

Vorwort zur fünften Auflage

Da diese Auflage bereits nach wenigen Jahren auf die vorhergehende, völlig neu bearbeitete folgt, waren keine wesentlichen Änderungen notwendig. Text und Formeln wurden noch einmal sorgfältig durchgeschaut und einige kleine Versehen, auch ein paar Ungeschicklichkeiten in der Schreibweise der Formeln oder in der Ausdrucksweise im Text ausgebessert. Im ganzen war der Verfasser bemüht, mit Änderungen sparsam umzugehen und jeden Umbruch zu vermeiden, um die Satzkosten möglichst gering zu halten.

Ob der seit der ersten Auflage von 1947 überkommene Buchtitel „Rechenmethoden“ seit dem Siegeszug des Computers noch ganz angemessen ist, mag man bezweifeln. Dennoch möge er stehen bleiben, da das Buch unter diesem Namen bekannt ist. Sein wichtigster Anwendungsbereich hat sich natürlich im Lauf der Jahrzehnte verschoben, so daß es zu einem Studienbegleiter geworden ist, der den Zugang zur Lösung praktischer Probleme quantenmechanischer Systeme erleichtern soll.

Hinterzarten, im Juni 1993

Der Verfasser

Aus dem Vorwort zur vierten Auflage

Dies Buch wurde zuerst vor mehr als vierzig Jahren geschrieben und seit über zwanzig Jahren nahezu unverändert nachgedruckt. Verfasser und Verlag standen so vor der Alternative, es entweder allmählich auslaufen zu lassen oder es völlig neu zu bearbeiten. Da die Nachfrage unvermindert anhielt, entschieden wir zugunsten der Neubearbeitung.

Um Charakter und Umfang des Buches zu erhalten, mußte dabei eine strenge Auswahl getroffen werden. Schon in früheren Auflagen war aus diesem Grunde die relativistische Theorie ausgeschieden worden, obwohl sich gerade hier die bedeutendsten Entwicklungen von der Strahlenphysik bis zur Theorie der Elementarteilchen vollzogen haben. In der nicht-relativistischen Theorie ist die schier uferlos angewachsene Menge des Materials in Kernphysik und Festkörperphysik, bei Atomen und bei Molekülen fast unübersehbar geworden. Dabei hat der Computer als Hilfsmittel zur Behandlung komplizierter Systeme entscheidend mitgewirkt. Eine angemessene Berücksichtigung dieser Entwicklung hätte den Umfang des Buches völlig gesprengt, auch die Darstellung des Stoffes in kurzen, in sich geschlossenen Aufgaben wenig angemessen erscheinen lassen.

Da das Detail zugenommen hatte, die Grundlagen aber die gleichen geblieben waren, bot sich eine Verlagerung der Akzente zum Grundsätzlichen hin als Lösung an. Nach wie vor sollte dem Studenten der Quantentheorie eine Hilfe gegeben werden, die aus Vorlesungen und guten Lehrbüchern gewonnenen Einsichten in die praktische Anwendung auf konkrete Probleme umzusetzen.

Hinterzarten, Frühjahr 1990

A. Einkörperprobleme mit konservativen Kräften

Das klassische Problem der Bewegung einer Korpuskel der Masse m in einem Kraftfeld $\mathbf{K} = -\text{grad } V$, das aus einem Potential $V(\mathbf{r}, t)$ abgeleitet werden kann, wird in der Quantenmechanik durch die Lösung der *zeitabhängigen Schrödingergleichung*

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

beschrieben. Diese Wellengleichung ist in den Ortskoordinaten von zweiter, in der Zeit von erster Ordnung und gilt daher nur, solange wir unrelativistisch rechnen dürfen.

Die physikalische Deutung der *Wellenfunktion* $\psi(\mathbf{r}, t)$ erfolgt über die reellen Größen

$$\rho = \psi^*\psi \quad (\text{A.2})$$

und

$$s = \frac{\hbar}{2mi}(\psi^*\text{grad}\psi - \psi\text{grad}\psi^*), \quad (\text{A.3})$$

welche die Kontinuitätsgleichung

$$\text{div } s + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.4})$$

befriedigen (vgl. Aufg. 76). Daher können wir ρ als die Raumdichte und s als die Stromdichte der gleichen physikalischen Größe deuten. Man nennt ρ die statistische Dichte und deutet $\rho d\tau$ als die *Wahrscheinlichkeit*, die im Zustand ψ befindliche Korpuskel zur Zeit t im Volumenelement $d\tau$ anzutreffen. Diese Deutung setzt voraus, daß

$$\int d\tau \psi^*\psi = 1 \quad (\text{A.5})$$

ist; sie ist also an die *Normierbarkeit* von ψ gebunden. Die Forderung (A.5) ist daher als Randbedingung bei der Lösung von Gl. (A.1) zu erfüllen.

