Schrödingers Gleichungen

Harald Haakh

9. August 2006

Übersicht

1924	Lous de Broglies 'Theses'
	Einstein an Lorentz: Suche nach Interferenz
1925	Heisenberg erfindet die Matrizenmechanik
November 1925	Schrödinger hält ein Seminar über de Broglie
Januar 1926	Schrödinger findet die Klein-Gordon Gleichung
27.01.1926	Quantisierung als EWP - 1. Mitteilung
	Variationsprinzip, DGl, H-Atom
	2. und 3. Mitteilung
	HJ-Theorie, Analogie zum Eikonal, Reelle Grundgleichung, Rotator
	zeitunabhängige Störungstheorie
21.06.1926	4. Mitteilung
	Korrekte Zeitabhängigkeit, zeitabhängige Störungstheorie
	Dispersionstheorie, Kontinuitätsgleichung
September 1926	Schrödinger besucht Bohr in Kopenhagen

In relativ kurzer Zeit passierte also erstaunlich viel auf dem Gebiet der Atom- und Quantenphysik und an den Diskussionen waren viele Physiker wie Einstein, Pauli, Heisenberg, Sommerfeld, Dirac, de Broglie, und viele mehr beteiligt. Viele nette Details finden sich z.B. bei Straumann [4] Und Schrödinger, den Heisenberg einmal als ewig-gestrig charakterisierte, schrieb in seinen vier Mitteilungen zur *Quantisierung als Eigenwertproblem* stilistisch sehr hübsche Arbeiten, die die Fachwelt erschütterten.

Ich will hier in groben Zügen darstellen, wie Schrödinger zu seiner berühmten Gleichung kam, die wir heute in der kürzesten Form als

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

(stationäre Schrödingergleichung) kennen oder, etwas länger als

$$(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V)\Psi = i\hbar\partial_t\Psi$$

Dabei schreibe ich - dem schnelleren Verständnis halber - meistens in heutiger, etwas vertrauterer Notation (die Unterschiede sind ohnehin nur gering) und lasse an den schönsten Stellen auch Herrn Schrödinger selbst zu Worte kommen.

1. Mitteilung

Idee

Ersetzung der Bohrschen Bedingung durch ein EWP.
Wirkung

$$S \to \Psi = e^{iS/\hbar}$$

Wobei Schrödinger statt des heute üblichen $\hbar = h/2\pi = K$ zunächst als allgemeine Konstante mit Dimension einer Wirkung schreibt. Überhaupt zeigt er eine Vorliebe dafür, Vielfache von π mitzuschleppen, die ich nicht teile.

Schrödinger will reelle Gleichungen (und Wellenfunktionen), und erhält

$$(\nabla\Psi)^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{r})\Psi^2 = 0$$

und daraus durch eine mutige Variation die Bedingung

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E + \frac{e^2}{r})\Psi = 0$$

Zentralpotential

Was heute in jeder QM1-Vorlesung erklärt wird, hat Schrödinger schon 1926 vorgerechnet: Separationsansatz

$$\Psi = R(r)Y(\phi, \theta)$$

Dann stellt er fest, dass das Spektrum der Gleichung einen kontinuierlichen Teil für positive Energiewerte und einen diskreten für negative Energie-EW hat. Schließlich sollen die Energie-EW sollen Rydberg-Balmer-Termen entsprechen, weswegen

$$E_l = \frac{me^4}{2K^2l^2} \doteq \frac{me^4}{2\hbar^2 l^2}$$
$$\Leftrightarrow \hbar \equiv K$$

... und Interpretation

Schrödinger hängt sehr an der realistischen Interpretation, und ist froh, die Bohrsche Quantenbedingung loszuwerden. Er hofft ein klassisches Bild beibehalten zu können.

