoch MICHELSON & MORLEY (1887) eingestehen, dass sie keinen Ätherwind feststellen konnten. Zu Recht wird dieses Experiment als der berühmteste Misserfolg der Naturwissenschaft bezeichnet: Einerseits war Michelson sein Leben lang überzeugt und zerknirscht, dass er versagt hatte; andererseits hat Einstein das Resultat positiv bewertet und die Nichtexistenz des Äthers als Grundlage für seine spezielle Relativitätstheorie genommen. Er postulierte, dass die Lichtgeschwindigkeit in jedem noch so schnell bewegten Referenzsystem dieselbe sei.

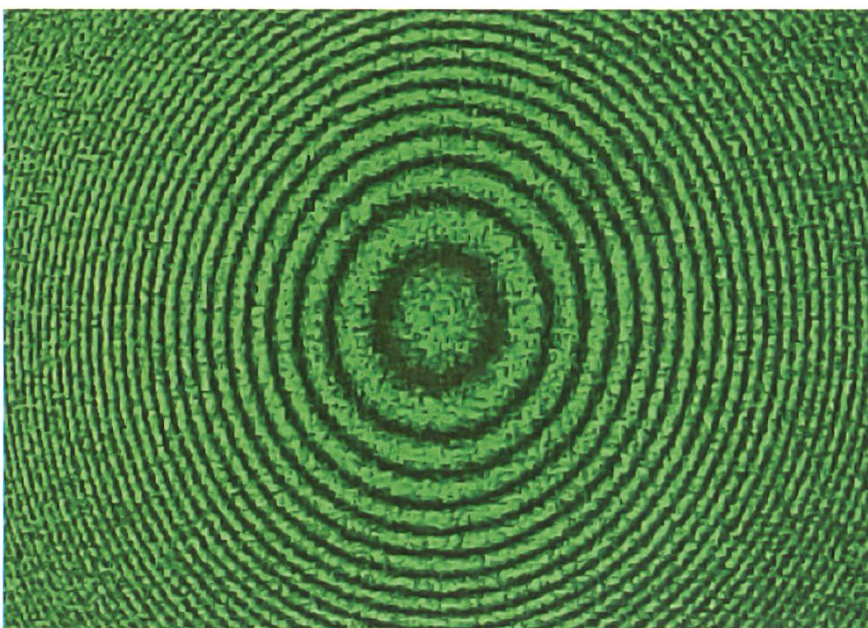


Abb. 2: Interferenzmuster bei einem Interferometer mit grünem Laserlicht (Bild: P. Heiss).

Aufbauend auf den Entdeckungen von Coulomb, Volta, Oersted, Ampère, Faraday und Thomson entwickelte MAXWELL (1865) ein System aus vier Differenzialgleichungen, das in eleganter mathematischer Form alle bekannten elektrischen und magnetischen Eigenschaften zusammenfasste. Erstaunlicherweise enthalten die heute noch in unveränderter Form gültigen Gleichungen als einzige Naturkonstante die Lichtgeschwindigkeit. Lösungen des Gleichungssystems im Vakuum ohne Ladungen und Ströme waren elektromagnetische Wellen, die sich ohne Äther mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen! Es drängte sich förmlich auf, diese Wellen mit Lichtwellen gleichzusetzen. Doch waren diese elektromagnetischen Wellen rein theoretische Konstrukte, bis Hertz 1887 mit Hilfe von oszillierenden Elektronenströmen tatsächlich Wellen erzeugen konnte, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortbewegten. Die drahtlose Kommunikation war geboren!

3. Erstaunliche Entdeckungen zu Beginn des 20. Jahrhunderts

3.1 Max Planck nimmt Quanten zu Hilfe

Max Planck, Professor für Physik an der Universität Berlin, wollte die Effizienz von Glühlampen verbessern. Er untersuchte zu diesem Zweck den Zusammenhang zwischen der Temperatur eines Körpers und dem Spektrum sowie der Leistung des emittierten Lichtes. Trotz mehrjähriger Bemühungen gelang ihm jedoch nur eine mathematische Beschreibung des langwelligigen (roten) Endes des Spektrums. Auf der hochfrequenten (blauen) Seite des Spektrums lieferte sein Schwarzkörperstrahlungsmodell jedoch Emissionswerte, die entsprechende Messungen um ein Vielfaches überstiegen. Es war mehr eine Verzweiflungstat als eine Einsicht, die ihm verhasste Idee von Quanten heranzuziehen, um die berechneten Emissionswerte bei hohen Frequenzen zu reduzieren. Allerdings war der Effekt der Quantenkorrektur einfach zu verstehen: Wenn nur Energiequanten mit Grössen proportional zur Frequenz zugelassen wurden, konnten mit zunehmender Frequenz immer weniger Quanten emittiert werden, und zudem hatte Planck die noch offene Proportionalitätskonstante h zur Justierung seiner Strahlungsformel zur Verfügung. h wird heute *Plancksches Wirkungsquantum* genannt und sein Wert beträgt rund $6.6 \cdot 10^{-34}$ Js. Sein Ende 1900 gefundenes Strahlungsgesetz (Abb. 3; PLANCK, 1901) war ein bahnbrechender Erfolg und gilt unverändert noch heute. Mehr noch: Die verhasste Quantisierung hat Planck zum Begründer der wohl besten physikalischen Theorie aller Zeiten gemacht, nämlich der Quantentheorie!

Planck stellte sich einen schwarzen Körper aus einer Vielzahl von Oszillatoren zusammengesetzt vor. Jeder Oszillator kann gemäss seinem Modell Licht einer bestimmten Frequenz absorbieren und auch emittieren. Weiter sollen zu jeder Frequenz genügend passende Oszillatoren vorhanden sein, so dass ein schwarzer Körper Licht jeder Frequenz absorbieren und ausstrahlen kann. Anstelle der relativ langsam oszillierenden Elektronenströme in Radioantennen oszillieren bei Planck

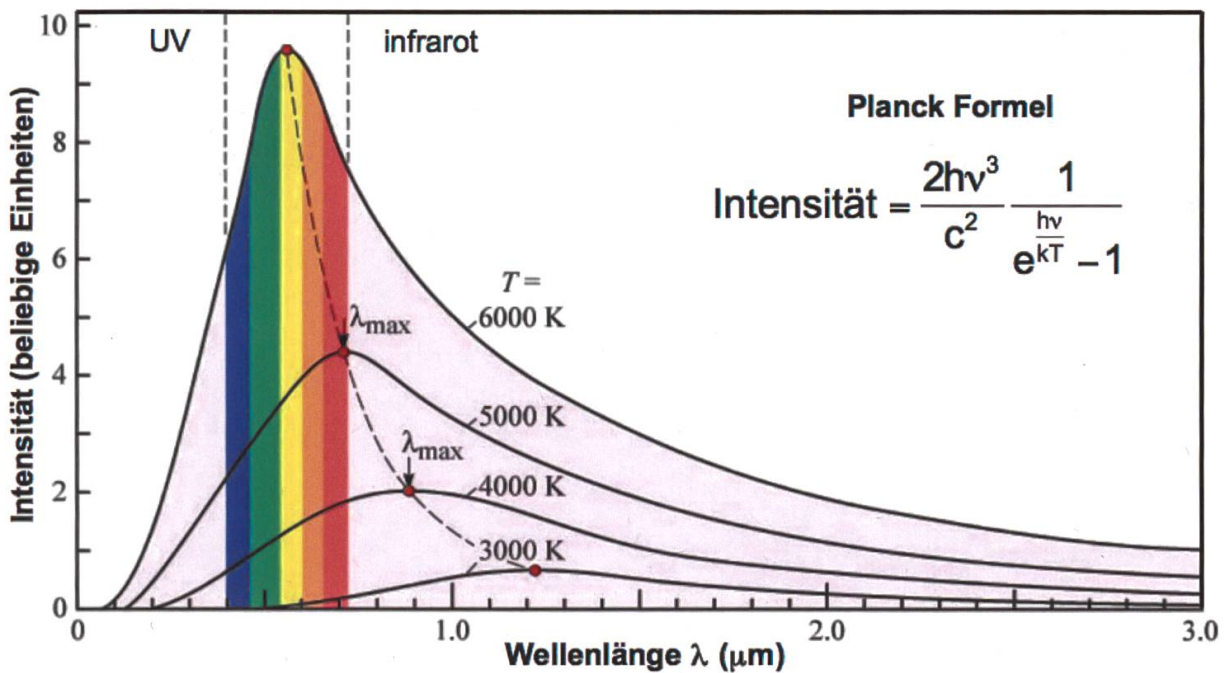


Abb. 3: Plancksches Strahlungsgesetz. In der Formel für die Intensität der Strahlung eines schwarzen Körpers begrenzt der zweite Term die Emission stark, sobald $h\nu$ grösser als kT ist, also bei hohen Frequenzen ν . Mit zunehmender absoluter Temperatur T (in Grad Kelvin) werden höhere Frequenzen und zufolge des ersten Terms mit höherer Energie ausgestrahlt (Grafik: E. F. Schubert, Light Emitting Diodes slide show, Stand am 20. Mai 2015 – verändert).

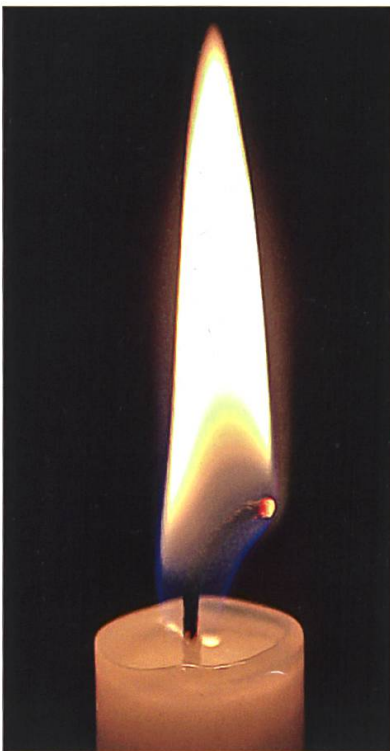


Abb. 4: Kerzenflamme: Im leuchtend hellen oberen Teil einer Kerzenflamme beträgt die Temperatur um die $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Die am meisten Strahlungsenergie abgebenden Körper sind kleinste Russpartikel (schwarze Körper), die aus Millionen Kohlenstoffatomen bestehen, die mangels Sauerstoff noch nicht verbrannt sind. Die Entstehung dieser Russpartikel nahe beim Docht sieht man überzeugend nach dem Ausblasen der Kerze! Die maximale Strahlungsemission liegt für $1200\text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Wellenlänge von $2\text{ }\mu\text{m}$, also im infraroten Bereich. Deshalb erzeugt eine Kerze in erster Linie Wärme und nur relativ wenig sichtbares Licht. Bei den sichtbaren Wellenlängen emittiert sie am meisten Rot und fast kein Blau, deshalb ist das Kerzenlicht stark gelblich und «warm». Analog sind Flammen einer Petrollampe oder eines Feuers.

hauptsächlich die Atomkerne, die bei einem Festkörper in einer Gitterstruktur elastisch festgehalten werden. Dank der das Gitter zusammenhaltenden elektrischen Kräfte und der kleinen Masse der Atome ergeben sich, wie wir heute wissen, Gitterschwingungen zu jeder Frequenz auf Grund der thermischen Bewegung der Atome (meist als Brownsche Molekularbewegung bekannt). Die Energie der Gitter-Oszillatoren ist proportional zur absoluten Temperatur T (gemessen in Grad Kelvin, K) und die bestimmende Proportionalitätskonstante ist die *Boltzmann-Konstante* k mit einem Wert von rund $1.4 \cdot 10^{-23}$ J/K. Dies ist der Grund dafür, dass im Planckschen Strahlungsgesetz neben $h\nu$ auch kT erscheint; es ist die perfekte Kombination von Quantentheorie und Thermodynamik! Abb. 4 zeigt die Anwendung des Strahlungsgesetzes auf eine Kerzenflamme.

