

**W. Thirring**

**Lehrbuch der  
Mathematischen  
Physik**

**3**

---

**Quantenmechanik  
von Atomen  
und Molekülen**

**Springer-Verlag Wien New York**



8061971

T447

Bd.3

TIX  
d.3

**W. Thirring**

# Lehrbuch der Mathematischen Physik



**3**

---

## Quantenmechanik von Atomen und Molekülen



E8061971



**Springer-Verlag Wien New York**

o. Univ.-Prof. Dr. Walter Thirring  
Institut für Theoretische Physik  
Universität Wien, Österreich

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt.  
Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung,  
des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe  
auf photomechanischem oder ähnlichem Wege  
und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen,  
bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.  
© 1979 by Springer-Verlag/Wien  
Printed in Austria

Mit 22 Abbildungen

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

**Thirring, Walter:**

Lehrbuch der Mathematischen Physik / W. Thirring.

— Wien, New York : Springer.

3. Quantenmechanik von Atomen und Molekülen. —  
1979.

ISBN 3-211-81538-4 (Wien, New York)

ISBN 0-387-81538-4 (New York, Wien)

ISBN 3-211-81538-4 Springer-Verlag Wien-New York  
ISBN 0-387-81538-4 Springer-Verlag New York-Wien

## VORWORT

In diesem dritten Teil der mathematischen Physik habe ich versucht, die Quantenmechanik axiomatisch aufzubauen und zu relevanten Anwendungen zu gelangen. In der axiomatischen Literatur gewinnt man manchmal den Eindruck, es gehe vornehmlich darum, durch veredelnde Abstraktionsprozesse die Physik von allen irdischen Schlacken zu befreien und sie dementsprechend dem einfachen Verstand zu entrücken. Hier wird jedoch das Ziel verfolgt, konkrete Resultate zu liefern, die sich mit experimentellen Tatsachen vergleichen lassen. Alles andere ist nur als Hilfsmittel zu betrachten und nach pragmatischen Gesichtspunkten auszuwählen. Aber gerade deswegen scheint es mir geboten, die Methoden der neueren Mathematik heranzuziehen. Nur durch sie gewinnt das Gewebe des logischen Fadens eine glatte Struktur, sonst verfilzt es sich, besonders bei der Theorie unbeschränkter Operatoren, in einem Gestrüpp unüberschaubarer Details. Ich habe mich bemüht, dieses mathematische Rüstzeug, welches auch den Grundstock für den nächsten Band bildet, möglichst vollständig zu bringen. Viele Beweise mußten allerdings in Übungsaufgaben untergebracht werden. Das Hauptaugenmerk habe ich darauf gelegt, die üblichen Rechnungen ungewisser Genauigkeit durch solche mit Fehlergrenzen zu ersetzen, um so die rauhen Sitten der theoretischen Physik zu den kultivierteren der Experimentalphysik zu verfeinern.

Die vorangegangenen Bände werden im Text mit (I, ...) und (II, ...) zitiert, die allgemeine mathematische Terminologie ist in I zu finden. Die riesige Literatur über den Gegenstand konnte nur sporadisch angeführt werden, der historisch interessierte Leser kann etwas mehr darüber in dem umfassenden Werk von M. Reed und B. Simon finden.

Unter den vielen Kollegen, denen ich Dank für ihre Hilfe schulde, seien F. Gesztesy, H. Grosse, P. Hertel, M. und T. Hoffmann-Ostenhof, H. Narnhofer, L. Pittner, A. Wehrl, E. Weimar genannt und last but not least F. Wagner, die unleserliche Skizzen in ein kalligraphisches Meisterwerk verwandelte.

