Quantentheorie in hydrodynamischer Form.

Von **E. Madelung** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 25. Oktober 1926.)

Es wird gezeigt, daß man die Schrödingersche Gleichung des Einelektronenproblems in die Form der hydrodynamischen Gleichungen transformieren kann.

Nach E. Schrödinger[1]) wird die Quantentheorie des Einelektronenproblems beherrscht von der „Amplitudengleichung“:

$$\varDelta \psi_0 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - U)\psi_0 = 0, \qquad \psi = \psi_0 e^{i 2\pi \frac{W}{h} t}. \tag{1}$$

Hierin bedeutet W die Energie des Systems, U die potentielle Energie als Funktion des Ortes des Elektrons, m dessen Masse Man suche eine Lösung, die überall endlich und stetig ist. Das ist nur für gewisse Werte von W möglich. Diese „Eigenwerte“ W_i sollen dann die Energien sein, die das System in seinen „Quantenzuständen“ besitzt. Sie sind bekanntlich spektroskopisch festzustellen. Der Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung spricht durchaus für die Brauchbarkeit der hiermit festgelegten Rechenmethode.

Zu jedem Eigenwert gehört eine „Eigenlösung“, welche normiert und mit dem Zeitfaktor $e^{i 2\pi \frac{W}{h} t}$ versehen sein soll und nach Schrödinger das, was im System vorgeht, darstellt. Schrödinger gibt Ansätze zu einer Deutung, die im Prinzip mit der im folgenden gegebenen übereinstimmt. Ich werde diese Deutung weiterführen und zeigen, daß weitgehende Analogien zur Hydrodynamik bestehen.

Eine zweite, auch von Schrödinger aufgestellte Gleichung ist aus (1) durch Elimination von W zu erhalten unter Einbeziehung des Zeitfaktors:

$$\varDelta \psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U \psi - i \frac{4\pi m}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0. \tag{2}$$

Sie enthält als Lösungen die der ersten Gleichung, aber im Gegensatz zu ihr auch alle linearen Kombinationen der letzteren. Das ist sehr wesentlich. Setzt man nämlich $\psi = \alpha e^{i\beta}$, so wird bei (1) nur β als linear von t abhängig betrachtet, während bei (2) sowohl α wie β zeitlich veränderlich sein können.

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489; **80**, 437; **81**, 109, 1926.

Mit $\psi = \alpha e^{i\beta}$ wird aus (2):

$$\Delta \alpha - \alpha (\operatorname{grad} \beta)^2 - \frac{8 \pi^2 m}{h^2} U + \frac{4 \pi m}{h} \alpha \frac{\partial \beta}{\partial t} = 0 \tag{3}$$

und

$$\alpha \Delta \beta + 2 (\operatorname{grad} \alpha \operatorname{grad} \beta) - \frac{4 \pi m}{h} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0. \tag{4}$$

Aus (4) folgt mit $\varphi = -\frac{\beta h}{2 \pi m}$:

$$\operatorname{div} (\alpha^2 \operatorname{grad} \varphi) + \frac{\partial \alpha^2}{\partial t} = 0. \tag{4'}$$

(4') hat den Charakter einer hydrodynamischen Kontinuitätsgleichung, wenn man α^2 als eine Dichte und φ als Geschwindigkeitspotential einer Strömung $\mathfrak{u} = \operatorname{grad} \varphi$ ansieht.

(3) ergibt hiermit:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2} (\operatorname{grad} \varphi)^2 + \frac{U}{m} - \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \frac{h}{8 \pi^2 m^2} = 0. \tag{3'}$$

Auch diese Gleichung entspricht genau einer hydrodynamischen, nämlich der einer wirbelfreien Strömung unter der Wirkung von konservativen Kräften [1]).