3.2 Albert Einstein betritt die Bühne

Albert Einstein, ein 26-jähriger Technischer Experte 3. Klasse im Patentamt Bern, hat 1905 vier grundlegende physikalische Artikel publiziert, die alle in engem Zusammenhang mit Licht und Materie stehen:

Photoeffekt $E = h\nu$: Bei der Bestrahlung von Metallen mit ultraviolettem Licht werden Elektronen emittiert, deren kinetische Energie mit Hilfe eines elektrischen Abbremsfeldes gemessen werden konnte (Abb. 5). Man erwartete, dass die Elektronen das Metall umso schneller verlassen würden, je intensiver die UV-Strahlung wäre, was jedoch überhaupt nicht zutraf. Die Elektronen wurden selbst bei sehr intensivem Licht nicht schneller, wohl aber bei der Erhöhung seiner Frequenz ν . EINSTEIN (1905a) zeigt in seinem Artikel, dass der Photoeffekt vollständig verstanden werden kann, wenn man annimmt, dass die Wechselwirkung zwischen Licht und Elektronen in Quanten $h\nu$ erfolgt, wobei h die durch Planck eingeführte Proportionalitätskonstante ist. Die Lichtquanten wurden fortan auch *Photonen* genannt. Einsteins einfache Erklärung des Photoeffekts und sein Zusammenhang via h mit der Schwarzkörperstrahlung waren derart überzeugend, dass die Quanten real wurden: Einstein hat die Quantentheorie ins Rollen gebracht!

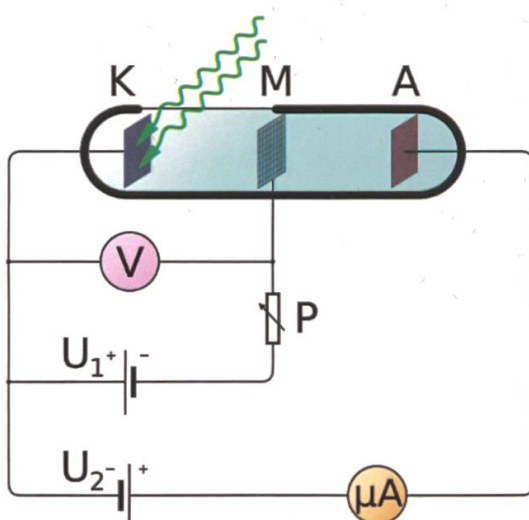


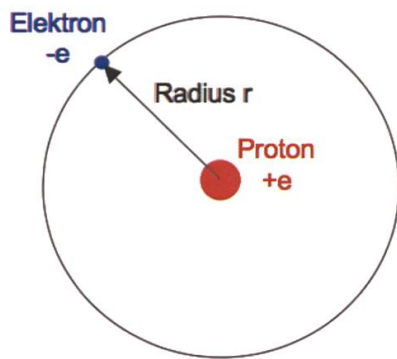
Abb. 5: Photoeffekt. UV-Licht fällt auf die Kathode K einer Vakuumröhre und schlägt Elektronen aus der Materialoberfläche heraus. Diese werden durch ein negativ geladenes Maschengitter M abgebrems, und der an der positiven Anode A gemessene Strom wird kleiner, je negativer die Gitterspannung ist. Mit Hilfe des Reglers P wird die Gitterspannung so eingestellt, dass der Anodenstrom gerade verschwindet. Am Voltmeter V kann man dann die Energie in Elektronenvolt ablesen, die die Elektronen beim Austritt aus der Kathode hatten. Diese Energie E hängt nicht von der Strahlungsintensität ab, sondern ausschliesslich nur von deren Frequenz: $E = h\nu$ (Grafik Miraceti, Wikimedia Commons, Stand am 20. 5. 2015).

Die reale Existenz der Atome: EINSTEIN (1905b) hat die bekannte Brownsche Molekularbewegung als Stöße von Molekülen auf kleine suspendierte Partikel interpretiert. Damit konnte er einen beobachtbaren, quantitativen Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Zitterbewegung der Partikel herstellen, der sich in Experimenten als korrekt erwies. Die nicht enden wollenden Diskussionen über die Möglichkeit, dass Atome nur praktische Hilfsvorstellungen für die Chemie sein könnten, haben damit ein Ende gefunden.

Spezielle Relativitätstheorie: EINSTEIN (1905c) untersuchte, wie Zeit und Raum bei einem Übergang auf ein bewegtes Koordinatensystem transformiert werden müssen, damit die Lichtgeschwindigkeit im ruhenden und im bewegten System dieselbe bleibt. Insbesondere konnte er zeigen, dass die entsprechenden sogenannten *Lorentz-Transformationen* die Maxwellgleichungen unverändert lassen, wodurch der Äther definitiv abgeschafft wurde! Dieselben Gleichungen gelten also z. B. auf der Erde und auf einem GPS-Satelliten (GPS = Geo-Positions-System, das für Navigationsgeräte verwendet wird) zur Beschreibung der Radiosignale, die vom Satelliten zum Empfänger in einem Auto gelangen. Würden die Transformationen von Raum und Zeit, die sich aus der speziellen und stärker noch aus der allgemeinen Relativitätstheorie ergeben, nicht berücksichtigt, würden die Satellitenuhren gegenüber unseren Uhren am Erdboden zu schnell laufen. Dies würde die geforderte extrem genaue Synchronisierung des Systems erschweren. Für eine Positionsgenauigkeit von 15 m dürfen die Uhren aller beteiligten Satelliten um höchstens 50 Milliardstelsekunden voneinander abweichen (Licht legt in 50 ns einen Weg von 15 m zurück).

Äquivalenz von Masse und Energie $E = mc^2$ (EINSTEIN, 1905d): In Einsteins Worten ist Masse «verfestigte Energie». Masse kann in Licht umgewandelt werden (z. B. beim Zusammentreffen von einem Elektron mit seinem Antiteilchen, dem Positron) oder Licht kann in Masse umgewandelt werden (z. B. bei der sogenannten Paarerzeugung, der inversen Reaktion zur soeben erwähnten Verstrahlung). Es muss in diesem Zusammenhang betont werden, dass die Physiker nach und nach dazu übergingen, den Begriff *Licht* nicht nur für menschliche Augen sichtbares Licht zu verwenden, sondern für jede elektromagnetische Strahlung, also für Radiowellen, Mikrowellen, Wärmestrahlung (Infrarotstrahlung, IR), sichtbares Licht, Ultraviolettstrahlung (UV), Röntgenstrahlung und auch für die später entdeckte Gammastrahlung.

Beispiel: Das Kernkraftwerk Gösgen gibt eine elektrische Leistung von rund 1 GW (ein Gigawatt) ans Stromnetz und 2 GW in Form von Verdampfungswärme und erwärmter Luft an die Atmosphäre ab. Diese jährliche Energiemenge E von 3 Gigawattjahren gibt, durch das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit c dividiert, gerade etwa 1 kg Masse m , die pro Jahr in Energie umgewandelt wird: $m = E/c^2$.



Quantisierung des Drehimpulses
mit Quantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$

Auflösung nach r ergibt

Übergänge zwischen E-Niveaus

Newton'sches Gesetz $m_e \frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2}$

daraus folgt:
kinetische Energie $T = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$

potentielle Energie $V = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r}$

Gesamtenergie $E = T + V = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 \cdot r}$

$$L^2 = (m_e v r)^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r^2} m_e r^3 = \frac{m_e e^2 r}{4\pi\epsilon_0} = \left(n \frac{h}{2\pi} \right)^2$$

$$r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m_e e^2} n^2$$

$$E_n = -\frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2}$$

$$\Delta E_{m,n} = E_m - E_n = h\nu = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = \Delta E_{\infty,1} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$\Delta E_{\infty,1} = \text{Ionisierungsenergie} = 13.6 \text{ eV}$$

Abb. 6: Modell des Wasserstoffatoms, mit dem Niels Bohr 1913 das Linienspektrum des Wasserstoffs korrekt berechnen konnte.

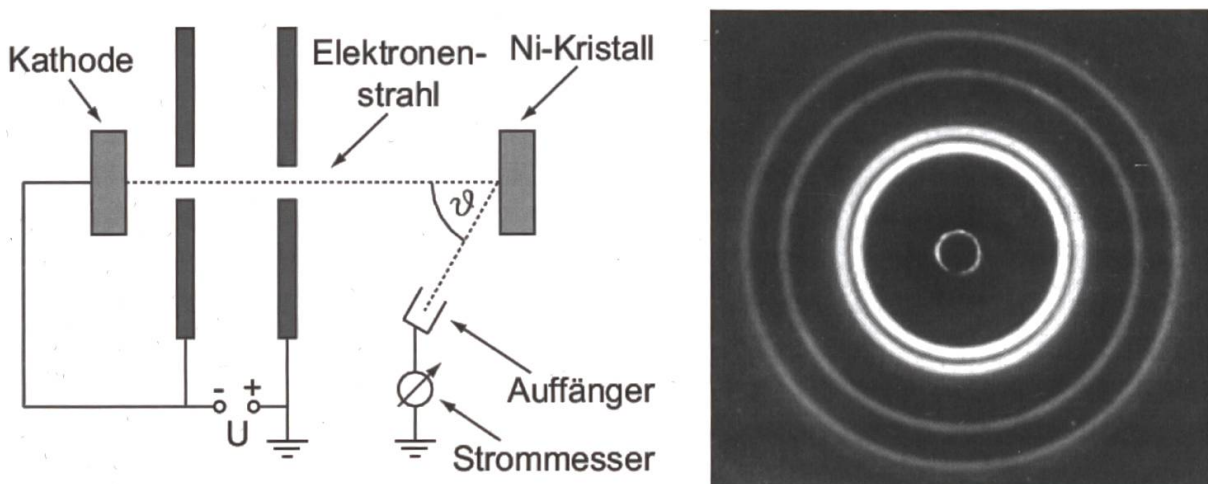


Abb. 7: In den frühen 1920er-Jahren zeigten Messungen in den Bell-Laboratorien (USA), dass Elektronenstrahlen, die an einer Metalloberfläche reflektiert werden (Schema der Messapparatur links) oder eine dünne multikristalline Metallfolie durchqueren (Messresultat rechts), Interferenzmuster erzeugen, wie sie nur für Wellen bekannt waren. Mit dem vorgegebenen Impuls p der Elektronen und den gemessenen Winkeln für die Streuungsmaxima konnte gezeigt werden, dass die Annahme einer Materiewelle mit Wellenlänge $\lambda = h/p$ das beobachtete Interferenzbild richtig wiedergibt (Bild links: Quantum Device Lab ETH Zurich, Skript Physik IV; Bild rechts: RWTH Aachen, Thomas Hebbeker, Skript Physik IV, Stand am 20. Mai 2015).