Wien, im Februar 1979

Walter Thirring

## IM TEXT ERKLÄRTE SYMBOLE

$p, q$	Impuls- und Ortskoordinaten	Seite 1
$\psi$	Schrödinger-Funktion	Seite 1
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum	Seite 3
$\vec{L}$	Bahndrehimpuls	Seite 3
$\ell$	Drehimpulsquantenzahl	Seite 3
$Z$	Kernladung	Seite 3
$r_b$	Bohrscher Radius	(1.2,3)
$R_y$	Rydberg	(1.2,4)
$\mathbf{E}$	Vektorraum	(2.1,1)
$\mathbf{C}$	Menge der komplexen Zahlen	(2.1,1)
$\  \cdot \ $	Norm	(2.1,4)
$\  \cdot \ _p$	p-Norm	(2.1,5;6)
$\mathcal{Q}^p$	Folgenraum	(2.1,6;2)
$L^p(\mathbf{K}, \mu)$	Maßraum	(2.1,5;6)
$\langle \cdot   \cdot \rangle$	Skalarprodukt	(2.1,7)
$e_\gamma$	Basisvektor	(2.1,12;3)
$\mathbf{E}'$	Dualraum	(2.1,16)
$\mathcal{L}(\mathbf{E}, \mathbf{F})$	Raum der stetigen linearen Abbildungen	(2.1,24)
$\mathcal{B}(\mathbf{E})$	Raum der beschränkten Operatoren	(2.1,24)
$a^*$	Adjungierter Operator	(2.1,26;3)
w-lim	Schwacher Limes	(2.1,27)
s-lim	Starker Limes	(2.1,27)
lim	Normlimes	(2.1,27)
$\text{Sp}(a)$	Spektrum	(2.2,13)
$a \geq b$	Operator-Teilordnung	(2.2,16)
$X(A)$	Charaktermenge	(2.2,25)
$(\Delta_w(a))^2 =$ $= (\Delta a)^2 = \Delta a^2$	Schwankungsquadrat	(2.2,33;3)
$\mathcal{P}$	Propositionssystem	(2.2,35)
$p_1 \wedge p_2$	Durchschnitt von Propositionen	(2.2,35;i)
$p_1 \vee p_2$	Vereinigung von Propositionen	(2.2,35;ii)
$\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$	Spinmatrizen	(2.2,37)
$\pi$	Darstellung	(2.3,1)
$M'$	Kommutante	(2.3,4)
$Z$	Zentrum	(2.3,4)
$\Theta(x)$	$\Theta$ -Funktion	(2.3,14)

$\sigma_p(a)$	Punktspektrum	(2.3,16)
$\sigma_{a.c}(a)$	Absolut stetiges Spektrum	(2.3,16)
$\sigma_s(a)$	Singuläres Spektrum	(2.3,16)
$\sigma_{ess}(a)$	Wesentliches Spektrum	(2.3,18;4)
$\text{Tr } m$	Spur	(2.3,19)
$C_1$	Spurklasseoperatoren	(2.3,21)
$C_2$	Hilbert-Schmidt-Operatoren	(2.3,21)
$C$	Kompakte Operatoren	(2.3,21)
<b>T</b>	Zeitordnungssymbol	(2.4,10;3)
$D(a)$	Definitionsbereich	(2.4,12)
$\text{Ran}(a)$	Bildbereich	(2.4,12)
$\Gamma(a)$	Graph	(2.4,15)
$a \supset b$	Erweiterung	(2.5,1)
$Q(q)$	Formbereich	(2.5,17)
$\mathcal{W}$	Weyl-Algebra	(3.1,1)
$(z z')$	Skalarprodukt	(3.1,2;1)
$ l,m\rangle$	Drehimpuls-Eigenvektoren	(3.2,13)
$L_{\pm}$	Zirkulare Komponenten von L	(3.2,13)
$\text{ad}_{\mathbb{H}}^n(a)$	(Derivation) <sup>n</sup>	(3.3,1)
$P_{a.c}$	Projektor auf das absolut stetige Spektrum	(3.4,4)
$A$	Algebra der asymptotischen Konstanten	(3.4,6)
$a_{\pm}$	Limes einer asymptotischen Konstante	(3.4,6)
$\tau_{\pm}$	Homomorphismus: $A \rightarrow A_{\pm}$	(3.4,6)
$\Omega_{\pm}$	Mölleroperatoren	(3.4,7;4)
$P_{\alpha}$	Projektor, der $H_{\alpha}$ entspricht	(3.4,17)
$Q_{\alpha\pm}$	Kanalzerlegung von $P_{a.c}$	(3.4,17)
$S_{\alpha\beta}$	S-Matrix der Wechselwirkungsdarstellung	(3.4,23)
$P_k(\alpha)$	Projektionsoperator vom gestörten $H(\alpha)$	(3.5,1)
$t(k)$	t-Matrix	Seite 151
$f(k; \vec{n}', \vec{n})$	Winkelabhängigkeit der auslaufenden Kugelwelle	(3.6,10;3)
$D$	Verzögerungsoperator	(3.6,17)
$\sigma(k, k_0)$	Differentieller Wirkungsquerschnitt	(3.6,19)
$\sigma_t$	Totaler Wirkungsquerschnitt	(3.6,19)
$a$	Streulänge	(3.6,23;5)
$\vec{F}$	Runge-Lenz-Vektor	(4.1,7)
$A_k, B_k$	Erzeugende von $O(4)$	(4.1,8)