Bildung des Gradienten ergibt wegen $\operatorname{rot} \mathfrak{u} = 0$:

$$\frac{\partial \mathfrak{u}}{\partial t} + \frac{1}{2} \operatorname{grad} u^2 = \frac{d \mathfrak{u}}{d t} = -\frac{\operatorname{grad} U}{m} + \operatorname{grad} \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \frac{h^2}{8 \pi^2 m^2}. \tag{3''}$$

$-\frac{\operatorname{grad} U}{m}$ entspricht der Größe $\frac{f}{\varrho}$ (Dichte der Kraft : Dichte der Masse), $\frac{\Delta \alpha}{\alpha} \frac{h^2}{8 \pi^2 m^2}$ der Größe $-\int \frac{dp}{\varrho}$, die man als Kräftefunktion der „inneren" Kräfte des Kontinuums bezeichnen kann.

Wir sehen also, daß die Gleichung (2) vollständig hydrodynamisch umzudeuten ist, und daß eine Besonderheit nur in dem einen Gliede auftritt, das den inneren Mechanismus des Kontinuums darstellt.

Im Falle der Gleichung (1) wird $\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0$ und $\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{W}{m}$.

Die Eigenlösungen von (1) liefern daher trotz des Zeitfaktors das Bild einer stationären Strömung. Quantenzustände sind bei dieser Deutung als stationäre Strömungszustände zu betrachten, im Falle $\operatorname{grad} \beta = 0$ sogar als statische Gebilde.

---

[1]) Vgl. z. B. Weber und Gans, Repertorium d. Physik I, 1, S. 304.

Die Lösungen der allgemeineren Gleichung (2) sind nun leicht zu gewinnen als lineare Kombinationen der Eigenlösungen. Setzen wir als Beispiel: $\psi = \alpha \cdot e^{i\beta} = \psi_1 + \psi_2 = c_1 \alpha_1 e^{i\beta_1} + c_2 \alpha_2 e^{i\beta_2}$, wo ψ_1 und ψ_2 Eigenlösungen von (1) seien, die die Zeitfaktoren $e^{i 2\pi \frac{W}{h} t}$ enthalten, dann wird:

$$\alpha^2 = c_1^2 \alpha_1^2 + c_2^2 \alpha_2^2 + 2 c_1 c_2 \alpha_1 \alpha_2 \cos(\beta_2 - \beta_1)$$

und

$$\alpha^2 \operatorname{grad} \beta = c_1^2 \alpha_1^2 \operatorname{grad} \beta_1 + c_2^2 \alpha_2^2 \operatorname{grad} \beta_2 + c_1 c_2 \alpha_1 \alpha_2 \operatorname{grad}(\beta_1 + \beta_2) \cos(\beta_1 - \beta_2),$$

$$\int \alpha^2 \, dV = c_1^2 \int \alpha_1^2 \, dV + c_2^2 \int \alpha_2^2 \, dV,$$

d. h. sowohl „Dichte" wie „Stromstärke" enthalten ein zeitlich mit $\nu = \frac{W_1 - W_2}{h}$ periodisches Glied. Die „Gesamtmenge" bleibt aber konstant.

Im Falle der stationären Strömung findet man aus (3'):

$$W = \frac{m}{2} (\operatorname{grad} \varphi)^2 + U - \frac{\Delta \alpha}{\alpha} \frac{h^2}{8 \pi^2 m}, \tag{5}$$

wofür man auch schreiben kann, indem man setzt: $\alpha^2 = \sigma$, $\sigma m = \varrho$, entsprechend der Normierung $\int \sigma \, dV = 1$:

$$W = \int dV \left\{ \frac{\varrho}{2} u^2 + \sigma U - \sqrt{\sigma} \cdot \Delta \sqrt{\sigma} \frac{h^2}{8 \pi^2 m} \right\}. \tag{5'}$$

Diese Form der Energie als Volumenintegral über kinetische und potentielle Energiedichte ist unmittelbar anschaulich.

Es ist kein Grund ersichtlich, warum diese Form, die man auch als

$$W = \frac{h}{2\pi} \int dV \alpha^2 \frac{\partial \beta}{\partial t}$$

schreiben kann, nicht auch für den Fall der nichtstationären Strömung gelten soll. Daß der Erhaltungssatz $\frac{dW}{dt} = 0$ erfüllt ist, bestätigt man leicht unter Beachtung der Orthogonalität der Eigenlösungen.