3.3 Niels Bohr gelingt die erste Berechnung des Wasserstoff-Linienspektrums

Ermutigt durch die Erfolge der Quantisierung von Planck und Einstein versuchte der dänische Physiker Niels Bohr eine Quantisierung zu finden, die diskrete Umlaufbahnen eines Elektrons um ein Proton ergibt und so das Linienspektrum des Wasserstoffatoms erklären könnte. Dies gelang tatsächlich mit einem sehr einfachen Ansatz, der das Plancksche Wirkungsquantum enthielt. Die in Abb. 6 wiedergegebene vollständige Theorie soll zeigen, dass diese Berechnung des Linienspektrums mit Mittelschulphysik behandelt werden kann. Sie ist jedoch für das Verständnis des weiteren Textes nicht notwendig und kann übersprungen werden. Bohr betrachtete das Atom als eine Art Miniaturplanetensystem und quantisierte den Drehimpuls des Elektrons als ganzzahliges Vielfaches des (durch zwei Pi dividierten) Planckschen Wirkungsquantums. Die Quantenzahl ist 1 für den Grundzustand mit Energie E_1 (die tiefste Bahn am nächsten beim Proton) und eine ganze Zahl grösser als 1 für die angeregten Zustände E_n . Analog zum Photoeffekt müsste dann beim Übergang des Elektrons von einem höheren Energieniveau E_m zu einem tieferen E_n ein Photon mit der Frequenz $\nu = (E_m - E_n)/h$ abgestrahlt werden. Für $n = 1$ müsste sich so die bekannte Lyman-Serie im Linienspektrum des Wasserstoffs, für $n = 2$ die Balmer-Serie und für $n = 3$ die Paschen-Serie ergeben. Die Idee war ein Volltreffer und erstmals konnte sogar die gemessene chemische Ionisierungsenergie von 13.6 eV durch fundamentale physikalische Konstanten (Masse und Ladung des Elektrons und Plancksches Wirkungsquantum) ausgedrückt werden. Dieser Zusammenhang ist von herausragender Bedeutung, denn er berechtigt zur Annahme, dass chemische Vorgänge auf die Physik der die Atomkerne umgebenden Elektronen zurückgeführt werden können!

Leider waren aber auch gravierende Mängel des Bohrschen Atommodells nicht zu übersehen. Es gab falsche Resultate für alle übrigen Elemente, die Quantisierung des Drehimpulses konnte nicht physikalisch plausibel begründet werden, und dass kreisende Elektronen keine Energie abstrahlen sollten, widersprach den Grundlagen der Elektrodynamik (Maxwell-Gleichungen).

3.4 Louis de Broglie macht Teilchen zu Wellen

Die duale Wellen-Teilchen-Natur des Lichtes wurde immer deutlicher und in den 1920er-Jahren zeigten Experimente, dass auch mit Elektronen Interferenzerscheinungen hervorgerufen werden können (Abb. 7). Die Wellen-Teilchen-Dualität gilt also nicht nur für Licht, sondern erstaunlicherweise auch für Elektronen, die bis anhin ganz klar als Teilchen verstanden wurden. LOUIS DE BROGLIE (1923) fand die korrekte Beziehung zwischen dem Impuls p der Elektronen (Impuls = Masse mal Geschwindigkeit, $p = mv$) und der Wellenlänge λ der zugehörigen Materiewellen als $\lambda = h/p$ mit Hilfe der speziellen Relativitätstheorie. Wiederum ist das Plancksche Wirkungsquantum h involviert! Die erwähnten Messungen bestätigten den Zusammenhang auch für nichtrelativistische Elektronen und legten nahe, dass die Beziehung universelle Gültigkeit haben dürfte. Der Wellen-Teilchen-Dualismus gilt also nicht nur für Licht, sondern auch für mikroskopische Materieteilchen wie Elementar-

teilchen, Atome und Moleküle! Je massereicher die Moleküle sind, desto grösser wird ihr Impuls und die zugehörige Wellenlänge wird so klein, dass die Interferenzmuster für makroskopische Teilchen nicht mehr beobachtbar sind. Die bis heute grössten Moleküle, bei denen noch Interferenzen beobachtet werden können, sind C_{60} -Kugeln (sog. Buckyballs). Grössere Moleküle verhalten sich wie kleine Kügelchen, also wie Massenpunkte in der klassischen Newtonschen Mechanik.

4. Erwin Schrödinger findet das Bewegungsgesetz für Materiewellen

Wenn sich Materie wie Wellen verhalten kann, musste man also nach einer Wellengleichung suchen. Dies gelang Erwin Schrödinger, Professor für theoretische Physik an der Universität Zürich, erstaunlich schnell in den Skiferien in Arosa Ende Dezember 1925 (SCHRÖDINGER, 1926). Er kombinierte Einsteins Quanten $E = h\nu$ und de Broglies Materiewellen $\lambda = h/p$ auf geniale Weise mit der Gleichung für eine Welle und formulierte damit das wichtigste Grundgesetz der Physik, die Energieerhaltung. So erhielt er eine völlig neue und revolutionäre Beschreibung der Wirklichkeit: die Schrödingergleichung.

Die Quintessenz seiner Überlegungen lässt sich selbst durch Gymnasiastinnen und Gymnasiasten nachvollziehen. Falls Sie jedoch die Faszination physikalischer Erkenntnis nicht nachfühlen wollen, lesen Sie bitte beim Abschnitt 5 weiter.

Schritt 1: Der harmonische Oszillator (ein Pendel oder eine an einer Feder hängende Masse) mit der Schwingungsfrequenz ν wird im Physikunterricht behandelt und seine Bewegung mathematisch formuliert als $\cos(2\pi\nu t)$ oder $\sin(2\pi\nu t)$. Beide Formulierungen sind äquivalent, denn die \cos - und \sin -Funktionen unterscheiden sich lediglich um eine Zeitverschiebung (eine sogenannte Phasenverschiebung von $\pi/2$ oder 90°).

Schritt 2: Eine Momentaufnahme einer Wasserwelle mit Wellenlänge λ wird mathematisch analog formuliert als $\cos(2\pi x/\lambda)$ oder $\sin(2\pi x/\lambda)$.

Schritt 3: Um eine fortschreitende Welle zu formulieren, müssen die Schritte 1 und 2 kombiniert werden zu $\cos(2\pi x/\lambda - 2\pi\nu t) = \cos\{2\pi(x/\lambda - \nu t)\}$ respektive $\sin\{2\pi(x/\lambda - \nu t)\}$. Der Klammerausdruck (die Phase) bleibt konstant, wenn man mit der Geschwindigkeit $v = \lambda\nu$ vorwärts geht. Am einfachsten erkennt man dies für die Phase null, also $(x/\lambda - \nu t) = 0$. Die Phasengeschwindigkeit ist dann $v = x/t = \lambda\nu$. Diese Beziehung ist bekannt im Zusammenhang mit der Lichtgeschwindigkeit als Produkt von Wellenlänge und Frequenz.

Schritt 4: Die Energie ist in der Mechanik die Summe von kinetischer und potenzieller Energie, formuliert als $E = T + V$. Da bei de Broglies Materiewellen der Impuls p

(Produkt von Masse und Geschwindigkeit) vorkommt, formuliert man die kinetische Energie T nicht wie üblich als $T = \frac{1}{2} m v^2$, sondern als $T = p^2/2m$, was genau dasselbe ist.

Schritt 5: Damit wir eine Gleichung erhalten, in der auch fortschreitende Wellen vorkommen, erweitern wir den Energiesatz mit einer Wellenfunktion, die Schrödinger Ψ (Psi) nannte, um ein damals noch nicht für andere physikalische Größen verwendetes Symbol zu wählen. So entsteht die Gleichung: $E\Psi = (p^2/2m)\Psi + V\Psi$. Diese Gleichung ist sicher korrekt, wenn auch auf den ersten Blick nicht sinnvoll, da sich Ψ wegekürzt.

Schritt 6: Jetzt braucht es das Genie Schrödingers, um weiterzukommen! Wählt man für Ψ eine fortschreitende Welle, also $\Psi = \cos\{2\pi(x/\lambda - vt)\}$, wird die zweite Ableitung nach x zu $\Delta\Psi = -(2\pi/\lambda)^2\Psi$. Δ ist der sogenannte Laplace-Operator und bedeutet die zweite Ableitung nach x . Der Klammerausdruck ist die innere Ableitung (Kettenregel). Nach de Broglie ist $1/\lambda = p/h$ und wir erhalten $\Delta\Psi = -p^2(2\pi/h)^2\Psi$. Damit lässt sich $(p^2/2m)\Psi$ in der Energiegleichung ausdrücken als $-\Delta\Psi(h/2\pi)^2/2m$. Wenn dieser Trick auch gelingen würde für $E\Psi$ hätten wir eine interessante Gleichung! Da kein Quadrat vorkommt, leiten wir $\Psi(x,t) = \cos\{2\pi(x/\lambda - vt)\}$ nur einmal ab und zwar nach der Zeit, denn wir wollen auch die Einstein-Quantisierung $v = E/h$ einbauen. Wir erhalten damit $d\Psi/dt = 2\pi v \sin\{2\pi(x/\lambda - vt)\} = (2\pi/h)E \sin\{2\pi(x/\lambda - vt)\}$. Schade, dass die Sinusfunktion entsteht anstelle von Ψ , sonst hätten wir eine Wellengleichung!

Schritt 7: Noch ein Geniestreich: Nehmen wir für Ψ nicht nur $\cos()$, sondern die komplexe Funktion $\cos() + i \cdot \sin()$, geschieht etwas Erstaunliches. Die zweite Ableitung nach x ergibt dasselbe Resultat wie in Schritt 6, aber die erste Ableitung nach der Zeit wird $d\Psi/dt = (2\pi/h)E \{\sin() - i \cos()\}$. Nehmen wir jedoch den Faktor $-i$ vor die geschweifte Klammer, wird der Klammerausdruck gerade Ψ und $E\Psi$ wird $i\hbar d\Psi/dt$. Nun können wir in der Energiegleichung $E\Psi = (p^2/2m)\Psi + V\Psi$ sowohl $(p^2/2m)\Psi$ wie auch $E\Psi$ durch die in den Schritten 6 und 7 hergeleiteten Ausdrücke ersetzen und erhalten genau die gesuchte *Schrödingergleichung*. Sie ist das Analogon der klassischen Energiegleichung (oder des Newtonschen Gesetzes) für Materiewellen und enthält die von Einstein und de Broglie formulierten Quantenbedingungen. Da h meist in der Kombination $(h/2\pi)$ vorkommt, wurde dafür ein neues Symbol « h quer» (h mit Querstrich) eingeführt:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\mathbf{x}) \Psi$$

Die oben gezeigten Schritte machen klar, dass die Schrödingergleichung *notwendigerweise* komplex sein muss (sie enthält die imaginäre Einheit i). Dieser Umstand

wirft jedoch tiefgründige und hochinteressante physikalisch-philosophische Fragen auf, die viele Jugendliche interessieren: Ist die Schrödingergleichung wirklich eine gute Beschreibung der Atome? Darf eine physikalische Theorie komplexe Grössen wie Ψ enthalten, die nicht beobachtbar sein können? Was bedeutet Ψ ? Was ist ein physikalisches Modell? Wie muss man mit der Gleichung arbeiten? Diese und viele weitere Fragen konnten zum grossen Teil nicht theoretisch, sondern ausschliesslich durch Experimente geklärt werden.