## INHALTSVERZEICHNIS

IM TEXT ERKLÄRTE SYMBOLE	IX
1. EINLEITUNG	
1.1 Die Struktur der Quantentheorie	1
1.2 Größenordnungen atomarer Systeme	3
2. DIE MATHEMATISCHE FORMULIERUNG DER QUANTENMECHANIK	
2.1 Lineare Räume	9
2.2 Algebren	19
2.3 Darstellungen im Hilbertraum	34
2.4 Einparametrische Gruppen	48
2.5 Unbeschränkte Operatoren und quadratische Formen	60
3. QUANTENDYNAMIK	
3.1 Das Weyl-System	75
3.2 Der Drehimpuls	84
3.3 Die Zeitentwicklung	93
3.4 Der Limes $t \rightarrow \pm \infty$	109
3.5 Störungstheorie	129
3.6 Stationäre Streutheorie	148
4. ATOMARE SYSTEME	
4.1 Das Wasserstoffatom	167
4.2 Das H-Atom in äußeren Feldern	180
4.3 Heliumartige Atome	190
4.4 Streuung am einfachen Atom	217
4.5 Komplexe Atome	231
4.6 Kernbewegung und einfache Moleküle	242
LITERATUR	254
SACHVERZEICHNIS	260



# 1. EINLEITUNG

## 1.1 Die Struktur der Quantentheorie

Die Quantenmechanik verändert die Struktur der klassischen Theorie auf eine unerwartete Art. Wir haben in I gesehen, daß in der klassischen Mechanik die Observablen eine Algebra von Funktionen über dem Phasenraum (der  $p$  und  $q$ ) bilden und Zustände Wahrscheinlichkeitsmaße darauf sind. Die Zeitentwicklung wird durch ein Hamiltonsches Vektorfeld bestimmt. Man könnte nun vermuten, daß für die Atomphysik dieses Vektorfeld etwas abgeändert werden muß oder gar seine Hamiltonsche Struktur verliert. Tatsächlich tritt ein wesentlich drastischerer Bruch mit den klassischen Vorstellungen ein. Die Algebra der Observablen ist nicht mehr kommutativ, vielmehr genügen Ort und Impuls den berühmten **Vertauschungsrelationen**

$$q p - p q = i \hbar. \quad (1.1,1)$$

Da Matrixalgebren nicht kommutativ sind, hat man dies zunächst Matrixmechanik genannt. Allerdings sieht man sofort, daß für endlichdimensionale Matrizen der **Kommutator** (1.1,1) nie proportional zur Einheitsmatrix sein kann (man nehme die Spur), und so hat man zunächst versucht,  $p$  und  $q$  durch unendlichdimensionale Matrizen darzustellen. Dies hat jedoch auf eine schlechte Fährte geführt, unendlichdimensionale Matrizen sind kein günstiger mathematischer Rahmen. Den richtigen Weg hat J. v. Neumann gewiesen, und durch die Theorie der  $C^*$ - und  $W^*$ -Algebren hat man heute ein ausgefeiltes und verhältnismäßig durchsichtiges Werkzeug für die Quantentheorie zur Verfügung. Es gibt allerdings etliche technische Komplikationen, wenn man mit unbeschränkten Operatoren hantiert, so daß die bessere Charakterisierung der Nichtkommutativität die Form ( $\hbar = 1$ )

$$e^{i\alpha q} e^{i\beta p} e^{-i\alpha q} = e^{i\beta(p-\alpha)} \quad (1.1,2)$$

hat.

Historisch hat freilich Schrödinger die Quantenmechanik zunächst in eine andere Richtung gelenkt. In der nach ihm benannten Gleichung werden  $q$  und  $p$  durch Multiplikations- und Differentialoperatoren dargestellt, die auf die **Schrödingersche  $\psi$ -Funktion** wirken. Diese wurde als **Wahrscheinlichkeitsamplitude** gedeutet, sie ist komplexwertig, und  $|\psi|^2$  gibt die **Wahrscheinlichkeitsver-**

teilung in dem durch sie bestimmten Zustand an. Bei Superposition der Lösungen dieser linearen Gleichung ergibt sich dann **Interferenz der Wahrscheinlichkeiten**, ein klassisch gänzlich unbegreifliches Phänomen.  $\psi$  wurde später axiomatisch als Vektor im Hilbertraum charakterisiert, doch es blieb äußerst sonderbar, daß hier ein (komplexer) Hilbertraum auftritt, aus dem dann die Wahrscheinlichkeiten herauskommen.