Hängt das Potential $V(\mathbf{r})$ nicht von der Zeit ab, so gestattet (A.1) die Separation von Ort und Zeit:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}; \quad (\text{A.6})$$

die Ortsfunktion $u(\mathbf{r})$ genügt dann der *zeitfreien Schrödingergleichung*

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 u + Vu = \hbar\omega u \quad (\text{A.7a})$$

oder, mit $E = \hbar\omega$, in der meist benutzten Schreibweise

$$\nabla^2 u + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V)u = 0, \quad (\text{A.7b})$$

die unter Einhaltung der Normierung

$$\int d\tau u^* u = 1 \quad (\text{A.8})$$

zu lösen ist. Eine solche Lösung existiert nicht für jeden Wert des Separationsparameters ω oder E , vielmehr gibt es eine Folge einzelner diskreter Werte E_n (*Eigenwerte*), zu denen normierbare Eigenfunktionen u_n existieren ("Eigenwertspektrum"). Die Eigenwerte lassen sich nach einem oder mehreren Parametern n ordnen, die *Quantenzahlen* heißen. Zu jedem Eigenwert gehört eine, oder auch eine endliche Zahl von linear unabhängigen Lösungen; im letzten Fall spricht man von *Entartung* des Eigenwertes.

Formal läßt sich der Übergang von der klassischen Korpusselmechanik zur quantentheoretischen Wellenmechanik vollziehen, indem man die klassischen Größen Impuls, Energie usw. durch *Operatoren* ersetzt, welche auf die Wellenfunktion ψ wirken. Diese Operatoren gewinnt man aus der kanonischen Formulierung der klassischen Mechanik, indem man den Impuls \mathbf{p} einer Korpussel durch den Operator (\hbar/i) grad ersetzt. So entsteht als Operator der kinetischen Energie

$$T = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (\text{A.9})$$

und als Operator des Drehimpulses

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} (\mathbf{r} \times \text{grad}), \quad (\text{A.10})$$

während V , das nicht den Impuls enthält, unverändert bleibt. Der auf der linken Seite von Gln. (A.1) und (A.7a) auftretende Operator ist daher der Hamiltonoperator

$$H = T + V = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V, \quad (\text{A.11})$$

so daß E die Energie des Zustandes u ist.

Von jedem Operator Ω läßt sich der *Erwartungswert*

$$\langle Q \rangle = \int d\tau \psi^* \Omega \psi \quad (\text{A.12a})$$

bilden, den die zu Ω entsprechende klassische Größe bei einer Messung im Zustand ψ annimmt. Für das Integral (A.12a) schreiben wir auch symbolisch

$$\int d\tau \psi^* \Omega \psi = \langle \psi | \Omega | \psi \rangle \quad (\text{A.12b})$$

und entsprechend für das Normierungsintegral

$$\int d\tau \psi^* \psi = \langle \psi | \psi \rangle = 1, \quad (\text{A.5'})$$

im Hinblick auf die noch zu erläuternde Hilbertraum-Notierung.

Zu jedem Operator Ω gehört sein eigenes Eigenwertproblem

$$\Omega \chi_n = \Omega_n \chi_n \quad (\text{A.13})$$

mit Eigenwerten Ω_n und Eigenfunktionen χ_n . Ist χ_n mit einer Eigenfunktion u_n des Hamiltonoperators H identisch, so ist die zu χ_n gehörige physikalische Größe gleichzeitig mit der Energie E scharf definiert. Dies gilt z.B. bei Zentralkräften für die Drehimpulsoperatoren L_z und L^2 . Allgemein ist das Kriterium dafür, daß zwei Operatoren das gleiche System von Eigenfunktionen besitzen, ihre Vertauschbarkeit (also z.B. $H\Omega = \Omega H$).