Es sei hier noch angefügt, dass die Schrödingergleichung für relativistische Geschwindigkeiten (grösser als einige Prozent der Lichtgeschwindigkeit) nicht anwendbar ist. Paul Dirac hat 1927 mit Hilfe eines ähnlichen aber etwas aufwendigeren Verfahrens die relativistisch korrekte Gleichung auf der Basis der relativistischen Energie-Impuls-Relation hergeleitet. Erstaunlicherweise liefert die Diracgleichung automatisch auch den *Spin* eines Teilchens, der klassisch nur der Spur nach als Eigendrehmoment verstanden werden kann. Weiter sei angefügt, dass die Schrödingergleichung, zusammen mit einer mathematisch ganz anders formulierten aber äquivalenten Matrizenmechanik von Werner Heisenberg, den Ausgangspunkt für weitere ähnliche Theorien bildete. Mit diesen verwandten Theorien konnten die Kernkräfte (starke Wechselwirkung), der radioaktive Betazerfall (schwache Wechselwirkung) und die Quantenelektrodynamik zur Beschreibung der dualen Wellen-Teilchen-Natur des Lichtes (GASSMANN, 2015a) und seiner Wechselwirkung mit Materie verstanden werden. Schrödinger öffnete mit seiner Wellengleichung die Türe zur modernen Physik des zwanzigsten Jahrhunderts!

5. Anwendungen der Schrödingergleichung

5.1 Interpretation der Wellenfunktion Ψ

Die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion Ψ ist nicht einfach zu verstehen und Diskussionen darüber finden bis heute statt. Schrödinger hat sich bei seinen ersten Berechnungen des Wasserstoffatoms und des Oszillators auf die Energieniveaus konzentriert und konnte so die Bedeutung der Wellenfunktion vorerst offen lassen. Die heute am häufigsten benutzte Interpretation ist die *Kopenhagener Deutung*, die 1927 durch Niels Bohr formuliert wurde. Sie besagt, dass das Quadrat des Betrages der komplexen Wellenfunktion die Wahrscheinlichkeitsdichte ist, das Teilchen an einer bestimmten Stelle zu messen. Die Wahrscheinlichkeit, mit Hilfe einer Messapparatur ein Elektron zwischen x und $x + \Delta x$ zu finden, wäre also $\psi(x) \cdot \psi^*(x) \cdot \Delta x$. Dieses Betragsquadrat ist eine reelle und somit messbare Grösse. Es hat aber viele Physiker, darunter selbst Einstein («Gott würfelt nicht!»), irritiert, dass die Quantentheorie lediglich Wahrscheinlichkeitsaussagen machen kann. Alle Versuche des vergangenen Jahrhunderts haben jedoch die Quantentheorie bestätigt und selbst ihre abenteuerlichsten Prognosen, die Einstein despektierlich als «spooky interactions at a distance» bezeichnete, konnten später beobachtet werden und bilden heute die Grundlage von zukünftigen Verschlüsselungssystemen und Quantencomputern.

Vor allem die Eigenschaft der Wahrscheinlichkeitswellen, sich zu überlagern und Wellengruppen zu bilden, stützt die Kopenhagener Deutung auf einleuchtende Weise. Da die Wahrscheinlichkeitswellen unterschiedliche Phasengeschwindigkeiten haben (sogenannte Dispersion), entstehen Wellengruppen, die sich vollständig unabhängig von der Phasengeschwindigkeit bewegen können. Es lässt sich zeigen, dass in der Quantenmechanik die Wellengruppen-Geschwindigkeit gleich der klassischen Teilchengeschwindigkeit wird! Es ist deshalb äusserst naheliegend, ein Teilchen (z. B. ein Elektron) in der Wellendarstellung mit einer Wellengruppe zu identifizieren. Eine Simulation reeller überlagerter Wellen mit Hilfe eines Computers zeigt anschaulich, wie eine Wellengruppe (auch Wellenpaket genannt) bei stets positiven Phasengeschwindigkeiten aller Teilwellen sich mit beliebigen Geschwindigkeiten in positiver oder negativer Richtung bewegen kann (Abb. 8).

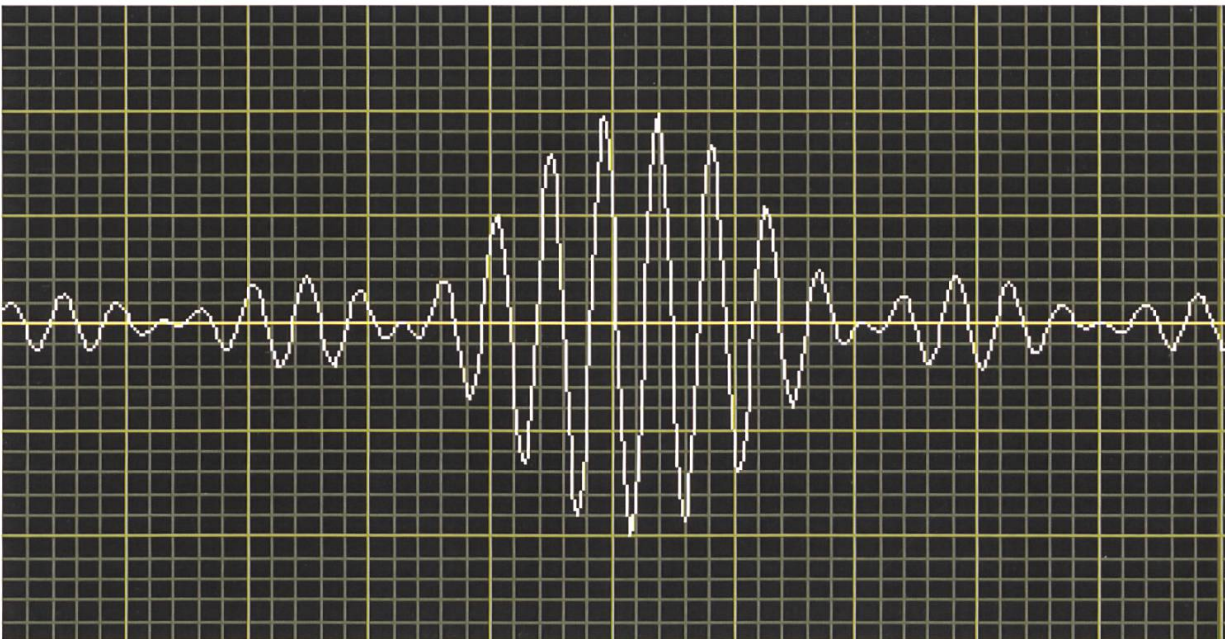


Abb. 8: Berechnetes Wellenpaket als Überlagerung von 20 Teilwellen $\cos\{2\pi(x/\lambda_m - v_m t)\}$ mit positiver Phasengeschwindigkeit (nach rechts laufend). Jede Teilwelle $m = 1 \dots 20$ hat eine leicht unterschiedliche Wellenlänge λ_m und eine zugehörige Frequenz v_m . Das Wellenpaket läuft je nach dem Wert von $dv/d\lambda$ mit verschiedenen Geschwindigkeiten nach rechts oder nach links. (Simulation des Autors mit LabVIEW).

5.2 Der Quantenoszillator

Es war Schrödinger klar, dass seine Gleichung nur interessant sein konnte, wenn sie ohne zusätzliche künstliche Annahmen die stationären Bohrschen Energieniveaus E_n für das Wasserstoffatom und die stationären Planckschen Energieniveaus für den harmonischen Oszillator wiedergeben konnte.

Der *harmonische Oszillator* ist definiert durch eine rücktreibende Kraft F , die proportional zur Auslenkung x ist. Ein einfaches klassisches Beispiel dafür ist der Federoszillator mit $F = -kx$ ($k =$ Federkonstante). Die Kraft ist definiert als die negative Ableitung des entsprechenden Potentials $V(x)$. Durch Integration erhält man $V(x)$

$= \frac{1}{2} kx^2$, das in die Schrödingergleichung eingesetzt werden muss. Die Lösungen der dadurch entstehenden Gleichung wurden bereits im 19. Jahrhundert berechnet und das erstaunlich einfache Resultat lautet: $E_n = h\nu (n + \frac{1}{2})$.

Die stationären Energieniveaus eines harmonischen Oszillators sind also äquidistant wie die Sprossen einer Leiter und ihr Abstand ist genau ein Energiequant $h\nu$, wie es Planck und Einstein postuliert haben. Die Schrödingergleichung bestätigt also den Quantenansatz von Planck und Einstein!

Sehr eigenartig ist jedoch das tiefste Energieniveau E_0 , das nicht wie erwartet null ist, sondern ein halbes Quant über dem Nullpunkt liegt. Dies bedeutet, dass Gitterschwingungen selbst beim absoluten Nullpunkt der Temperatur eine Nullpunktsenergie $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ haben. Die zu E_0 gehörige stationäre Wellenfunktion $\psi_0(x)$ ergibt sich aus der Schrödingergleichung als Gaussfunktion mit Varianz $\sigma^2 = h/(4\pi^2 m\nu)$. Dies bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen mit der Masse m zu finden, gaussförmig um $x = 0$ verteilt ist; die Ortsmessung ist also unscharf, das Teilchen scheint etwas verschmiert zu sein, oder anders gesagt, es befindet sich an vielen verschiedenen Orten gleichzeitig. Die Varianz wird in der Quantentheorie als Ortsunschärfe $(\Delta x)^2$ interpretiert. Wie sieht dies mit dem Impuls aus, der auch nicht exakt null sein kann, wenn die Energie $E_0 = \frac{1}{2} h\nu$ beträgt? Die kinetische Energie $p^2/2m$ ist also etwa $\frac{1}{2} h\nu$, woraus eine Abweichung $(\Delta p)^2$ von null von etwa $m h\nu$ folgt. Zusammengenommen ergibt sich $\Delta p \cdot \Delta x \approx h/2\pi$. Man kann also nicht gleichzeitig Impuls und Ort eines Teilchens genau messen. Misst man den Ort sehr genau (Δx klein), wird die Messung des Impulses ungenauer! Physiker versuchten mit allen erdenklichen Tricks, diese Heisenbergsche Unschärferelation zu umgehen, bisher 90 Jahre ohne Erfolg!

Interessant ist der Verlauf der Wahrscheinlichkeitsdichte (Quadrat des Betrages der Wellenfunktion). In der Abb. 9 ist die Wahrscheinlichkeitsdichte (in beliebigen Einheiten) für ein Proton mit Eigenfrequenz $\nu = 10^{12}$ Hz für die Energiequantenzahlen $n = 0$ und $n = 2$ als Funktion des Ortes x in Nanometern (nm) grafisch dargestellt. Die gewählte Oszillations-Eigenfrequenz entspricht etwa derjenigen eines Wasserstoffmoleküls H_2 bei einer Temperatur von 20–40 °Kelvin. Die untere Gausskurve ist die soeben erklärte Nullpunkts-Wahrscheinlichkeitsverteilung mit dem Nullniveau der Wahrscheinlichkeitsdichte bei der Energiestufe $n = 0$. Die obere Kurve mit drei Maxima hat ihr Nullniveau bei der Energiestufe $n = 2$. Die gestrichelte Kurve ist die Amplitude eines entsprechenden klassischen Oszillators mit gleicher Masse und gleicher Eigenfrequenz. Ein klassischer Oszillator kann jede Energie E annehmen, deshalb gibt die gestrichelte Parabel für alle Werte E eine Amplitude, auch zwischen den Energiestufen E_n . Für die Nullpunktsenergie E_0 ergibt ein klassischer Oszillator eine Amplitude von 0.1 nm (Schnittpunkt der gestrichelten Kurve mit Energiestufe $n = 0$). Der Zustand mit Amplitude null und Ort $x = 0$ würde der Unschärferelation widersprechen und existiert deshalb weder in der Quantentheorie noch in Wirklichkeit. Das diesem nicht möglichen Zustand entsprechende klassische Energieniveau liegt bei einer halben Energiestufe unterhalb von null (Scheitelpunkt der gestrichelten Parabel).