Im Laufe der Zeit wurde nun der Ursprung dieses Hilbertraumes ausgegraben: Für einen Zustand wird man allgemein fordern, daß er durch ein **positives lineares Funktional** dargestellt wird, wobei positiv heißen soll, daß der Erwartungswert  $\langle a^2 \rangle$  des Quadrates einer Observablen  $a$  immer positiv ausfallen muß. Es stellt sich nun heraus, daß jedem Zustand eine Darstellung der Observablen durch lineare Operatoren in einem Hilbertraum zugeordnet ist. Es mag zunächst beunruhigen, daß jeder Zustand eine neue Darstellung der durch (1.1,2) charakterisierten Algebra bringt, wie sich zeigt, sind sie jedoch alle äquivalent. Das Schema der Quantentheorie fügt also nicht neue Postulate zu dem klassischen hinzu, es läßt nur dasjenige der Kommutativität der Algebra der Observablen fallen. Dies bedingt, daß es jetzt keine Zustände mehr gibt, bei denen immer Erwartungswert des Produktes = Produkt der Erwartungswerte gilt. Ein solcher wäre ja ein algebraischer Isomorphismus in die gewöhnlichen Zahlen, was bei einer nicht kommutativen Algebra schwer möglich ist. Daher ist dann das Auftreten von **Schwankungsquadraten**  $(\Delta a)^2 := \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2 \neq 0$  unvermeidlich, was die indeterministischen Züge der Theorie bewirkt. Da die Quantenmechanik experimentell glänzend bestätigt ist, sprechen die zahlreichen daraus entstehenden Paradoxa nur gegen das an klassischen Objekten geschulte menschliche Denken.

Die Quantentheorie sagt einem, an welcher Stelle die klassische Logik fehlt: das relative „tertium non datur“ ist nicht gültig. Dies heißt etwa bei dem berühmten Zwei-Schlitz-Experiment folgendes: Nachdem „das Teilchen geht durch Schlitz 1“ und „das Teilchen geht durch Schlitz 2“ die einzigen und einander ausschließenden Möglichkeiten sind, schließt die klassische Logik, daß „das Teilchen geht durch Schlitz 1 und trifft dann auf dem Schirm auf“ und „das Teilchen geht durch Schlitz 2 und trifft dann auf dem Schirm auf“ ebenfalls die einzigen und einander ausschließenden Möglichkeiten sind. Die Quantenlogik bestreitet diesen Schluß mit dem Hinweis auf die irreparablen Veränderungen des Zustands, welche die Kontrolle der Aussagen am System bewirkt. Die Regeln der **Quantenlogik** lassen sich ebenso wie die der klassischen Logik konsistent formalisieren. Dennoch dringt die Quantenphysik in eine dem menschlichen Geist fremdere Welt ein als etwa die Relativitätstheorie, sie fordert ein radikaleres Umdenken.

Die mathematischen Schwierigkeiten, die aus der Nichtkommutativität entstehen, hat man zu meistern gelernt. Ja, die ihr entsprechenden Schwankungen vereinfachen manche Probleme. So entschärfen die Schwankungen der

kinetischen Energie (**Nullpunktenergie**) die Singularitäten der Coulombpotentiale, so daß das in der klassischen Mechanik so lästige Problem der Zusammenstoßbahnen wegfällt. Die eindeutige Fortsetzbarkeit der Zeitentwicklung von  $t = -\infty$  bis  $t = +\infty$  ist für (nichtrelativistische) Systeme mit  $1/r$ -Potentialen in der Quantentheorie gewährleistet. In einem gewissen Sinne sind letztere nur eine kleine Störung der kinetischen Energie, und freie Teilchen sind eine brauchbare Vergleichsbasis. Auch rechentechnisch ist man in der Quantenmechanik vielfach weiter als klassisch. So lassen sich etwa die Energieniveaus des He-Atoms quantenmechanisch mit phantastischer Genauigkeit ermitteln, während für das entsprechende klassische Problem nur relativ grobe Abschätzungen vorliegen.

## 1.2 Größenordnungen atomarer Systeme

In groben Zügen lassen sich die Eigenschaften quantenmechanischer Systeme verstehen, indem man der klassischen Mechanik Diskretheit und Schwankungen verschiedener Größen aufpfropft. Ihre Größe wird durch das Plancksche **Wirkungsquantum**  $\hbar$  bestimmt, welches besser Drehimpulsquantum heißen sollte. Der Bahndrehimpuls  $L$  kann nämlich in der Quantentheorie nur die Werte  $\ell\hbar$ ,  $\ell = 0, 1, 2 \dots$  annehmen. Bewegt sich etwa ein Elektron im Coulombfeld eines Kernes (Kernladung  $Z$ ), so ist seine Energie

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{L^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.2,1)$$

Für Kreisbahnen ( $p_r = 0$ ) besagt die Quantisierung des Drehimpulses

$$E(r) = \frac{\ell^2 \hbar^2}{2mr^2} - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.2,2)$$