Es interessiert nun die Frage: Enthalten die Gleichungen (3'), (4') und (5') schon alle geschilderten Besonderheiten, insbesondere:

1. die diskrete Existenz stationärer Strömungszustände mit den Energien W_i,

2. die Tatsache, daß alle nichtstationären Zustände nur Periodizitäten der Form $\nu_{ik} = \frac{W_i - W_k}{h}$ besitzen?

Offenbar folgt (2) eindeutig aus (3′) und (4′), andererseits (1) hieraus mit (5′). Die hydrodynamischen Gleichungen sind also gleichwertig mit denen von Schrödinger und liefern alles, was jene geben, d. h. sie sind hinreichend, um die wesentlichen Momente der Quantentheorie der Atome modellmäßig darzustellen.

Erscheint somit das vorliegende Quantenproblem durch eine Hydrodynamik der kontinuierlich verteilten Elektrizität mit einer der Ladungsdichte proportionalen Massendichte gelöst, so bleibt doch eine Reihe von Schwierigkeiten bestehen. Einerseits ist die Massendichte nicht von der Art, wie man sie aus der Elektrodynamik erwarten würde, andererseits sollte man erwarten, daß die Rückwirkung der Teile des Elektrons aufeinander, die durch das Glied $\sqrt{\sigma}\, \Delta \sqrt{\sigma}\, \frac{h^2}{8\,\pi^2 m}$ dargestellt wird, nicht nur von der Dichte am Platz und deren Ableitungen abhänge, sondern auch von der Gesamtverteilung der Ladung. Ob diese beiden Erwartungen durch eine rein mathematische Umformung zu befriedigen sind, habe ich nicht feststellen können.

Wie ist nun das Mehrelektronenproblem zu behandeln? Schrödinger gibt keine ganz bestimmte Form. Er fordert nur, daß die kinetische Energie so zu berechnen ist, wie bei einer Darstellung der Bewegung im Phasenraum, d. h. man muß setzen: $T = \sum_i m_i \frac{u_i^2}{2}$ als Summe über die kinetischen Energien der einzelnen Elektronen, als wenn sie alle unabhängig nebeneinander existierten und nicht etwa ein einziges Strömungsfeld bildeten.

In der Tat ist dies eine naheliegende Möglichkeit. Wir haben uns wohl nur zwischen folgenden Alternativen zu entscheiden:

a) Fließen mehrere Elektronen zu einem größeren Gebilde zusammen?

b) Schließen sie sich aus und gehen sie mit gewissen Randbedingungen ineinander über?

c) Durchdringen sie sich ohne Verschmelzung?

Mir erscheint c) am wahrscheinlichsten. a) würde auf dieselben Lösungen führen wie das Einelektronenproblem, nur mit veränderter Normierung, was offensichtlich zu falschem Resultat führt. b) ist in Hinsicht auf „eintauchende Bahnen“ unwahrscheinlich, aber denkbar.

Nach c) würden mehrere Vektoren in jedem Punkte des Raumes definiert werden müssen, sowie zugehörige Geschwindigkeitspotentiale. Das Kontinuum hätte dann die anschauliche Qualität eines Schwarmes, dessen Teile eine unendliche freie Weglänge besitzen.

Welche Form dann der Funktion U, soweit sie die Wechselwirkung der Elektronen aufeinander darstellt, sowie dem „Quantenglied" der Gleichung (3') zu geben ist, kann erst aus der erfolgreichen Berechnung mindestens eines Falles entschieden werden.

Es besteht somit Aussicht, auf dieser Basis die Quantentheorie der Atome zu erledigen. Die Ausstrahlungsvorgänge werden aber hiermit nur teilweise beherrscht. Zwar erscheint es erklärt, daß ein Atom im Quantenzustand nicht strahlt, und auch die Ausstrahlung der richtigen Frequenzen ist richtig dargestellt, und zwar ohne „Sprung", vielmehr beim langsamen Übergang im Zustand der Nichtstationarität; aber vieles andere, wie z. B. die Tatsache der Quantenabsorption, bleibt ganz unklar. Ich halte es für verfrüht, hierüber Spekulationen mitzuteilen.