In dieser Mitteilung möchte ich zunächst [...] zeigen, daß die Quantisierungsvorschrift sich durch eine andere Forderung ersetzen läßt, in der kein Wort von 'ganzen Zahlen' mehr vorkommt. Vielmehr ergibt sich die Ganzzahligkeit auf diesele natürliche Art, wie etwa die Ganzzahligkeit der Knotenzahl einer schwingenden Seite. Die Auffassung ist verallgemeinerungsfähig und rührt, wie ich glaube, sehr tief an das wahre Wesen der Quantenvorschriften. [1, 371]

Es liegt natürlich sehr nahe, die Funktion Ψ auf einen einen Schwingungsvorgang *im Atom zu beziehen, dem die den Elektronenbahnen heute vielfach bezweifelte Realität in höherem Maße zukommt als ihnen. Als das Wesentliche erscheint mir, daß in der Quantenvorschrift nicht mehr die geheimnisvolle 'Ganzzahligkeitsforderung' auftritt, sondern diese ist sozusagen einen Schritt weiter zurückverfolgt: sie hat ihren Grund in der Endlichkeit und Eindeutigkeit einer gewissen Raumfunktion.* [1, 372] Heute würde man sagen: $\Psi \in L^2$ und verhält sich gutmütig.

de Broglie	Fortschreitende Wellen
	$\leftrightarrow$ Freies Wellenpaket
Schrödinger	Stehende Wellen / Eigenschwingungen
	$\leftrightarrow$ Gebundenes System

- Schrödinger fordert eine relativistische Theorie.
- Er vermutet, Strahlung entspreche einer Schwebungsfrequenz, da sie nicht den Frequenzunterschieden der Eigenschwingungen entspricht.

Alles nur, um ein klassisches Bild zu retten:

Es ist kaum nötig, hervorzuheben, um wie vieles sympathischer die Vorstellung sein würde, daß bei einem Quantenübergang die Energie aus einer Schwingungsform in die andere übergeht, als die Vorstellung von den springenden Elektronen.[1, 375]

2. und 3. Mitteilung

Hamilton und Jacobi

Nicht exakt Schrödingers Argumentation, aber das hier steckt dahinter:

$$L = \frac{dS}{dt} = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial q}\dot{q} = H - p\dot{q}$$

Hamiltonsches Prinzip

$$\delta S = 0 = \delta \int L dt$$

Hamilton-Jacobi-DGl
$$H(q, \frac{\partial S}{\partial q}) = E$$
S ist Erzeugende, die alle Variablen zyklisch macht. Im konservativen Fall ist $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$ und die Wirkung lässt sich separieren in
$$S(q, t) = W(q) - Et \Leftrightarrow W = S - Et$$

Wirkungswellen

$$dS = 0 = \frac{\partial S}{\partial t} dt + \nabla S d\vec{r} = -Edt + \nabla W d\vec{r} = -Edt + \vec{p} d\vec{r}$$
$$\frac{dS}{dt} = -E + \vec{p}\vec{u} = 0$$
$$\Rightarrow p = \frac{E}{u}$$
$$p = \sqrt{2m(E - V)} = \frac{E}{u}$$

Damit wird die HJ-DGl zu
$$(\nabla S)^2 = (\frac{E}{u})^2$$
Und das ist wunderbar analog zur Eikonalgleichung der geometrischen Optik
$$(\nabla L)^2 = n^2$$
Die Wirkung wird zur Phase einer ebenen Welle
$$\Psi = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar} W} = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\vec{r} - Et)}$$
Weiter entwickelt Schrödinger unter anderem den Rotator und die zeitunabhängige Störungstheorie.

Die SGL findet er aus der Wellengleichung
$$(\Delta + k^2)\Psi = 0$$
mit den Einstein - de Broglie-Beziehungen, insb. $k = \hbar p$
$$\Rightarrow (-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V)\Psi = E\Psi$$

Entsprechung von Schrödinger- und Heisenberg-Bild

Kurze Zeit später erkennt er endlich auch, warum seine und Heisenbergs Methode zu gleichen Ergebnissen führen. Dahinter steckt der Hilbertraum-Isomorphismus $L^2 \leftrightarrow l^2$, so dass jedem beschränkten Operator (mit diskretem Spektrum) eine Matrix entspricht.

