

# E. Schrödinger

## *Quantisierung als Eigenwertproblem*

Erste Mitteilung:	Ann. Phys. 79, 361 (1926)
Zweite Mitteilung:	Ann. Phys. 79, 489 (1926)
Dritte Mitteilung:	Ann. Phys. 80, 437 (1926)
Vierte Mitteilung:	Ann. Phys. 81, 109 (1926)

Ann. Phys. 79, -361-76  
(1926)

361

3. *Quantisierung als Eigenwertproblem;*  
*von E. Schrödinger.*

(Erste Mitteilung.)

§ 1. In dieser Mitteilung möchte ich zunächst an dem einfachsten Fall des (nichtrelativistischen und ungestörten) Wasserstoffatoms zeigen, daß die übliche Quantisierungsvorschrift sich durch eine andere Forderung ersetzen läßt, in der kein Wort von „ganzen Zahlen“ mehr vorkommt. Vielmehr ergibt sich die Ganzzahligkeit auf dieselbe natürliche Art, wie etwa die Ganzzahligkeit der *Knotenzahl* einer schwingenden Saite. Die neue Auffassung ist verallgemeinerungsfähig und rührt, wie ich glaube, sehr tief an das wahre Wesen der Quantenvorschriften.

Die übliche Form der letzteren knüpft an die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung an:

$$(1) \quad H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E .$$

Es wird von dieser Gleichung eine Lösung gesucht, welche sich darstellt als *Summe* von Funktionen je einer einzigen der unabhängigen Variablen  $q$ .

Wir führen nun für  $S$  eine neue unbekannte  $\psi$  ein derart, daß  $\psi$  als ein *Produkt* von eingriffigen Funktionen der einzelnen Koordinaten erscheinen würde. D. h. wir setzen

$$(2) \quad S = K \lg \psi .$$

Die Konstante  $K$  muß aus dimensionellen Gründen eingeführt werden, sie hat die Dimension einer *Wirkung*. Damit erhält man

$$(1') \quad H\left(q, \frac{K}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) = E .$$

Wir suchen nun *nicht* eine Lösung der Gleichung (1'), sondern wir stellen folgende Forderung. Gleichung (1') läßt sich bei Vernachlässigung der Massenveränderlichkeit stets, bei Berücksichtigung derselben wenigstens dann, wenn es sich um das *Ein-*elektronenproblem handelt, auf die Gestalt bringen: quadratische

Form von  $\psi$  und seinen ersten Ableitungen  $= 0$ . Wir suchen solche reelle im ganzen Konfigurationsraum eindeutige endliche und zweimal stetig differenzierbare Funktionen  $\psi$ , welche das über den ganzen Konfigurationsraum erstreckte Integral der eben genannten quadratischen Form<sup>1)</sup> zu einem *Extremum* machen. *Durch dieses Variationsproblem ersetzen wir die Quantenbedingungen.*

Wir werden für  $H$  zunächst die Hamiltonsche Funktion der Keplerbewegung nehmen und zeigen, daß die aufgestellte Forderung für *alle* positiven, aber nur für eine *diskrete Schar* von *negativen*  $E$ -Werten erfüllbar ist. D. h. das genannte Variationsproblem hat ein diskretes und ein kontinuierliches Eigenwertspektrum. Das diskrete Spektrum entspricht den Balmerischen Termen, das kontinuierliche den Energien der Hyperbelbahnen. Damit numerische Übereinstimmung bestehe, muß  $K$  den Wert  $h/2\pi$  erhalten.

Da für die Aufstellung der Variationsgleichungen die Koordinatenwahl belanglos ist, wählen wir rechtwinkelige kartesische. Dann lautet (17) in unserem Fall ( $e$ ,  $m$  sind Ladung und Masse des Elektrons):

$$(17) \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi^2 = 0 .$$
$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} .$$

Und unser Variationsproblem lautet

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta J = \delta \iiint dx dy dz \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 - \right. \\ \left. - \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi^2 \right] = 0, \end{array} \right.$$

das Integral erstreckt über den ganzen Raum. Man findet daraus in gewohnter Weise

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \delta J = \int df \delta \psi \frac{\partial \psi}{\partial n} - \iiint dx dy dz \delta \psi \left[ \Delta \psi + \right. \\ \left. + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi \right] = 0. \end{array} \right.$$

Es muß also erstens

$$(5) \quad \Delta \psi + \frac{2m}{\hbar^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

1) Es entgeht mir nicht, daß diese Formulierung nicht ganz eindeutig ist.

und zweitens muß das über die unendlich ferne geschlossene Oberfläche zu erstreckende Integral

$$(6) \quad \int df \delta \psi \frac{d\psi}{dn} = 0 .$$

(Es wird sich herausstellen, daß wir wegen dieser letzteren Forderung unser Variationsproblem noch durch eine Forderung über das Verhalten von  $\delta \psi$  im Unendlichen zu ergänzen haben, damit auch das oben behauptete kontinuierliche Eigenwertspektrum wirklich existiere. Doch davon später.)