Dies nimmt für

$$r = \frac{\ell^2 \hbar^2}{mZe^2} =: \frac{\ell^2}{Z} r_b = \frac{\ell^2}{Z} \cdot (\text{Bohrscher Radius}) \quad (1.2,3)$$

das Minimum

$$E = - \frac{(Ze^2)^2}{2} \frac{m}{\ell^2 \hbar^2} = - \frac{Z^2}{\ell^2} \frac{e^2}{2r_b} =: - \frac{Z^2}{\ell^2} (\text{Rydberg} =: \text{Ry}) \quad (1.2,4)$$

an (**Balmersche Formel**). Für  $\ell = 0$  wäre allerdings  $r = 0$ ,  $E = \infty$ , aber hier kommt die aus (1.1,1) entspringende Ungleichung für die Schwankungen  $\Delta p \Delta q \geq \hbar/2$  (**Unschärferelation**) zu Hilfe, um das System zu stabilisieren. Es wird  $\langle p_r^2 \rangle \geq (\Delta p_r)^2 \approx \hbar^2/r^2$  (**Nullpunktenergie**) und somit trägt dieser Teil der kinetischen Energie soviel wie der Zentrifugalterm mit  $\ell = 1$  bei. So bekommt

man tatsächlich die richtige Energie des Grundzustands. Natürlich ist dies keine mathematisch strenge Deduktion aus der Unschärferelation, es könnte ja  $1/r$  im Mittel groß werden, ohne daß  $\Delta r$  klein werden muß. Wir werden aber aus der Schrödingergleichung Verallgemeinerungen von  $\Delta p \Delta q \geq \hbar/2$  ableiten, die obigen Schluß rechtfertigen.

Nach dem Virialtheorem ist die Geschwindigkeit  $v$  des Elektrons durch

$$\frac{mv^2}{2} = -E = \frac{Z^2 e^4 m}{2\ell^2 \hbar^2} \Rightarrow v = \frac{Z}{\ell} \frac{e^2}{\hbar}$$

gegeben. Die universelle Geschwindigkeit  $e^2/\hbar$  ist etwa  $1/137 \times$  Lichtgeschwindigkeit. Mit wachsendem  $Z$  verliert die nichtrelativistische Theorie bald an Genauigkeit. Die relativistischen Korrekturen (durch die Massenveränderung und magnetische Wechselwirkungen) sind  $\approx v^2/c^2 \approx 10^{-5} Z^2$  und erscheinen zunächst als Feinstruktur, erreichen aber für schwere Kerne beachtliche Größen. Bei  $Z = 137$  geht überhaupt die Stabilität des Systems verloren. Relativistisch ist nämlich die kinetische Energie  $\sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2} - mc^2$ , steigt also für hohe Impulse nur mehr  $\approx cp \approx \hbar/r$  an. Entsprechend hat man dann anstelle von (1.2,2),

$$E(r) \approx \frac{\hbar c}{r} - \frac{Ze^2}{r} = \frac{\hbar c}{r} \left(1 - \frac{Z}{137}\right), \quad (1.2,5)$$

was für  $Z > 137$  nicht mehr von unten beschränkt ist. Was dann geschieht, kann nur die relativistische Quantentheorie beantworten und dies würde über den hier behandelten Stoff hinausführen.

Fügt man noch ein Elektron hinzu, wie etwa im Helium-Atom, so stört die Abstoßung der Elektronen die Lösbarkeit des Problems. Um uns über deren Auswirkung zu orientieren, versuchen wir eine möglichst einfache Annahme. Nachdem das Elektron nicht streng lokalisiert sein kann, stellen wir uns vor, seine Ladung erfülle homogen eine Kugel mit Radius  $R$ . Eine solche Ladungswolke erzeugt ein elektrostatisches Potential (Fig. 1)

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{3e}{2R} + \frac{e}{2R} \left(\frac{r}{R}\right)^2 & \text{für } r \leq R \\ -\frac{e}{r} & \text{für } r \geq R. \end{cases} \quad (1.2,6)$$

Die potentielle Energie von einem Elektron und dem Kern ist somit  $ZeV(0) = -3Ze^2/2R$ . Die kinetische Energie eichen wir am Wasserstoffatom, bei dem folgende Faustregel die richtige Zahl für die Grundzustandsenergie liefert: Eine Ladungswolke mit potentieller Energie  $-Ze^2/r_b$  kostet  $\hbar^2/2mr_b^2$  an kinetischer Energie. Wir setzen letztere  $9\hbar^2/8mR^2$ , denn  $R = 3r_b/2 =: R_H$  liefert dieselbe potentielle Energie. Ist das zweite Elektron ebenfalls eine homogen geladene