Betrachten wir nun die Wahrscheinlichkeitsdichte für den mit zwei Energiequanten angeregten Oszillator. Zuerst fällt auf, dass das betrachtete Proton sich offenbar nie bei ± 0.070 nm aufhält, sehr häufig aber darunter und darüber. Zerbrechen Sie sich nicht den Kopf, wie das Teilchen von 0 nach 0.16 nm kommt, ohne den Punkt 0.07 zu passieren! Es handelt sich eben um ein Wellenteilchen und eine stehende Welle (wir betrachten hier stationäre Zustände) kann Knoten haben, bei denen keine Bewegung stattfindet. Ein Proton bewegt sich auf eine Art, die mit unseren alltäglichen Erfahrungen nicht in Einklang zu bringen ist.

Noch etwas ist sehr eigenartig: Die Amplitude des klassischen Oszillators bei der Energie E_2 beträgt 0.225 nm (Schnittpunkt der gestrichelten Kurve mit der Energiestufe $n=2$). Erstaunlich, dass der Quantenoszillator auch Ausschläge über 0.300 nm zeigt! Bei dieser Auslenkung müsste das Proton doppelt so viel Energie haben (die gestrichelte Kurve liegt bei der Energiestufe $n=4$). Man nennt diesen fundamental wichtigen Effekt *Tunneleffekt* und will damit ausdrücken, dass das Teilchen scheinbar in einen Potenzialberg hineintunneln kann. Ist ein Potenzialberg genügend schmal, kann ein Teilchen sogar ganz durchtunneln und so Orte erreichen, die nach der klassischen Theorie nicht möglich sein sollten. Denken Sie beispielsweise an eine Münze in einer Kasse, die mit einer Wahrscheinlichkeit grösser null auch ausserhalb der Kasse gefunden werden kann. Dies ist kein Widerspruch zur Quantentheorie,

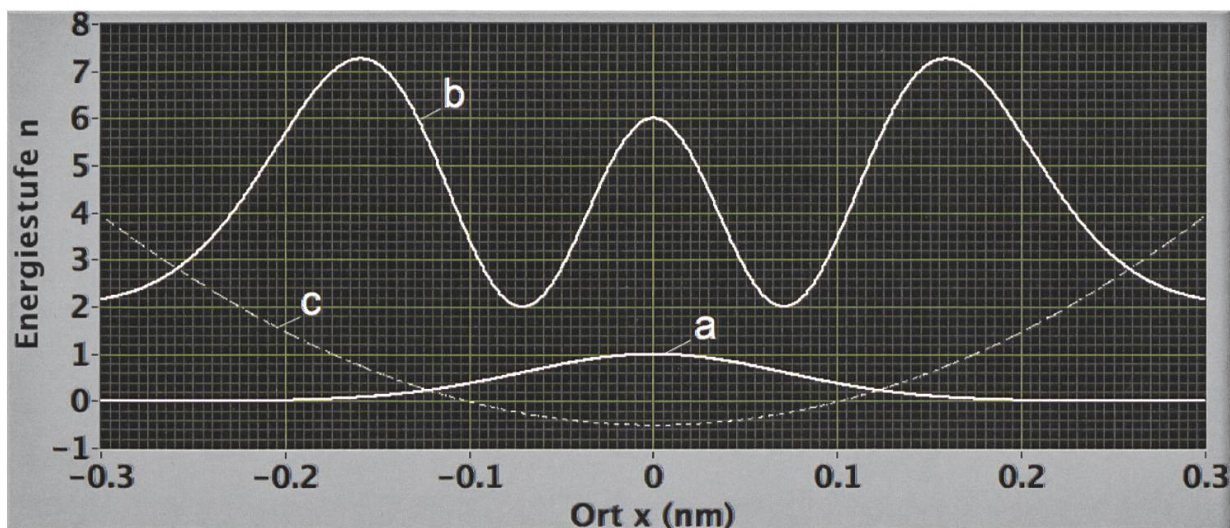


Abb. 9: Wahrscheinlichkeitsdichten in beliebigen Einheiten für den Ort eines stationär oszillierenden Protons mit Eigenfrequenz $\nu = 10^{12}$ Hz für die Quantenzahlen $n = 0$ (a) und $n = 2$ (b). Für eine genauere Erklärung sei auf den Text verwiesen. Die gestrichelte Kurve (c) gibt die Amplitude eines entsprechenden klassischen Oszillators. Beachte die maximalen Wahrscheinlichkeitsdichten (b) bei ± 0.160 nm etwas vor den klassischen Umkehrpunkten bei ± 0.225 nm. Das Proton tunnelt mit nicht zu vernachlässigender Wahrscheinlichkeit bis etwa ± 0.3 nm in den Potenzialberg hinein. Interessant ist auch, dass das Proton bei ± 0.070 nm nie zu finden ist, links und rechts davon jedoch häufig. Für eine analoge Darstellung mit acht Energieniveaus sei verwiesen auf [https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_\(Quantenmechanik\)](https://de.wikipedia.org/wiki/Harmonischer_Oszillator_(Quantenmechanik)). (Berechnungen des Autors mit den Formeln von SCHRÖDINGER, 1926).

denn bei grösseren Massen ab etwa Nanogramms wird die Quantenzahl n riesig und es treten sehr viele sehr nahe beieinanderliegende Wahrscheinlichkeitsmaxima und -minima auf. Eine geglättete Kurve konvergiert dann gegen die klassische Wahrscheinlichkeitsdichte, die im Falle eines Oszillators Maxima bei den klassischen Umkehrpunkten hat; der Tunneleffekt verschwindet.

Der Tunneleffekt spielt in der modernen Physik eine wichtige Rolle. So können beispielsweise der alpha-Zerfall (radioaktiver Zerfall durch Emission eines Heliumkernes) oder die Fusionsreaktionen in der Sonne nicht ohne Tunneleffekt verstanden werden. Auch in der modernen Technik wird der Tunneleffekt mit Erfolg angewendet beim Rastertunnelmikroskop oder in der Elektronik bei der Tunnel diode und weiteren elektronischen Bauteilen. Selbst bei einem Lichtschalter hilft der Tunneleffekt, die nicht leitende Oxidschicht auf den Kontakten zu überwinden!

5.3 Das Wasserstoffatom

Auch die Schrödingergleichung für das Wasserstoffatom führt auf eine seit langem bekannte Differenzialgleichung. Das einzusetzende Potenzial ist das Coulomb-Potenzial für die Anziehung von Proton und Elektron, wobei zu beachten ist, dass dieses System nicht eindimensional behandelt werden kann. Die Schrödingergleichung muss dreidimensional formuliert werden, was mathematisch kein Problem darstellt, aber die Rechnung komplizierter macht. Die gesamte Mathematik für dieses Problem war ebenfalls bereits im 19. Jahrhundert bekannt, weshalb Schrödinger schnell vorkam (für eine vollständige Ableitung sei auf SCHRÖDINGER, 1926 oder FEYNMAN, 1965 verwiesen).

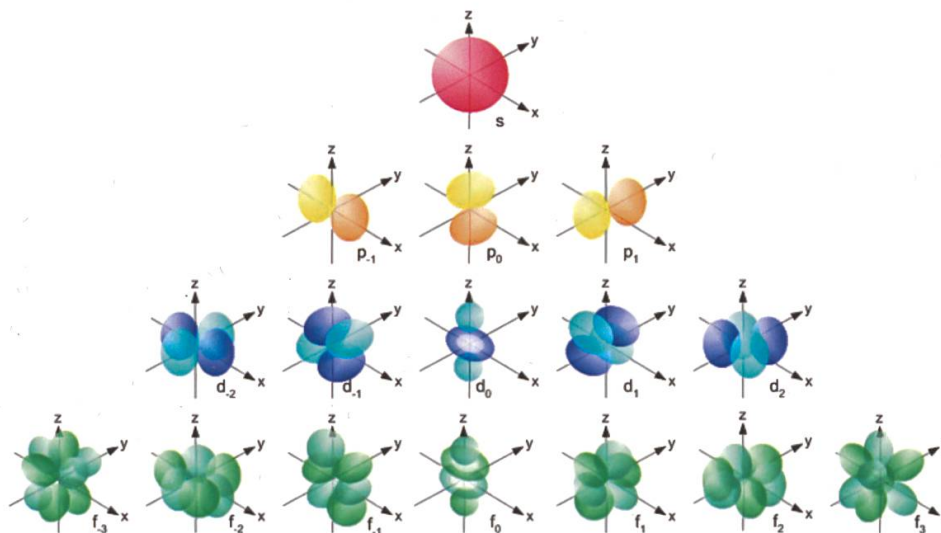


Abb. 10: s-, p-, d-, f-Orbitale des Wasserstoff-Atoms. Es sind nur die Winkelfunktionen $Y_{k,m}(\theta,\phi)$ angegeben, die Radialfunktionen $f(r)$ sind weggelassen. Alle Orbitale mit $m = 0$ (mittlere Kolonne) sind rotationssymmetrisch um die z-Achse. Die p-Orbitale (zweite gelbe Zeile) sind rotationssymmetrisch um die x-, z- und y-Achse für $m = -1, 0, 1$. Sie sind orthogonal zueinander angeordnet (Bild: http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Quantum_Mechanics/09._The_Hydrogen_Atom/Atomic_Theory/Electrons_in_Atoms/Electronic_Orbitals, Stand am 20. Mai 2015).

Zusammengefasst ergibt sich: Die resultierenden Energiestufen E_n sind genau die Bohrschen Energieniveaus; n wird deshalb Hauptquantenzahl genannt. Daneben entstanden zwei weitere Quantenzahlen: die Drehimpulsquantenzahl k und die magnetische Quantenzahl m charakterisieren verschiedene Zustände zum gleichen Energieniveau E_n . Die zu den Zuständen (n, k, m) gehörenden stationären Wellenfunktionen $\psi_{n,k,m}$ sind Produkte reeller Funktionen $f_{n,k}(r)$, die nur vom Radius r abhängen und Kugelflächenfunktionen $Y_{k,m}(\theta, \phi)$, die nur von den Winkeln abhängen (θ entspricht in sphärischen Koordinaten der geografischen Breite und ϕ der Länge). Die Radialfunktionen $f_{n,k}(r)$ haben alle ein Maximum bei $r = 0$, fallen für $r > 0$ wellenförmig exponentiell ab und haben $n - 1$ Nullstellen. Die Betragsquadrate der wichtigsten Kugelflächenfunktionen sind in Abb. 10 dargestellt. Chemiker nennen diese Wahrscheinlichkeitsdichten *Orbitale* und bezeichnen die zu den tiefsten Drehimpulsquantenzahlen $k = 0, 1, 2, 3$ gehörigen Orbitale als s-, p-, d-, f-Orbitale (vgl. Abb. 10).