Die Eigenfunktionen der Differentialgleichung (A.7a,b) zu der Randbedingung (A.8) bilden ein *vollständiges normiertes Orthogonalsystem*,

$$\int d\tau u_n^* u_m = \delta_{nm}. \quad (\text{A.14})$$

Jede normierbare Funktion $f(\mathbf{r})$ läßt sich daher in eine Reihe

$$f = \sum_n c_n u_n \quad (\text{A.15a})$$

mit

$$c_n = \int d\tau u_n^* f = \langle u_n | f \rangle \quad (\text{A.15b})$$

entwickeln. Dann gilt die Vollständigkeitsrelation

$$\int d\tau |f|^2 = \sum_n |c_n|^2. \quad (\text{A.15c})$$

Im Fall der Entartung, wenn also k linear unabhängige Lösungen $u_{n1}, u_{n2}, \dots, u_{nk}$ zum Eigenwert E_n gehören, ist jede Funktion

$$u_n = \sum_{i=1}^k \alpha_i u_{ni} \quad (\text{A.16})$$

mit beliebigen Koeffizienten α_i wieder eine Lösung. Durch geeignete Wahl der α_i lassen sich stets k neue Eigenfunktionen zu E_n bilden, die normiert und zueinander orthogonal sind.

Ein stationärer Zustand der Form von Gl. (A.6) ist eine spezielle Lösung der Gl. (A.1), deren vollständige Lösung

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n c_n u_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} \quad (\text{A.17})$$

lautet. Eine solche *nichtstationäre* Lösung enthält verschiedene Energiewerte $E_n = \hbar\omega_n$. Die Anwendung der Gln. (A.15a–c) ergibt dann

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1, \quad (\text{A.18})$$

so daß $|c_n|^2$ als die Wahrscheinlichkeit gedeutet werden kann, die Korpuskel im Zustand u_n mit der Energie E_n anzutreffen.

Diese Ausführungen gelten für ein diskretes Energiespektrum (“Punktspektrum”). Tritt daneben ein Kontinuum (“Streckenspektrum”) auf, so ist das System der Eigenfunktionen nur vollständig und zur Reihenentwicklung geeignet, wenn man beide Teile berücksichtigt. Anstelle von Gl. (A.17) tritt dann

$$\psi = \sum_n c_n u_n e^{-iE_n t/\hbar} + \int dE c(E) u(E) e^{-iEt/\hbar}, \quad (\text{A.17}')$$

Dabei genügen auch die $u(E)$ im kontinuierlichen Spektrum der Schrödingergleichung (A.7). Normiert man sie mit Hilfe der Diracschen δ -Funktion gemäß

$$\int d\tau u^*(E) u(E') = \delta(E - E'),$$

so tritt anstelle von Gl. (A.18)

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 + \int dE |c(E)|^2 = 1, \quad (\text{A.18}')$$

so daß $|c(E)|^2 dE$ als Wahrscheinlichkeit gedeutet werden kann, das System im Energiebereich zwischen E und $E + dE$ aufzufinden.

I. Allgemeine Begriffe

Mathematische Vorbemerkung. Ist Ω ein Operator mit den Eigenwerten ω_n und den orthonormierten Eigenfunktionen χ_n , ist also

$$\Omega \chi_n = \omega_n \chi_n, \quad \int d\tau \chi_m^* \chi_n = \delta_{mn}, \quad (\text{AI.1})$$

so können die Funktionen eines anderen orthonormierten Systems $\{\varphi_\mu\}$ nach den χ_n entwickelt werden,

$$\varphi_\mu = \sum_n U_{\mu n} \chi_n \quad (\text{AI.2})$$

mit Koeffizienten $U_{\mu n}$. Dann folgt aus dem Entwicklungssatz, Gl. (A.15), die *Matrix*

$$\Omega_{\mu\nu} = \int d\tau \varphi_\nu^* \Omega \varphi_\mu = \langle \varphi_\nu | \Omega | \varphi_\mu \rangle = \sum_n U_{\nu n}^* U_{\mu n} \omega_n. \quad (\text{AI.3})$$

Die Angabe einer solchen Matrix ist äquivalent zur Realisierung des Operators Ω mit Hilfe von Differentiationsvorschriften. Aus Gl. (AI.2) folgt

$$\langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle \sum_n U_{\mu n}^* U_{\nu n} = \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{AI.4})$$