Die Lösung von (5) läßt sich (zum Beispiel) in räumlichen Polarkoordinaten  $r, \vartheta, \varphi$  bewerkstelligen, indem man  $\psi$  als Produkt je einer Funktion von  $r$ , von  $\vartheta$ , von  $\varphi$  ansetzt. Die Methode ist satzsam bekannt. Für die Abhängigkeit von den Polärwinkeln ergibt sich eine Kugelflächenfunktion für die Abhängigkeit von  $r$  — die Funktion wollen wir  $x$  nennen — erhält man leicht die Differentialgleichung:

$$(7) \quad \frac{d^2 x}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dx}{dr} + \left( \frac{2 \cos E}{K^2} + \frac{2m \varepsilon^2}{K^2 r} - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) x = 0 .$$

$n = 0, 1, 2, 3 \dots$

Die Beschränkung von  $n$  auf ganze Zahlen ist bekanntlich notwendig, damit die Abhängigkeit von den Polärwinkeln *eindeutig* werde.



Wir benötigen Lösungen von (7), die für alle nicht-negativen reellen  $r$ -Werte endlich bleiben. Nun hat<sup>1)</sup> die Gleichung (7) in der komplexen  $r$ -Ebene zwei Singularitäten, bei  $r = 0$  und  $r = \infty$ , von denen die zweite eine „Stelle der Unbestimmtheit“ (wesentlich singuläre Stelle) aller Integrale ist, die erste hingegen nicht (für kein Integral). Diese beiden Singularitäten bilden gerade die *Randpunkte* unseres *reellen Intervalls*. In einem solchen Falle weiß man nun, daß die Forderung des *Endlichbleibens* in den Randpunkten für die Funktion  $\chi$  einer *Randbedingung* gleichkommt.

1) Für die Ableitung zur Behandlung der Gleichung (7) bin ich Hermann Weyl zu größtem Dank verpflichtet. Ich verweise für die im folgenden nicht bewiesenen Behauptungen auf L. Schlesinger, Differentialgleichungen (Sammlung Schubert Nr. 13, Göschen 1900, besonders Kap. 3 und 5.)

# 1 The Schrödinger equation for the hydrogen atom

## 1.1 Separation of the motion of the nucleus

The Hamilton operator for the motion of a hydrogen atom or more generally for the motion of a single electron around a (charged) nucleus in motion, is given by

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m_n} + \frac{\mathbf{p}_e^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_n|} \quad , \quad (1)$$

namely by the kinetic energy of the nucleus (first term), the kinetic energy of the electron (second term) and the Coulomb energy (third term), resulting from the Coulomb interaction between the electron and the nucleus. In (1)  $\mathbf{p}_n$  is the momentum of a nucleus of mass  $m_n$  and charge  $Ze$  at position  $\mathbf{r}_n$ ,  $\mathbf{p}_e$  the momentum of an electron with mass  $m_e$  and charge  $-e$  at position  $\mathbf{r}_e$ , where  $e$  is the elementary charge ( $-1.602 \cdot 10^{-19} \text{As}$ ).  $Z$  is the so-called atomic number of this nucleus (number of positrons). For the hydrogen atom  $Z = 1$ . The Hamilton operator in (1) applies also for example to  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{++}$ , etc. , so-called **hydrogen-like atoms**.

The motion of the nucleus can be separated by placing the origin of the coordinate system in the center of mass (see Figure 4-1), i.e. by using the following transformation

$$\mathbf{r}_e = \mathbf{R} + \mathbf{r} \frac{m_n}{M} \quad , \quad (2)$$

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R} - \mathbf{r} \frac{m_e}{M} \quad , \quad (3)$$

$$M = m_n + m_e \quad , \quad (4)$$

where  $\mathbf{R}$  is now the position vector of the center of gravity and  $\mathbf{r}$  the position vector of the reduced mass with respect to this center . Abbreviating the reduced mass by  $\mu$ ,