4. Mitteilung

Allgemeine Zeitabhängigkeit

Da wären wir dann bei der letzten und wichtigsten Mitteilung denn erst hier [2] kommt er zur korrekten Zeitentwicklung.

Schrödinger geht von der Wellengleichung
$$\Delta\Psi - 2\frac{(E - V)}{E^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi = 0$$
bzw. für harmonische Zeitabhängigkeit der Operatoridentität aus
$$\partial_t = \frac{\pm iE}{\hbar}$$

Nach wie vor bereiten ihm komplexe Wellenfunktionen Schwierigkeiten, weswegen er quadriert. Konservatives System $E = const$

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi = -(\frac{E}{\hbar})^2\Psi$$

Daraus eliminiert er die Energie, womit die Gleichung nicht mehr nur für harmonische Ψ, d.h. auch für $E = E(t)$ gültig ist

$$(\Delta - \frac{2}{\hbar^2}V)^2\Psi = -\frac{4}{\hbar^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Psi$$

Durch die Zerlegung in Fourierserien kann er jetzt allgemeine Zeitabhängigkeiten betrachten und macht sich an die Anwendung.

Komplexe Wellenfunktionen... wie scheußlich...

Um nicht-konservative Systeme einfacher beschreiben zu können, akzeptiert Schrödinger dann hilfsweise auch komplexe Wellenfunktionen und schreibt nun selbst

Man muß *die Ordnung der Wellengleichung nicht auf vier hinaufdrücken, um den Energieparameter aus ihr zu entfernen.*[2, 112]

$$\partial_t = \frac{\pm iE}{\hbar}$$

Die beiden Fälle $\pm$ bringen keine neue Physik, sondern nur die Anwendung auf Ψ bzw. Ψ^*.

Zeitabhängige Störung, Dispersion

Eine kleine Störung des Potentials ist

$$V = V_o + r(x,t)$$

z.B. durch eine einfallende Lichtwelle (leider rechnet er reell) mit Zeitabhängigkeit

$$r = A(x)\cos\omega t$$

Für $A(x) = 0$ ist das Problem ungestört, konservativ und also harmonisch, ansonsten zumindest nahe dran. Ansatz:

$$\Psi = u_k e^{\frac{iE}{\hbar}t} + w(t,x)$$

Und mit der SGL, dem harmonisch gestörten Potenzial und der beinahe harmonischen Wellenfunktion ergibt sich in erster Ordnung eine DGl, die wiederum Wellen als Lösung hat.

$$\Delta w - \frac{2V_0}{\hbar^2}w - \frac{2i}{\hbar}\frac{\partial}{\partial t}w = \frac{1}{\hbar^2}Au_k(e^{i(\frac{E_k}{\hbar}+\omega)t} + e^{i(\frac{E_k}{\hbar}-\omega)t})$$

$$w = w_+(x)e^{i(\frac{E_k}{\hbar}+\omega)t} + w_-(x)e^{i(\frac{E_k}{\hbar}-\omega)t}$$

und damit findet er als Lösung für die $w_\pm$

$$w_\pm = \frac{1}{2}\sum_n \frac{a_{kn}u_n}{(E_k - E_n) + \hbar\omega}$$

$$a_{kn} = \int A(x)u_k(x)u_n(x)\rho(x)dx$$

Wenn man das alles in den Ansatz $\Psi = u_k e^{\frac{iE}{\hbar}t} + w(t,x)$ einsetzt ergibt sich ein etwas länglicher Ausdruck für die gestörte Wellenfunktion, an dessen Interpretation sich Schrödinger jetzt macht.