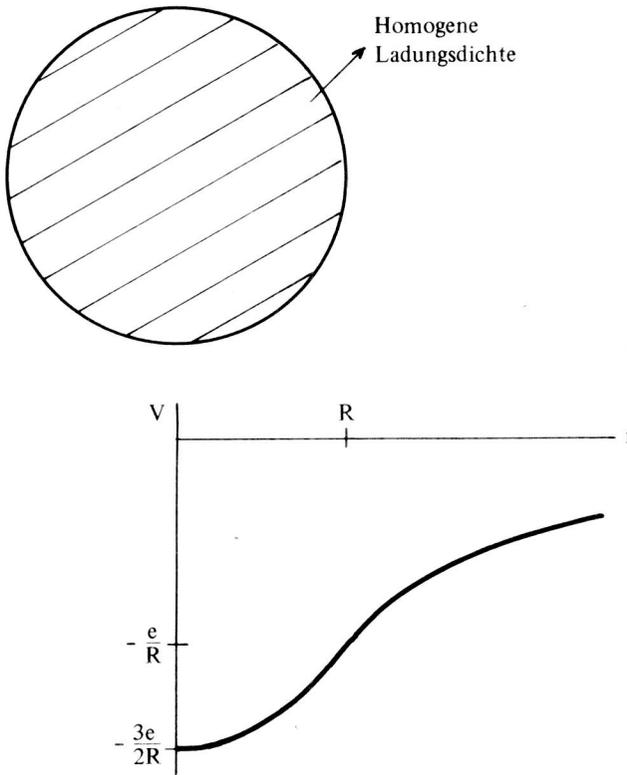


Fig. 1 Potential einer homogenen Ladungsverteilung

Kugel, die sich mit der anderen überdeckt, so ist die Abstoßung der Elektronen

$$-\frac{3}{4\pi R^3} 4\pi e^2 \int_0^R r^2 dr V(r) = \frac{6e^2}{5R}, \quad (1.2.7)$$

somit wird das Verhältnis

$$\frac{|\text{Anziehung Kern - Elektronen}|}{\text{Abstoßung der Elektronen}} = \frac{2 \cdot \frac{3Ze^2}{2R}}{\frac{6e^2}{5R}} = \frac{5Z}{2}. \quad (1.2.8)$$

Die Gesamtenergie wird somit

$$\begin{aligned}
 E(R) &= \text{Kinetische Energie} + \text{Kernanziehung} + \text{Elektronenabstoßung} = \\
 &= 2 \cdot \frac{9\hbar^2}{8mR^2} - 2 \cdot \frac{3Ze^2}{2R} \left(1 - \frac{2}{5Z}\right). \quad (1.2,9)
 \end{aligned}$$

Das Minimum bezüglich  $R$  ergibt sich bei  $R = R_{\min} = R_H / (Z - \frac{2}{5})$ :

$$E(R_{\min}) = -Ry \cdot 2Z^2 \left(1 - \frac{2}{5Z}\right)^2. \quad (1.2,10)$$

Ist  $Z = 2$ , wird  $R_{\min} = 5R_H/8$ , und die Energie hat den Wert  $-2Ry \cdot 64/25 = -2Ry \cdot 2,56$ . Für so eine primitive Abschätzung kommt dies dem experimentellen Resultat  $-2Ry \cdot 2,9$  recht nahe, und tatsächlich ist ein Helium-Atom nur etwa halb so groß wie das Wasserstoff-Atom. Aber in Wirklichkeit ist sogar für  $Z = 1$  ( $H^-$ ) die Energie etwas unter  $-Ry$ , während (1.2,10) nur  $-18/25 Ry$  anzeigt. Hier wird die Vorstellung zweier gleicher Kugeln unzutreffend, das äußere Elektron kann weit entweichen.

Hat man mehr als zwei Elektronen, so müssen einige parallele Spins haben, und das **Ausschließungsprinzip** wird für den räumlichen Aufbau der Atome wesentlich. Es verbietet Elektronen, denselben Platz einzunehmen. So steht in einem Atom mit  $N$  Elektronen und Radius  $R$  nur ein Volumen  $\approx R^3/N$  pro Teilchen zur Verfügung. Dadurch wird in ganz roher Näherung die Nullpunktsenergie eines Elektrons  $\approx \hbar^2 N^{2/3}/2mR^2$ , während die potentielle Energie  $\approx -e^2 Z/R$  sein wird. Das Minimum wird für  $R_{\min} = \hbar^2 N^{2/3}/me^2 Z$  erreicht und ist für die Gesamtenergie aller Elektronen

$$E(R_{\min}) = -\frac{e^4 Z^2 m}{2\hbar^2} N^{1/3}. \quad (1.2,11)$$

$R_{\min}$  ist ein mittlerer Radius, er geht für  $N = Z$  wie  $N^{-1/3}$ , und dementsprechend ist  $E \approx N^{7/3}$ . Die äußersten Elektronen, welche für die Chemie maßgeblich sind, sehen allerdings nur die abgeschirmte Kernladung, und ihre Bahnen haben Radien  $\approx \hbar^2/me^2$ . Ihr Beitrag  $\approx 10$  eV zur Gesamtenergie (1.2,11)  $\approx MeV$  für  $Z \sim 10^2$  ist jedoch unwesentlich.