5.4. Das Periodische System der Elemente

Die Schrödingergleichung gehört zu den grössten Triumphen der Physik, weil sie die Eigenschaften der Elemente und die Struktur des Periodensystems erklären kann. Allerdings wird die Differenzialgleichung für mehr als ein Elektron so kompliziert, dass sie nicht mehr exakt analytisch gelöst werden kann, wie dies beim Wasserstoffatom der Fall ist. Der Grund dafür ist die gegenseitige Abstossung mehrerer Elektronen, die unhandliche Zusatzterme im Potenzial bewirkt. Durch numerische Näherungsverfahren können jedoch heute alle Elemente sehr genau berechnet werden. Ich möchte im Folgenden zeigen, dass viele Eigenschaften der Elemente und des Periodensystems bereits aus der Berechnung des Wasserstoffatoms qualitativ verstanden werden können. Damit wird klar, dass die Chemie wirklich auf die Physik der Elektronenhülle zurückgeführt werden kann.

a) Struktur des Periodensystems

In der Chemie spricht man von Schalen, die mehrere Elektronen aufnehmen können, bis die Schale aufgefüllt ist. Um zu verstehen, wie viele Elektronen eine Schale bevölkern können, muss ein von Wolfgang Pauli 1925 aufgestelltes Grundprinzip der Quantentheorie herangezogen werden. Es besagt, dass in einem Atom nicht zwei Elektronen in allen Quantenzahlen übereinstimmen können. Zusätzlich muss die *Spin-Quantenzahl* s berücksichtigt werden, die nicht aus der Schrödingergleichung, sondern aus der oben erwähnten relativistisch korrekten Diracgleichung folgt. Sie hat für Elektronen, Protonen und Neutronen (sog. Fermionen) die Werte $\pm 1/2$. Gemäss dem *Pauliprinzip* können sich also höchstens 2 Elektronen in der Schale $n=1$ befinden mit den Quantenzahlen $(n,k,m,s) = (1,0,0,+1/2)$ und $(1,0,0,-1/2)$. Die Chemiker nennen Elektronen mit $k = 0$ auch s-Elektronen, da ihre Wahrscheinlichkeits-Dichten kugelsymmetrisch («sphärisch») sind. Elektronen mit $k = 1$ werden p-Elektronen genannt, weil die Orbitale «polar» sind, d. h. in die drei Achsenrichtungen x , y und z zeigen können (vgl. Abb. 10). Ursprünglich kamen diese Bezeichnungen allerdings aus der Spektroskopie, wo die entsprechenden

Linien als «scharf», «prinzipal» (Hauptlinien), «diffus» und «fundamental» bezeichnet wurden. Nachher folgte man einfach dem Alphabet: s, p, d, f, g, h ...

Für die ersten drei Hauptschalen mit $n = 1, 2, 3$ sind folgende Nebenquantenzahlen k, m und s möglich:

Schale $n = 1$:	$k = 0$	$m = 0$	$s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 1s-Zustände
Schale $n = 2$:	$k = 0$	$m = 0$	$s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 2s-Zustände
	$k = 1$	$m = -1, 0, 1$	$s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6 2p-Zustände
Schale $n = 3$:	$k = 0$	$m = 0$	$s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2 3s-Zustände
	$k = 1$	$m = -1, 0, 1$	$s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	6 3p-Zustände
	$k = 2$	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	$s = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	10 3d-Zustände

Wir versuchen nun, einen qualitativen Zusammenhang zwischen den Ionisierungsenergien IE (vgl. Abb. 11), der Struktur des Periodensystems und den Quantenzahlen herzustellen. Der Wert von 13.6 eV für *Wasserstoff* (Ordnungszahl OZ = 1) kann, wie gezeigt, analytisch berechnet werden. Nun denken wir uns ein zusätzliches Proton im Kern, das das Elektron zusätzlich anzieht und die IE wesentlich erhöht (die zwei Neutronen von Helium spielen für die vorliegende Betrachtung keine Rolle, sie sind jedoch wichtig um zu verstehen, weshalb die Atomkerne stabil sind; dafür ist die Theorie der Kernkräfte heranzuziehen). Trotz der Abstossung zwischen zwei Elektronen kann gemäss dem Pauliprinzip ein zweites Elektron in die 1s-Schale aufgenommen werden; die IE für das zweite Elektron wird sogar fast das Doppelte der IE von Wasserstoff, weil beide Elektronen sich mit $n = 1$ sehr nahe beim Kern aufhalten und der Kern jetzt die doppelte positive Ladung trägt. Es ist also aufwendig, dem *Helium* ein Elektron zu entziehen, jedoch unmöglich, ihm eines zu geben, weil eine neue Hauptschale angebrochen werden müsste. He^+ ist schwer zu erreichen und He^- ist instabil: Die Elektronenkonfiguration von Helium kann kaum verändert werden, Helium geht kaum Bindungen ein (ist also reaktionsträge), Helium ist ein Edelgas!

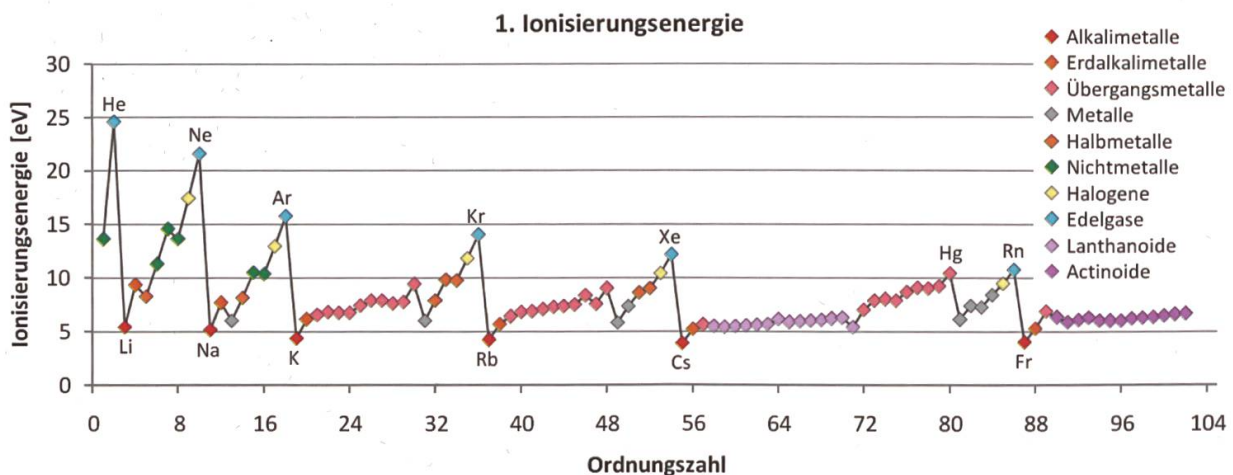


Abb. 11: Ionisierungsenergie der Elemente (Bild: Wikipedia, creative commons licence, Autor: Sponk, Stand am 20. Mai 2015).

Ein drittes Proton im Kern ergibt *Lithium* mit $OZ = 3$. Ein drittes Elektron kann zufolge des Pauliprinzips nicht mehr in die $1s$ -Schale gelangen; es muss sich mit der nächsthöheren Hauptschale $n = 2$ begnügen, deren Energie wesentlich über $E_{n=1}$ liegt. Die IE von nur rund 5 eV kann gut aufgebracht werden; es ist also leicht, dem Lithium ein Elektron wegzunehmen und das Ion Li^+ herzustellen. Ein zusätzliches Elektron kann jedoch erst gebunden werden, wenn auch der Kern ein zusätzliches Proton bekommt: *Beryllium* mit $OZ = 4$. Wieder wird die IE höher, wenn das neue Elektron in derselben s -Schale Platz findet.

Nun geschieht aber etwas Sonderbares: Ein zusätzliches Proton für Bor bewirkt keine Erhöhung der IE! Warum? Die Abstossung der Elektronen untereinander bewirkt, dass die p -, d -, f -...Zustände nicht mehr wie beim Wasserstoffatom zum selben Energieniveau gehören, sondern zu immer höheren: $E_{n,f} > E_{n,d} > E_{n,p} > E_{n,s}$. Beim Übergang von Beryllium nach Bor wird die neue, höher liegende, p -Teilschale angebrochen und dies bewirkt eine Reduktion der IE, ähnlich wie (aber wesentlich weniger als) beim Übergang von Helium zu Lithium. Die nächsten zwei Elemente *Kohlenstoff* ($OZ = 6$) und *Stickstoff* ($OZ = 7$) besitzen 2 und 3 Elektronen in der p -Schale. Die Gruppe B, C, N besetzt 1, 2, 3 der möglichen 3 Quantenzahlen m . Abb. 10 zeigt, dass die entsprechenden 3 Orbitale senkrecht aufeinander stehen; die 3 Elektronen sind also optimal weit voneinander entfernt, deren Abstossung ist minimal und die IE steigt von Bor nach Stickstoff stufenweise an. Die IE wird sogar genügend hoch, dass auch ein Zusatzelektron noch ein stabiles negatives Ion ergibt (besonders Stickstoff kann gut ein Elektron aufnehmen), aber auch die Abgabe eines Elektrons ist gut möglich. Zusammenfassend kann aus der Quantentheorie gefolgert werden, dass Kohlenstoff und Stickstoff an vielen Reaktionen teilnehmen können!

Warum sinkt beim Übergang zu *Sauerstoff* ($OZ = 8$) die IE wieder etwas ab, ähnlich wie bei der Besetzung einer neuen Teilschale? Da alle drei m -Quantenzahlen besetzt sind, muss das nächste Elektron (mit entgegengesetztem Spin) notwendigerweise in die Nähe eines anderen Elektrons. Dies hat eine starke Abstossung und Erniedrigung der IE zur Folge. Die Zunahme der IE beim Übergang zu *Fluor und Neon* ist wieder verständlich. F kann vor allem gut ein weiteres Elektron aufnehmen, ist also ein starkes Oxidationsmittel. Neon ist schliesslich ein reaktionsträges Edelgas wie Helium.

Mit *Natrium* wird die neue Hauptschale $n = 3$ angebrochen. Die IE-Sequenz von Natrium zu Argon verläuft genau wie vorher. Die Frage ist jedoch, weshalb *Argon* ein Edelgas ist und in der Folge nicht einfach die $3d$ -Teilschale aufgefüllt wird? Auf Grund der oben erwähnten Verschiebung der p - und d -Niveaus ist das $4s$ -Niveau stabiler als das $3d$ -Niveau, weshalb mit *Kalium* eine neue Hauptschale begonnen wird: Der $4s$ -Zustand wird besetzt und nicht der $3d$ -Zustand. s -Elektronen sind wegen der kugelförmigen Orbitale nahe beim Kern, also mittendrin in allen anderen Elektronen, weshalb die Abstossung besonders gross ist: Immer wenn ein neuer s -Zustand besetzt wird, fällt die IE sprunghaft ab und im Periodensystem beginnt eine neue Zeile!

Nun folgt von *Kalium bis Zink* (OZ = 30) eine Serie von 12 Elementen mit nur langsam ansteigender IE. Nach der 4s-Schale wird die nur wenig höhere 3d-Teilschale (10 Plätze für $m = -2 \dots 2$) aufgefüllt: Die Übergangsmetalle nehmen Platz. Der deutliche Abfall der IE von *Zink zu Gallium* widerspiegelt die Inbetriebnahme der neuen 4p-Teilschale mit 6 Plätzen. Die Sequenz von *Gallium zu Krypton* ist analog wie diejenige von Aluminium bis Argon.