Er bemerkt, dass im Gegensatz zu üblichen angeregten Schwingungsgleichungen hier im Quellterm auch die Amplitude der Eigenmoden u_k auftreten, d.h. der momentane Zustand des Atoms:

In den Gleichungen haben wir nun endlich jene inhomogenen *Gleichungen vor uns, auf die zu stoßen wir füglich zu hoffen erwarten durften - trotz des oben betonten Mangels an Analogie mit eigentlichen erzwungenen Schwingungen. Dieser Mangel an Analogie ist außerordentlich wichtig und gibt sich in den Gleichungen in folgenden zwei Umständen kund.* Erstens *tritt als 'zweites Glied' ('erregende Kraft') nicht die Störungsfunktion $A(x)$* allein *auf, sondern ihr* Produkt *mit der schon vorhandenen freien Schwingungsamplitude. Das ist unerläßlich, um den physikalischen Tatsachen gerecht zu werden, denn* *die Reaktion des Atoms auf eine einfallende Lichtwelle hängt in eminentem Maße von dem* Zustand *ab, in welchem das Atom sich gerade befindet, während die erzwungenen Schwingungen einer Membran, Platte usw. bekanntlich ganz unabhängig sind von den eventuell übergelagerten Eigenschwingungen, mithin ein ganz unbrauchbares Bild liefern würden.* [2, 115]

Anschließend stellt er fest, dass in der gestörten Lösung diejenigen Schwingungen angeregt sind, deren Polarisation mit der einfallenden Lichtwelle übereinstimmen. Und endlich entschließt er sich auch, die komplexe Lösung zu verwenden:

Als reelle Lösung kann der Realteil oder der Imaginärteil betractet werden. - Wir operieren aber im folgenden mit der komplexen Lösung selbst. [2, 117]

Um die Überlagerung der einfallenden mit der emmitierten Strahlung zu untersuchen, bildet Schrödinger die Norm der Wellenfunktion und integriert anschließend. Heute könnte man sagen er bildet das hermitesche Skalarprodukt

$$< \Psi|\Psi >= \int \Psi\Psi^* d\vec{r}$$

und interpretiert:

Nach der heuristischen Hypothese [...] stellt die vorstehende Größe [...] die Dichte der Elektrizität als Funktion der Raumkoordinaten und der Zeit dar [...], wenn es sich um das Einelektronenproblem handelt.[2, 118]

Dass Mehrelektronenprobleme (mit $3N$ Ortskoordinaten des Konfigurationsraums) so nicht lesbar sind, ist ihm klar.

Entartung, Anregung, Streckenspektrum, Resonanz usw.

Nach einigen Überlegungen über entartete Zustände (keine Änderung) und kontinuierliche Sprektra, untersucht Schrödinger, was passiert, wenn die einfallende Strahlung gerade der Energiedifferenz zweier Moden entspricht

$$\Delta E = \hbar\omega$$

und stellt fest, dass es entweder

- eine geringe senkrecht zur einfallenden Strahlung polarisierte Sekundärstrahlung bewirkt
- oder aber eine extrem starke Emission mit der angeregten Eigenfrequenz: Das Atom geht in den angeregten Zustand über.

Auf exakte Rechnungen verzichtet er hier *weil das Ergebnis durch nur von geringem Wert sein würde, solange die Rückwirkung der emittierten Strahlung auf das emittierende System nicht in Rechnung gestellt ist.*[2, 129]

Auch noch relativistisch

Aus der Energie des Systems

$$E = \frac{p^2}{2m} + mc^2$$

wird für relativistische geladene Systeme im Magnetfeld die HJ-DGl

$$p_\mu \rightarrow \partial_\mu W + \frac{e}{c} A_\mu$$

und dank des Korrespondenzprinzips

$$\partial_\mu W = \pm i\hbar\partial_\mu$$

Damit erhält Schrödinger formal eine relativistische Wellengleichung, aus der er den normalen Zeemann-Effekt erhält (aber nicht explizit vorrechnet).