$$\mu = \frac{m_n m_e}{M} \quad , \quad (5)$$

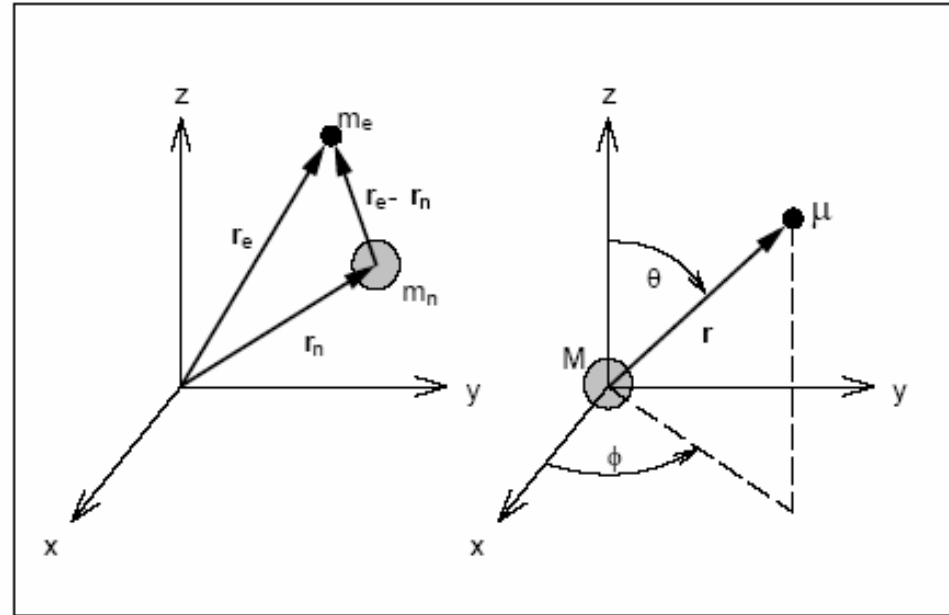


Figure 1: Coordinate systems for the hydrogen atom

the Hamilton operator in (1) can be reformulated as

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} \quad , \quad (6)$$

$$\nabla_R = \left( \frac{\partial}{\partial R_x}, \frac{\partial}{\partial R_y}, \frac{\partial}{\partial R_z} \right) \quad , \quad (7)$$

$$\nabla_r = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad , \quad (8)$$

where the first term is the kinetic energy of the motion of the center of gravity and the second one the kinetic energy of a particle with mass  $\mu$  moving around the center of gravity.

the center of gravity. The stationary Schrödinger equation corresponding to the Hamilton operator in (6), which now is the sum of two independent operators (see the section on separation of variables in the last chapter), is therefore simply given by

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_T\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad , \quad (9)$$

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})\chi(\mathbf{R}) \quad , \quad (10)$$

$$E_T = E + \epsilon \quad , \quad (11)$$

where  $E$  and  $\epsilon$  are the energy parameters (Lagrange parameters) in following the two eigenvalue equations

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad , \quad (12)$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \right) \chi(\mathbf{R}) = \epsilon\chi(\mathbf{R}) \quad . \quad (13)$$

The first of these equations describes the motion of a particle in a **central field** (the value of the Coulomb energy depends only on the distance  $r = |\mathbf{r}|$  from the origin), whereas the second is nothing but the Schrödinger equation for a "free particle" of mass  $M = m_e + m_n$ , i.e., the second equation corresponds to the Galilei motion,

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} R(r) + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(r)) R(r) = \frac{c}{r^2} R(r) \quad , \quad (22)$$

$$\widehat{\mathcal{L}}^2 Y(\theta, \phi) = -c Y(\theta, \phi) \quad , \quad (23)$$

$$c = l(l + 1)$$

$$\widehat{\mathbf{L}}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l + 1) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (S1)$$

$$\widehat{L}_z Y_l^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_l^m(\theta, \phi) \quad (S2)$$

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \quad ; \quad l \geq 0 \quad (S3)$$

## Schrödinger's difficulties:

$$\frac{d^2 R(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dR(r)}{dr} + \left\{ \frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} R(r) = 0 \quad , \quad (110)$$

### 3.1 Analytical solutions

Suppose that for  $E < 0$  a parameter  $\lambda$  is introduced via the following relation

$$E = -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 \lambda^2} \quad , \quad (111)$$

such that a substitution of the form

$$x = \frac{\lambda \hbar^2}{2\mu Z e^2} r \quad , \quad (112)$$

reduces (110) to a differential equation very well-known in mathematics since quite some time:

$$\frac{d^2 R(x)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{dR(x)}{dx} + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right\} R(x) = 0 \quad . \quad (113)$$

If  $\lambda = n$ , where  $n$  is a positive integer number, then the solutions of this differential equation are of the following form

$$R_{n,l}(x) = L_{n-l-1}^{2l+1}(x)x^l \exp(-x/2) \quad , \quad (114)$$

whereby physically acceptable solutions (continuous and finite in the interval  $0 \leq x \leq \infty$ ) are only obtained for the condition that

$$\lambda \equiv n = 1, 2, \dots, \infty \quad , \quad l = 0, 1, 2, \dots, (n-1) \quad (115)$$