Die chemischen Kräfte werden ebenfalls durch den energetisch günstigsten Kompromiß zwischen elektrostatischer und Nullpunktsenergie bedingt, wofür sich die unglückliche Bezeichnung **Austauschkkräfte** eingebürgert hat. Betrachten wir zunächst  $H_2^+$ , also ein System von zwei Protonen und einem Elektron. Offensichtlich ergibt sich eine negative potentielle Energie, wenn das Elektron gerade in der Mitte zwischen den Protonen sitzt. Aber kann man genügend gewinnen, um unter die Energie von  $H$  zu kommen, oder muß man das Elektron zu sehr einengen, so daß sich seine Nullpunktsenergie ungebührlich erhöht? Um diese Frage etwas quantitativer anzugehen, stellen wir uns das Elektron wieder als homogen geladene Kugel mit dem Potential (1.2,6) vor. Dabei sei

$R$  wie bei H gewählt, so daß bezüglich der Nullpunktenergie relativ zu Wasserstoff kein Unterschied besteht. Setzen wir, wie bei H, ein Proton in den Mittelpunkt (Fig. 2a), wird die potentielle Energie  $eV(0)$ . Berücksichtigt man die Coulomb-Abstoßung der Protonen, so verspürt das zweite Proton kein Potential, solange es außerhalb der Kugel ist. Dringt es bis zu einem Abstand  $r < R$  ein, so wächst seine Energie, denn

$$V(0) + V(r) + \frac{e^2}{r} \geq V(0). \quad (1.2,12)$$

So ergibt sich daher keine Bindung. Setzen wir jedoch die Protonen diametral zueinander im Abstand  $r$  vom Zentrum (Fig. 2b), so hat die gesamte potentielle Energie

$$2V(r) + \frac{e^2}{2r} = -\frac{3e^2}{R} + \frac{e^2}{R} \left(\frac{r}{R}\right)^2 + \frac{e^2}{2r} \quad (1.2,13)$$

für  $r = 2^{-2/3} \cdot R$  das Minimum

$$-\frac{3e^2}{2R} [2 - 2^{-1/3}] = -\frac{3e^2}{2R} 1,2. \quad (1.2,14)$$

Sie ist um den Faktor 1,2 gegenüber  $V(0)$ , der Energie von einem Proton außerhalb der Kugel, verstärkt, und es ist eine Bindung von  $H_2^+$  zu erwarten.

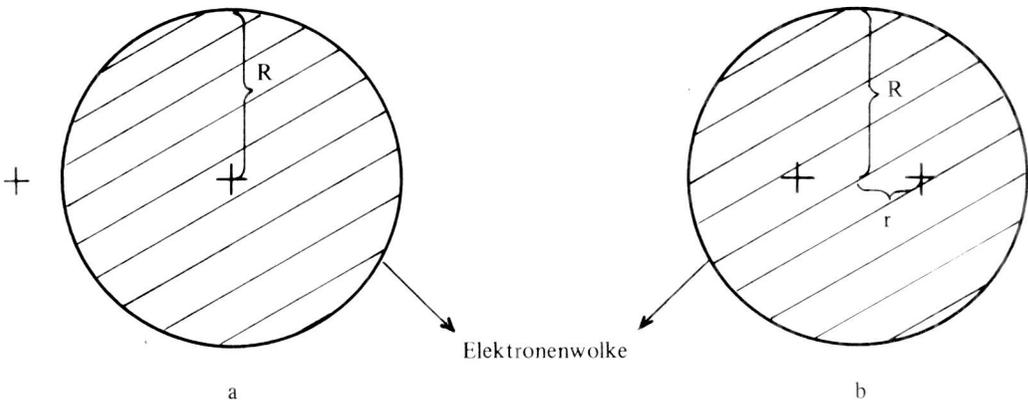


Fig. 2 Zwei Elektronenverteilungen für  $H_2^+$

Minimieren wir die Gesamtenergie bezüglich  $R$ , ist  $R_{\min} = R_H/1,2$  und  $E(R_{\min}) = -(1,2)^2 \text{ Ry}$ . Der Abstand  $2r$  der Protonen ist am Minimum  $2^{1/3} R_{\min} = 1,57 r_b$ , beträchtlich kleiner als der experimentelle Wert  $2r_b$ . Die Bindungsenergie  $((1,2)^2 - 1)\text{Ry} = 5,9 e$  beträgt auch mehr als das Doppelte des gemessenen Wertes, so daß hier das einfache Bild recht ungenau ist.