'Über die physikalische Bedeutung des Feldskalars'

Im Einelektronenproblem hatte Schrödinger die Wellenfunktion (seinen *Feldskalar*) als *Dichte der Elektrizität* gelesen, was sich in komplexeren Systemen nicht halten lässt. Um das Dipolmoment eines Systems zu berechnen, hatte er die einzelnen Elektronendichten überlagert und stellt nun heraus:

$\Psi\Psi^*$ *ist eine Art* Gewichtsfunktion *im Konfigurationenraum des Systems.*[2, 135]
und kommt sogar schon auf seine Katze zu sprechen:
Wenn man Paradoxien liebt, kann man sagen, das System befindet sich gleichsam in allen kinematisch denkbaren Lagen gleichzeitig, aber nicht in allen 'gleich stark'.
und weiter
Diese Umdeutung mag im ersten Augenblick choquieren, nachdem wir bisheroft in so anschaulich konkreter Form von den 'Ψ-Schwingungen' als von etwas ganz Realem gesprochen haben.

Kontinuitätsgleichung

Dass die Ladung erhalten sein soll, ist ein ausdrücklicher Wunsch Schrödingers. Umso glücklicher ist er, dass die Norm seiner Ψ-Funktion erhalten bleibt

$$\frac{d}{dt} < \Psi|\Psi >= 0$$

wenn die Funktion insbesondere auf einen bestimmten Raumbereich beschränkt ist.

Die letzten Absätze sind zu schön um sie zusammenzufassen:
Damit findet Strahlungslosigkeit des Normalzustandes allerdings eine verblüffend einfache Lösung. Ich hoffe und glaube, daß die vorstehenden Ansätze sich zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Atome und Moleküle und weiterhin auch zur Erklärung der Elektrizitätsströmung in festen Körpern als nutzlich erweisen werden.
Eine gewisse Härte liegt ohne Zweifel zurzeit noch in der Verwendung einer komplexen *Wellenfunktion. Würde sie grundsätzlich unvermeidlich und nicht nur eine bloße Rechenerleichterung sein, so würde das heißen, daß grundsätzlich* zwei *Wellenfunktionen existieren, die erst* zusammen *Aufschluß über den Zustand des Systems geben. Diese etwas unsympathische Folgerung [...] hängt damit zusammen, daß wir in dem Gleichungspaar nur das [...]* Surrogat *einer reellen Wellengleichung von wahrscheinlich der vierten Ordnung vor uns haben, deren Aufstellung mir jedoch im nichtkonservativen Fall nicht gelingen wollte.*[2, 139]

Reaktionen

Schrödinger hing sehr an der reellen und realistischen Deutung seines Feldskalars und zog dadurch den Unmut unter anderem Heisenbergs auf sich, der an Wolfgang Pauli schrieb:
Was Schrödinger über die Anschaulichkeit seiner Theorie schreibt... ich finde es Mist. [4, 21]

Erst etwas später sah er ein, dass das, was er ersonnen hatte, mehr war, als nur die Rettung der klassischen Physik vor den *spukhaften Quantensprüngen.* Auch wenn er in der Auslegung seiner Rechnungen nicht unfehlbar war, mindert das nicht seine ungeheure Leistung. Um die Grundlagen der modernen Quantenmechanik beinahe im Alleingang zu legen, brauchte er weniger als ein Jahr!

Literatur

[1] Erwin Schroedinger. Quantisierung als eigenwertproblem, 1. mitteilung. *Ann. Phys.*, 79:361–376, 1926.

[2] Erwin Schroedinger. Quantisierung als eigenwertproblem, 4. mitteilung. *Ann. Phys.*, 81:100–139, 1926.

[3] Frank Spahn. Quantenmechanik 1. *http://www.agnld.uni-potsdam.de/ frank*, 2005.

[4] Norbert Straumann. Schroedingers entdeckung der wellenmechanik. *arXiv*, quant-ph/0110097 v1, 2001.