Eine Koeffizientenmatrix U , die der Gl. (AI.4) genügt, heißt eine *unitäre Matrix*. Definieren wir noch die zu U *adjungierte Matrix* U^\dagger durch die Relationen

$$U_{\nu m}^\dagger = U_{m\nu}^*, \quad (\text{AI.5})$$

so können wir die Gl. (AI.3) und (AI.4) auch schreiben

$$\Omega = U \Omega^0 U^\dagger; \quad U U^\dagger = U^\dagger U = \mathbf{1}, \quad (\text{AI.6a})$$

wobei Ω^0 die Diagonalmatrix

$$\Omega_{mn}^0 = \omega_n \delta_{mn}$$

zum System $\{\chi_n\}$ und $\mathbf{1}$ die Einheitsmatrix bedeuten. Umgekehrt gilt

$$\Omega^0 = U^\dagger \Omega U. \quad (\text{AI.6b})$$

Die Lösung des Eigenwertproblems zur Differentialgleichung (A.1) ist also gleichbedeutend mit einer *unitären Transformation* der Matrix Ω auf Hauptachsen. Man beachte, daß diese Algebraisierung eines Problems der Analysis auf lineare Gleichungen mit *unendlich vielen* Unbekannten führt.

Im *Hilbertraum* werden diese algebraischen Verhältnisse geometrisiert. Jede normierbare Funktion $f(\mathbf{r})$ stellt einen *Hilbertvektor* $|f\rangle$ dar. Jedes vollständige orthonormierte Funktionensystem $\{\chi_n\}$ spannt ein Achsenkreuz von Einheitsvektoren $|\chi_n\rangle$ auf, nach dem sich jeder Hilbertvektor $|f\rangle$ in Komponenten

$$f_m = \langle \chi_m | f \rangle = \int d\tau \chi_m^* f \quad (\text{AI.7})$$

zerlegen läßt. Ein Integral der Form von Gl. (AI.7) wird daher als *skalare Produkt* der Hilbertvektoren $|f\rangle$ und $|\chi_m\rangle$ bezeichnet. Ein Operator Ω kann als *Tensor* im Hilbertraum aufgefaßt werden, dessen Komponentenzerlegung nach einem Achsenkreuz $\{\varphi_\mu\}$ auf die in Gl. (AI.3) definierten Tensorkomponenten (= Matrixelemente) führt. Gleichung (AI.6b) kann daher auch als Hauptachsentransformation des Tensors Ω bezeichnet werden, dessen Hauptachsen durch die Einheitsvektoren $|\chi_n\rangle$ nach ihrer Richtung und durch die Eigenwerte ω_n nach ihrer Größe festgelegt sind.

1. Aufgabe. Erwartungswerte von Impuls und Kraft

Man zeige die Gültigkeit der klassischen Beziehung

$$\mathbf{K} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \quad (1.1)$$

zwischen Kraft \mathbf{K} und Impuls \mathbf{p} für die Erwartungswerte $\langle \mathbf{K} \rangle$ und $\langle \mathbf{p} \rangle$ der entsprechenden Operatoren im Zustand ψ .

Lösung. Mit $\mathbf{K} = -\text{grad } V$ und dem Impulsoperator $\mathbf{p} = (\hbar/i) \text{ grad}$ werden die Erwartungswerte für den Zustand ψ :

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{K} \rangle &= -\int d\tau \psi^* (\text{grad } V) \psi; \\ \langle \mathbf{p} \rangle &= \frac{\hbar}{i} \int d\tau \psi^* \text{grad } \psi. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Mit

$$\frac{d}{dt}(\psi^* \text{grad } \psi) = \dot{\psi}^* \text{grad } \psi + \psi^* \text{grad } \dot{\psi}$$

entsteht bei partieller Integration im zweiten Term

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{\hbar}{i} \int d\tau (\dot{\psi}^* \text{grad } \psi - \dot{\psi} \text{grad } \psi^*).$$

Hier ersetzen wir $\dot{\psi}^*$ und $\dot{\psi}$ mit Hilfe der Schrödingergleichungen

$$\frac{\hbar}{i} \dot{\psi}^* = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V\psi^*; \quad -\frac{\hbar}{i} \dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi.$$

Dann folgt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\tau (\nabla^2 \psi^* \nabla \psi + \nabla^2 \psi \nabla \psi^*) \\ &\quad + \int d\tau V(\psi^* \nabla \psi + \psi \nabla \psi^*). \end{aligned}$$

Das erste Integral verschwindet identisch. Im zweiten Integral ergibt partielle Integration

$$\begin{aligned} &= \int d\tau (\psi^* V \nabla \psi - \psi^* \nabla (V\psi)) \\ &= \int d\tau [\psi^* V \nabla \psi - \psi^* (V \nabla \psi + \psi \nabla V)] = -\int d\tau \psi^* (\nabla V) \psi, \end{aligned}$$

und das ist nach Gl. (1.2) gerade gleich $\langle \mathbf{K} \rangle$, so daß in der Tat

$$\langle \mathbf{K} \rangle = \frac{d}{dt}\langle \mathbf{p} \rangle \quad (1.3)$$

folgt wie behauptet.