The so-called associated Laguerre polynomials  $L_p^k(x)$ ,  $k = 2l+1$ ,  $p = n-l-1$ , are of the following general form

$$L_p^k(x) = (-1)^k \frac{d^k}{dx^k} L_{p+k}^0(x) \quad , \quad (116)$$

$$L_p^0(x) = \exp(x) \frac{d^p}{dx^p} (\exp(-x)x^p) \quad , \quad k, p = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (117)$$

and are polynomials of degree  $p$  having  $p$  zeroes in the interval  $0 \leq x \leq \infty$ :

$$L_p^k(x) = \sum_{s=0}^p (-1)^s \frac{((p+k)!)^2}{(p-s)!(k+s)!s!} x^s \quad (118)$$

## Associated Laguerre polynomials:

Although this last equation looks a bit disgusting, for the first few values of  $n$  and  $l$  these polynomials are of very simple form:

$n$	$l$	$L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$	$n$	$l$	$L_{n-l-1}^{2l+1}(x)$
1	0	-1	2	0	$-4 + 2x$
2	1	-6	3	0	$-18 + 18x - 3x^2$
3	2	-120	3	1	$-96 + 24x$



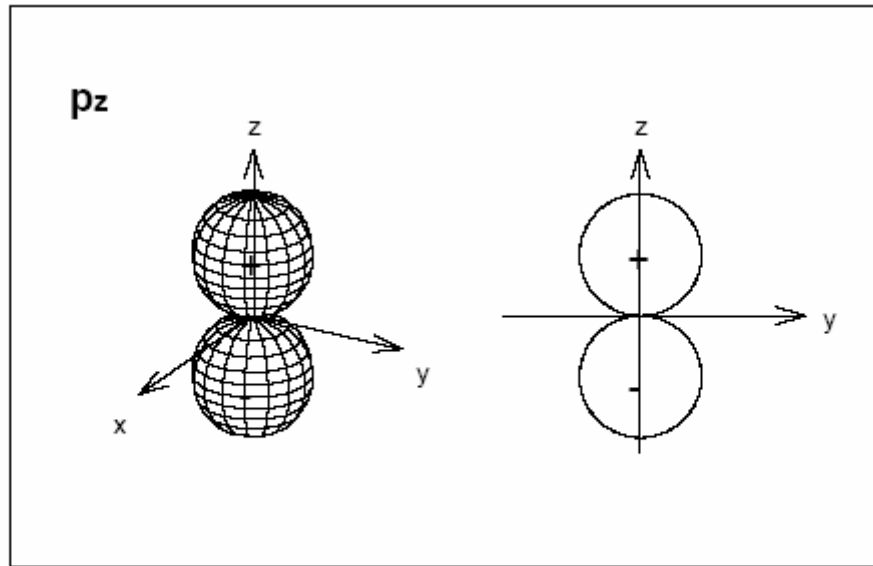


Figure 4:  $p_z$ -orbital

... and an epoqe of orbital icons starts to form a colloquial Physics language

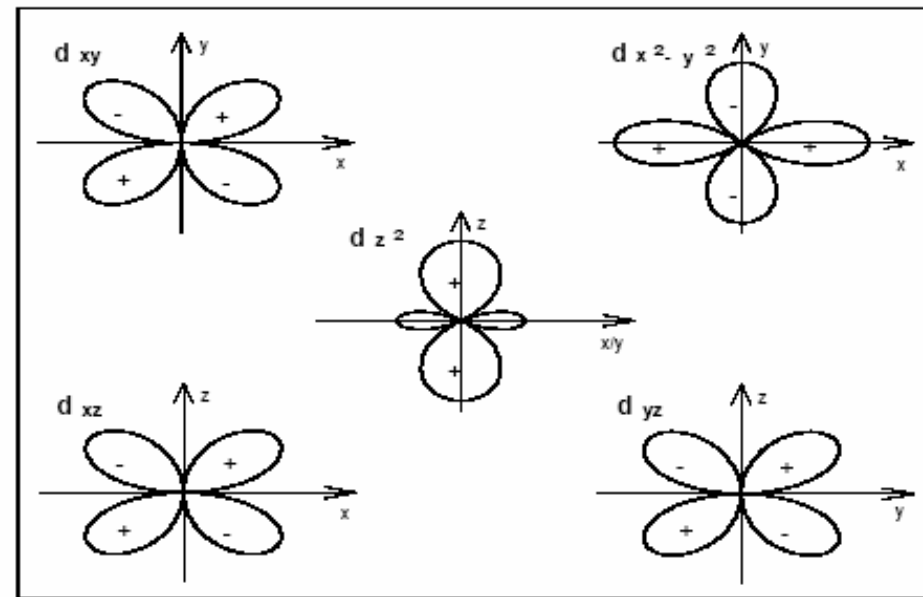


Figure 6: d-orbitals