Ganz ähnlich ist auch die nächste 18er-Sequenz von *Rubidium zu Xenon*, in der die 5s-, 4d- und 5p-Teilschalen aufgefüllt werden. Je grösser die OZ, desto komplexer wird das Zusammenspiel von Anziehung (proportional zur OZ dividiert durch das Abstandsquadrat) und Elektronenabstossung, und gleichzeitig wird das Band der möglichen IE immer schmaler mit wachsender Hauptquantenzahl n . Dadurch wird die Reihenfolge, mit der die Teilschalen aufgefüllt werden, immer unregelmässiger. Es folgt eine längere Sequenz von *Cäsium bis Radon*, die 32 Elemente umfasst. Nach der 6s-Teilschale wird im Wesentlichen die 4f-Teilschale aufgefüllt bis *Ytterbium* (OZ=70), was für 2+14 Elemente Platz bietet, deren IE sich fast nicht voneinander unterscheiden. Der folgende kleine Abfall der IE zu *Lutetium* (OZ=71) ist die Besetzung der 5d-Teilschale, die 10 Elemente bis *Quecksilber* umfasst. Es folgt die Besetzung der 6p-Teilschale bis *Radon* mit 6 Elementen.

Der weitere Verlauf ist nach der Besetzung der 7s-Zustände durch Francium und Radium sehr unregelmässig.

b) Die chemische Bindung

Die Schrödingergleichung beschreibt nicht nur den Aufbau der Elemente, sondern auch die Bildung chemischer Bindungen. Ich möchte den Vorgang am einfachsten denkbaren Molekül illustrieren (FEYNMAN, 1965; GASSMANN, 2014b): Am Beispiel von H_2^+ , also an der Verbindung zweier Protonen mit nur einem Elektron. Auch wenn wir die Protonen als ruhend betrachten, wird die Schrödingergleichung wesentlich komplizierter als beim H-Atom, weil das elektrische Potenzial nicht mehr zentralsymmetrisch ist. Wir werden deshalb eine stark vereinfachte Schrödingergleichung konstruieren, indem wir das System auf zwei mögliche Zustände Ψ_1 und Ψ_2 reduzieren, wie dies in Abb. 12 dargestellt ist. Es ist klar, dass wir nach diesen starken Vereinfachungen kein quantitativ korrektes Resultat erwarten dürfen; dennoch zeigt das Näherungsverfahren die wichtigsten Aspekte einer vollständigen Rechnung!

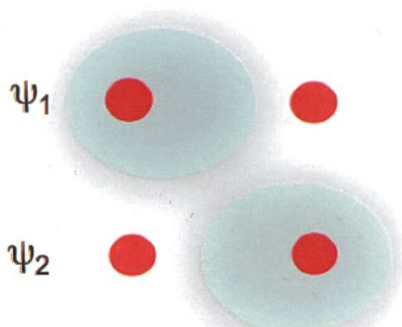


Abb. 12: Im Zustand Ψ_1 befindet sich das Elektron in der Nähe des linken Protons, im Zustand Ψ_2 in der Nähe des rechten Protons.

Die vollständige und korrekte Schrödingergleichung lautet:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V \right\} \Psi \equiv H\Psi$$

In der Quantentheorie stellt man die rechte Seite der Schrödingergleichung vielfach durch das Symbol H dar. H ist der sogenannte Energieoperator des Systems und wird als *Hamiltonoperator* bezeichnet. Ψ ist in unserer jetzigen Näherung keine Funktion des Raumes (x, y, z) und der Zeit (t) mehr, sondern reduziert sich auf zwei zeitabhängige *Wahrscheinlichkeitsamplituden* c_1 und c_2 . Die Wellenfunktion Ψ ist eine komplexe Funktion und analog sind auch in unserer Näherung c_1 und c_2 komplexe Zahlen. $\Psi \Psi^*$ ist die *Wahrscheinlichkeitsdichte*, das Elektron (bei x, y, z, t) zu finden und analog ist $c_k c_k^*$ die *Wahrscheinlichkeit*, das System im Zustand 1 oder 2 zu finden ($k = 1, 2$). Da diese Wahrscheinlichkeit sich mit der Zeit ändern kann, sind $c_k(t)$ Funktionen der Zeit t . Der Hamiltonoperator H kann nun kein Differenzialoperator mehr sein, er soll aber immer noch linear sein und auf die c_k wirken. H muss also eine Matrix sein, die die c_k folgendermassen verändert:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} c_1 \\ \frac{\partial}{\partial t} c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11}c_1 + h_{12}c_2 \\ h_{21}c_1 + h_{22}c_2 \end{pmatrix}$$

Die Symmetrie der beiden Zustände hat zur Folge, dass $h_{11} = h_{22}$ und $h_{12} = h_{21}$ sein müssen. Da h_{ik} die Dimension einer Energie haben und reell sind, vereinfacht sich die Schrödingergleichung in unserer Näherung zu:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} c_1 \\ \frac{\partial}{\partial t} c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & -A \\ -A & E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Ec_1 - Ac_2 \\ Ec_2 - Ac_1 \end{pmatrix}$$

Das Minuszeichen vor A wird sich später als praktisch erweisen, hat aber sonst keine Bedeutung. Ein bequemer Weg zur Lösung dieses Gleichungssystems ist die Berechnung der Summe und der Differenz der beiden Gleichungen ($c_+ = c_1 + c_2$ und $c_- = c_1 - c_2$). Dadurch entstehen zwei neue Gleichungen für c_+ und c_- , die sich separat integrieren lassen. Im Folgenden wird eine äusserst praktische Abkürzung verwendet: $\cos(x) + i \sin(x)$ wird dargestellt als e^{ix} . Man kann mathematisch beweisen, dass alle Regeln der gewöhnlichen Exponentialfunktion e^x inklusive alle Ableitungsregeln auch für e^{ix} gelten. Insbesondere ist die Ableitung von e^{ix} nach x einfach ie^{ix} (i ist nach der Kettenregel die innere Ableitung). Damit erhält man:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_+ = (E - A)c_+ \quad \rightarrow \quad c_+ = ae^{-i\frac{E-A}{\hbar}t}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_- = (E + A)c_- \quad \rightarrow \quad c_- = be^{-i\frac{E+A}{\hbar}t}$$

a und b sind zeitunabhängige Integrationskonstanten, die geeignet gewählt werden können. c_+ und c_- sind also *stationäre* Lösungen der vereinfachten Schrödingergleichung, denn die Wahrscheinlichkeiten $c_+c_+^* = a^2$ und $c_-c_-^* = b^2$ sind konstant, also zeitunabhängig. Für $a = 1$ und $b = 0$ ist das System im Überlagerungszustand $c_+ = c_1 + c_2$ mit Wahrscheinlichkeit $a^2 = 1$ und der Energie $(E - A)$. Analog hat der Differenz-Zustand für $a = 0$ und $b = 1$ die Energie $(E + A)$. Die vereinfachte Schrödingergleichung für die stationären Zustände c_+ und c_- lautet:

$$i\hbar \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial t} c_+ \\ \frac{\partial}{\partial t} c_- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E - A & 0 \\ 0 & E + A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_+ \\ c_- \end{pmatrix}$$

Wie man sofort erkennt, enthält die Hamiltonmatrix nur noch Diagonalelemente. Die Lösung der Schrödingergleichung zur Auffindung der stationären Zustände besteht also darin, die Hamiltonmatrix mit Hilfe einer geeigneten Koordinatentransformation zu *diagonalisieren*. Dies gilt ganz allgemein, also nicht nur für unser Näherungsverfahren! Abb. 13 fasst die Resultate zusammen.

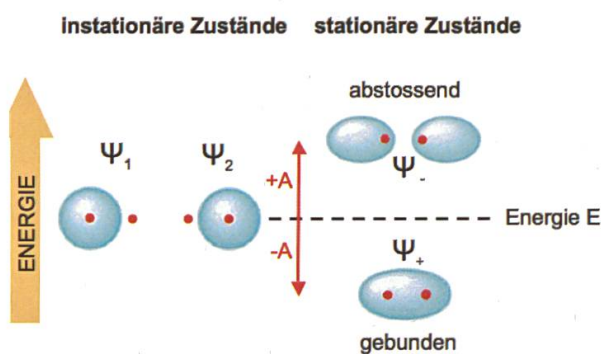


Abb. 13: Durch Addition und Subtraktion (Überlagerung, Mischung) der instationären Zustände Ψ_1 und Ψ_2 erhalten wir den stationären gebundenen Zustand Ψ_+ und den stationären angeregten, abstossenden Zustand Ψ_- . Durch Absorption eines Lichtquants $h\nu = 2A$ kann eine bestehende Bindung aufgelöst werden (Bild: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/mo.html>, Stand am 20. Mai 2015 – verändert).

Man kann nun die gefundenen stationären Zustände wiederum überlagern, um als Anfangszustand zur Zeit $t = 0$ den nichtstationären Zustand Ψ_1 zu erhalten. Dies gelingt mit der Wahl der Integrationskonstanten $a = b = 1/2$:

$$c_1(t) = c_+ + c_- = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \left\{ \frac{e^{i\Omega t} + e^{-i\Omega t}}{2} \right\} = e^{-i\omega t} \cos(\Omega t)$$

$$c_2(t) = c_+ - c_- = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \left\{ \frac{e^{i\Omega t} - e^{-i\Omega t}}{2} \right\} = e^{-i\omega t} \sin(\Omega t)$$

$$\omega \equiv \frac{E}{\hbar}, \quad \Omega \equiv \frac{A}{\hbar}$$

Für $t = 0$ ist wie gewünscht $c_1 = 1$ und $c_2 = 0$, d.h. das System ist im Zustand Ψ_1 . Die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit t im Zustand Ψ_1 anzutreffen ist $c_1(t) \cdot c_1^*(t) = \cos^2(\Omega t)$ und für Ψ_2 erhält man analog $\sin^2(\Omega t)$. Das System pendelt also mit der Kreisfrequenz $\Omega = 2\pi A/h$ zwischen den anfänglich definierten Zuständen hin und her. Nun erkennt man auch die Bedeutung von A als *Austauschenergie* oder A/h als Austauschfrequenz, wenn man sich vorstellt, dass das Elektron zwischen den beiden Protonen ausgetauscht wird.

c) Die Oktettregel

Die Schrödingergleichung erklärt auch, weshalb die praktische Oktettregel für Moleküle bestehend aus Elementen bis zur OZ = 20 (Kalzium) so gut funktioniert (Beispiele für die Oktettregel folgen). In all diesen Elementen sind nur s- und p-Elektronen vorhanden. s-Orbitale sind kugelförmig und bieten Platz für 2 Elektronen und die p-Orbitale sind 3 senkrecht aufeinanderstehende Keulen (vgl. Abb. 10) mit Platz für je 2 Elektronen. Wir haben im Abschnitt b) gesehen, wie ein Elektron eine chemische Bindung erzeugen kann, indem es sich in einem Orbital bewegt, das zwei Elemente umfasst. Gemäss dem Pauliprinzip können in diesem Orbital zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin Platz nehmen, wodurch die Bindung verstärkt wird. Der Normalfall eines stabilen Moleküls besteht also darin, dass alle möglichen äusseren nicht vollständig besetzten Orbitale eines Elementes ihre Elektronen mit allen möglichen äusseren nicht vollständig besetzten Orbitalen eines anderen Elementes verschmelzen. Im Falle von *Wasserstoff und Sauerstoff* bestehen u. a. folgende Möglichkeiten:

- 1) Zwei H-Atome besetzen ihre 1s-Schalen mit beiden Elektronen, also $H \bullet \bullet H$, was geschrieben wird als $H-H$ oder H_2
- 2) Zwei O-Atome haben je ein doppelt besetztes 1s- und 2s-Orbital, ein doppelt besetztes 2p-Orbital (z. B. das $2p_x$ -Orbital) und zwei nur einfach besetzte $2p$ -Orbitale (z. B. $2p_y$ und $2p_z$). Es können sich also zwei Atome so verbinden, dass die zwei einfach besetzten 2p-Orbitale überlappen, was einer Doppelbindung entspricht, genau wie dies die Oktettregel verlangt: $O=O$ oder O_2 . Der Name Oktettregel rührt daher, dass nun beide Atome je acht Elektronen in ihrer äussersten Schale besitzen.
- 3) Die zwei einfach besetzten 2p-Orbitale von O können auch mit den 1s-Orbitalen von zwei H-Atomen überlappen, was in Übereinstimmung mit der Oktettregel H_2O ergibt. Bei der Oktettregel wird stillschweigend angenommen, dass bei H und He nicht acht, sondern nur zwei Elektronen vorhanden sein müssen.
- 4) Das OH-Radikal (*Hydroxyl-Radikal*, nicht das OH -Ion!) entspricht nicht der Oktettregel, ist mit den Orbitalen aber gut verständlich. Es wird vielfach als $HO \bullet$ geschrieben, um anzudeuten, dass ein 2p-Orbital nur einfach besetzt ist, also eine Bindung eingehen kann. Deshalb ist das Hydroxyl-Radikal äusserst aggressiv und hat je nach Umgebung eine meist sehr kurze Lebensdauer. Es spielt beispielsweise bei Verbrennungsvorgängen oder bei der Ozonbildung eine zentrale Rolle. Ein Beispiel für ein Radikal, das wesentlich stabiler ist, wird durch $\bullet N=O$ (Stickstoffmonoxid) gegeben.

Interessant ist C_2 , das nach der Oktettregel mit einer Vierfachbindung existieren sollte. Es müssten dafür vier Valenzen vorhanden sein, was in einem angeregten Zustand möglich ist: Ein $2s$ -Elektron kann dasjenige $2p$ -Orbital besetzen, das im Grundzustand unbesetzt ist. So hat das angeregte Kohlenstoffatom eine $2s$ -Valenz und drei $2p$ -Valenzen. Die drei $2p$ -Orbitale können bequem überlappen. Zuzufolge ihrer Orthogonalität werden aber die beiden Atome auf Distanz gehalten und die kugelförmigen $2s$ -Orbitale sind zu weit voneinander entfernt, um eine Bindung zu erzeugen: Es gibt also kein Molekül C_2 . Die Oktettregel sagt jedoch $H-C\equiv N$ (Blau-säure) korrekt voraus. Es liegt eine Überlappung von drei $2p$ -Orbitalen zwischen Kohlenstoff und Stickstoff und zusätzlich eine Überlappung der $1s$ - und $2s$ -Orbitale zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff vor. Letzteres funktioniert gut, da das kleine Wasserstoffatom genügend nahe ans $2s$ -Orbital des Kohlenstoffs gelangen kann.

d) Die Struktur von Molekülen

Es soll an einfachen Beispielen gezeigt werden, wie die Form der Orbitale (vgl. Abb. 10) den geometrischen Aufbau von Molekülen beeinflusst. H_2O wird gebildet durch eine Überlappung von zwei der drei $2p$ -Orbitale von Sauerstoff mit je einem $1s$ -Orbital von Wasserstoff. Da die zwei p -Orbitale senkrecht aufeinanderstehen, müsste der Winkel $H-O-H$ 90° betragen. Da sich jedoch die beiden relativ nahe kommenden Protonen abstossen, wird der Winkel etwas aufgedrückt und beträgt tatsächlich 105° . Bei H_2S sind die Protonen auf Grund des grösseren S -Atoms ($3p$ -Orbitale) weiter voneinander entfernt: Der Winkel beträgt 93° . Für H_2Se ($4p$ -Orbitale) wird der Winkel schliesslich sehr genau 90° ! Ein anderes Beispiel ist NH_3 (Ammoniak). Die 3 Wasserstoffatome bilden angenähert rechte Winkel, das Molekül ist also nicht flach, sondern hat die Form einer dreiseitigen Pyramide. Denkt man sich die drei Wasserstoffatome an den Ecken des Grunddreiecks, bildet Stickstoff die Spitze der Pyramide, die oberhalb oder unterhalb der Grundfläche sein kann. Quantenmechanisch betrachtet sind dies zwei Zustände und die stationären Zustände des Moleküls sind Überlagerungen dieser beiden Zustände. Wir haben ein Zweizustand-System wie im Abschnitt b), das analog behandelt werden kann. Damit ist es möglich, den Ammoniak-Maser zu verstehen, der sehr ähnlich wie ein optischer Laser funktioniert (GASSMANN, 2015b).

Epilog

Im heutigen Physikunterricht an Schweizer Kantonsschulen und Gymnasien werden die in diesem Artikel berührten Themen nicht oder höchstens in freiwilligen Ergänzungs- oder Vertiefungskursen teilweise behandelt. Sicher würde der Physikunterricht an Bedeutung und Beliebtheit gewinnen, wenn diese grundlegenden Errungenschaften des 20. Jahrhunderts thematisiert würden (GASSMANN, 2014b und 2015a). Zum Glück gibt es viele gute Artikel im Internet, die Schülerinnen und Lehrern zeitgemässe Informationen liefern können, bis Lehrpläne und Unterrichtsmittel auch das vergangene Jahrhundert abdecken werden.

Anhang: Verwendete Eigenschaften komplexer Zahlen

Betrachten Sie die imaginäre Einheit i als normales algebraisches Symbol, jedoch mit der Eigenschaft, dass $i^2 = -1$ ist. In diesem Artikel wurde die Exponentialfunktion e^{ix} gebraucht. Mit der *Taylorentwicklung* sind folgende Zusammenhänge leicht einzusehen:

$$\begin{aligned} e^{ix} &= 1 + \frac{1}{1!}i^1x^1 + \frac{1}{2!}i^2x^2 + \frac{1}{3!}i^3x^3 + \frac{1}{4!}i^4x^4 + \dots + \frac{1}{k!}i^kx^k + \dots \\ &= 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 - \dots + i\left\{\frac{1}{1!}x^1 - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 - \dots\right\} \\ &= \cos(x) + i \cdot \sin(x) \end{aligned}$$

Das Quadrat des Betrages einer komplexen Zahl $z = (a + ib)$ ist $|z|^2 = z \cdot z^* = (a + ib)(a - ib) = a^2 + b^2$. $z^* = (a - ib)$ ist die zu $z = (a + ib)$ konjugiert komplexe Zahl. Angewendet auf e^{ix} gilt: $|e^{ix}|^2 = e^{ix} \cdot e^{-ix} = e^{ix-ix} = e^0 = 1$. Alle Zahlen e^{ix} befinden sich also auf dem in Abb. 14 dargestellten Einheitskreis. Dasselbe folgt aus der obigen Taylorentwicklung, da $\cos^2(x) + \sin^2(x) = 1$. Der Zusammenhang ist identisch mit der Definition der Winkelfunktionen $\cos(x)$ und $\sin(x)$ im Einheitskreis. x ist der Drehwinkel im Gegenuhrzeigersinn von der x -Achse her gemessen, wobei π einem Winkel von 180° entspricht. Es gilt also:

$$e^{i0} = 1, e^{i\frac{\pi}{2}} = i, e^{i\pi} = -1, e^{i\frac{3\pi}{2}} = -i$$

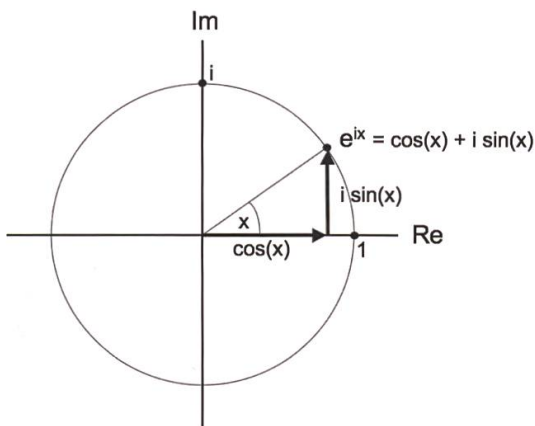


Abb. 14: Ebene der komplexen Zahlen mit reeller und imaginärer Achse.

Folgendes Beispiel zeigt, wie die komplexe Exponentialfunktion abgeleitet werden kann:

$$\frac{d}{dt} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \left\{ -i\frac{E}{\hbar} \right\} e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

Die Exponentialfunktion ist gleich ihrer Ableitung, man braucht nur gemäss Kettenregel mit der inneren Ableitung zu multiplizieren! Mit dieser Formulierung könnten die sieben Schritte zur Schrödingergleichung in Kap. 4 vereinfacht und verkürzt werden.

Literatur

- DE BROGLIE, L. (1923): Ondes et quanta. *Compt. Ren.* 177, 507–510
- EINSTEIN, A. (1905a): Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. d. Phys.* 17, 132–148
- EINSTEIN, A. (1905b): Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. d. Phys.* 17, 549–560
- EINSTEIN, A. (1905c): Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Ann. d. Phys.* 17, 891–921
- EINSTEIN, A. (1905d): Ist die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig? *Ann. d. Phys.* 17, 639–641
- FEYNMAN, R. P., LEIGHTON, R. B., SANDS, M. (1965): *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. III, Kap. 19
- GASSMANN, F. (2014a): Regenbogen – Brücke zwischen Physik und Poesie. *Naturforsch. Ges. in Zürich, Vierteljahrsschrift* 3, 16–17
- GASSMANN, F. (2014b): Was läuft schief in der Schule mit dem Naturwissenschafts-Unterricht? *Aargauische Naturforsch. Ges., Fokus* 2, 96–107
- GASSMANN, F. (2015a): Die seltsamen Eigenschaften des Lichts. *Naturforsch. Ges. in Zürich, Vierteljahrsschrift* 3, 12–14
- GASSMANN, F. (2015b): Vom Maser zum Laser – Licht als Werkzeug. *Naturforsch. Ges. in Zürich, Vierteljahrsschrift* 2, 12–13
- HEISS, P.: Ehemalige Physikseiten des Gymnasiums D-41 352 Korschenbroich. www.myquilt.de/al/index.php (Stand am 20. Mai 2015)
- MAXWELL, J. C. (1865): A dynamical theory of the electromagnetic field. *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London* 155, 459–512
- MICHELSON, A. A., MORLEY, E. W. (1887): On the relative motion of the earth and the luminiferous ether. *Am. J. of Science* 34, 333–345
- PLANCK, M. (1901): Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum. *Ann. d. Phys.* 4, 553–563
- SCHRÖDINGER, E. (1926): Quantisierung als Eigenwertproblem. *Ann. d. Physik* 79, 361–376

Adresse des Autors:

Dr. Fritz Gassmann
Limmatstrasse 6
5412 Vogelsang