Ann. Gleichung (1.2) für $\langle \mathbf{p} \rangle$ kann mit einer partiellen Integration auch in

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \frac{\hbar}{2i} \int d\tau (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*)$$

umgeformt werden. Hier tritt die Strömungsdichte s von Gl. (A.3) im Integranden auf, so daß wir auch $\langle \mathbf{p} \rangle = m\langle s \rangle$ schreiben können. Wegen der klassischen Beziehung $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}}$ zwischen Impuls \mathbf{p} und Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{r}}$ gibt diese Relation einen Anhalt für die Anwendbarkeit der unrelativistischen Theorie, $\langle s \rangle \ll c$.

2. Aufgabe. Erwartungswerte von Drehimpuls und Moment

Analog zur vorigen Aufgabe soll die Gültigkeit des Drehimpulssatzes

$$\frac{d}{dt}\langle \mathbf{L} \rangle = \langle \mathbf{M} \rangle \quad (2.1)$$

für die Erwartungswerte des Drehimpulses $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ und des Drehmoments $\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{K}$ mit $\mathbf{K} = \text{grad } V$ gezeigt werden.

Lösung. Mit dem Operator $\mathbf{p} = (\hbar/i)\nabla$ sind die Erwartungswerte der Operatoren \mathbf{L} und \mathbf{M}

$$\langle \mathbf{L} \rangle = \frac{\hbar}{i} \int d\tau \psi^* (\mathbf{r} \times \nabla) \psi, \quad (2.2)$$

$$\langle \mathbf{M} \rangle = - \int d\tau \psi^* (\mathbf{r} \times \nabla) \psi. \quad (2.3)$$

Wir bilden

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{L} \rangle = \frac{\hbar}{i} \int d\tau [\dot{\psi}^* (\mathbf{r} \times \nabla \psi) + (\mathbf{r} \times \nabla \dot{\psi})]$$

und setzen im zweiten Term

$$\psi^* \nabla \dot{\psi} = \nabla (\psi^* \dot{\psi}) - \dot{\psi} \nabla \psi^*.$$

Wenden wir hier die allgemeine Vektorregel

$$\int d\tau (\mathbf{r} \times \nabla f) = 0 \quad (2.4)$$

auf $f = \psi^* \dot{\psi}$ an, so folgt

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{L} \rangle = \frac{\hbar}{i} \int d\tau [\dot{\psi}^* (\mathbf{r} \times \nabla \psi) - \dot{\psi} (\mathbf{r} \times \nabla \psi^*)].$$

Hier ersetzen wir $\dot{\psi}^*$ und $\dot{\psi}$ mit Hilfe der Schrödingergleichungen

$$\frac{\hbar}{i} \dot{\psi}^* = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^* + V\psi^*; \quad -\frac{\hbar}{i} \dot{\psi} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi; \quad (2.5)$$

dann entsteht

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{L} \rangle = & -\frac{\hbar^2}{2m} \int d\tau \mathbf{r} \times (\nabla^2 \psi^* \nabla \psi + \nabla^2 \psi \nabla \psi^*) \\ & + \int d\tau V \mathbf{r} \times (\psi^* \nabla \psi + \psi \nabla \psi^*). \end{aligned} \quad (2.6)$$

Im ersten Integral wird die Klammer

$$\nabla^2 \psi^* \nabla \psi + \nabla^2 \psi \nabla \psi^* = \nabla (\nabla \psi^* \cdot \nabla \psi).$$

Anwendung von Gl. (2.4) auf dies Integral zeigt, daß der erste Term in Gl. (2.6) verschwindet. Das zweite Integral schreiben wir um in

$$\int d\tau \mathbf{r} \times (V \nabla (\psi^* \psi)) = - \int d\tau \psi^* \psi (\mathbf{r} \times \nabla V),$$

und das ist nach Gl. (2.3) der Erwartungswert des Drehmoments, womit Gl. (2.1) bewiesen ist.