Betrachten wir schließlich noch das  $\text{H}_2$ -Molekül, und nehmen wir die H-Atome wieder als Kugeln an. Überlappen sie sich nicht, dann ist die elektrostatische Energie  $2 \times$  derjenigen eines H-Atoms, und sie üben keine Kräfte aufeinander aus. Durchdringen sich die Kugeln, so sinkt zunächst die Energie, da sich die Abstoßung der Elektronen vermindert (die Energie zweier homogen geladener Kugeln mit Abstand  $r < 2R$  ist  $< e^2/r$ ), während die anderen Verhältnisse gleich bleiben. Um zu sehen, wieviel Energie man gewinnen kann, bringen wir die Kugeln zur Überdeckung und setzen die Protonen wieder diametral zueinander im Abstand  $r$  vom Zentrum. Die Abstoßung der Elektronen ist wie beim He-Atom wieder  $6e^2/5r$ , und dadurch wird die gesamte potentielle Energie

$$V_{\text{H}_2}(r) = -\frac{6e^2}{R} + 2\frac{e^2 r^2}{R^3} + \frac{e^2}{2r} + \frac{6e^2}{5R}. \quad (1.2,15)$$

Das Minimum bei  $r = R/2$  ist jetzt mit  $2V(0)$  zu vergleichen:

$$V_{\text{H}_2}\left(\frac{R}{2}\right) = -2\frac{3e^2}{2R} 1,1. \quad (1.2,16)$$

Hier wird das Minimum bezüglich  $R$  bei  $R_H/1,1$  erreicht, und der entsprechende Protonenabstand  $3r_b/2 \cdot 1,1 = 1,36 r_b$  stimmt ausgezeichnet mit dem tatsächlichen Abstand überein. Dementsprechend ist die resultierende Bindungsenergie  $2 \text{ Ry} ((1,1)^2 - 1) \sim 5,7 e\text{V}$  ziemlich nahe an der gemessenen Dissoziationsenergie  $4,74 e\text{V}$ . Wesentlich ist dabei, daß die Elektronen antiparallele Spins haben, damit durch das Ausschließungsprinzip ihr Lebensraum nicht beschnitten wird.

Diese rohen Überlegungen zeigen, daß es bei delikateren Fragen wie Stabilitätsproblemen auf kleine Differenzen der Energien ankommt. Nur eine feingeschliffene Rechentechnik wird hier imstande sein, schlüssige Aussagen zu liefern.

## 2. DIE MATHEMATISCHE FORMULIERUNG DER QUANTENMECHANIK

### 2.1 Lineare Räume

*Die unendlich vielen Richtungen eines unendlichdimensionalen Raumes bieten erstaunliche Aspekte. Sie gebieten, sorgfältig zu untersuchen, was sich vom Endlichdimensionalen direkt übertragen läßt und woran man scheitert.*

Wir beginnen mit einer Zusammenstellung der wesentlichen Definitionen und Sätze:

#### Definition (2.1,1)

Ein **linearer Raum** (oder **Vektorraum**)  $E \ni v_1$  über den komplexen Zahlen  $C \ni \alpha_1$  ist eine Menge, in der die Summe:  $E \times E \rightarrow E, (v,u) \rightarrow v+u = u+v$  und das Produkt mit Skalaren:  $E \times C \rightarrow E, (v,\alpha) \rightarrow \alpha v$  so erklärt ist, daß  $\alpha_1(\alpha_2 v) = (\alpha_1 \alpha_2)v, \alpha(v+u) = \alpha v + \alpha u, 1 \cdot v = v, (\alpha_1 + \alpha_2)v = \alpha_1 v + \alpha_2 v$  gilt.

#### Beispiele (2.1,2)

1. Vektoren in  $C^n$ .
  2. Komplexe  $n \times n$ -Matrizen.
  3. Polynome in komplexen Variablen.
  4.  $C^r$ :  $r$ -mal stetig differenzierbare Funktionen.
  5. Analytische Funktionen.
- etc.

Summe und Produkt mit  $\alpha$  seien wie üblich erklärt.

#### Bemerkung (2.1,3)

Eine Untermenge  $E_1 \subset E$ , die Vektorraum ist, heißt **Unterraum**. (Etwa 5) ist Unterraum von 4), 3) von 5).) Der **Quotientenraum**  $E/E_1$  hat als Elemente Äquivalenzklassen von Vektoren, die sich nur um Elemente aus  $E_1$  unterscheiden. Mangels eines Skalarprodukts ist eine Zerlegung  $E \ni v = v_1 + v_2, v_1 \in E_1$ , zunächst nicht eindeutig definiert. Gibt man aber  $E_2$  so vor, daß  $E_1 + E_2 = E, E_1 \cap E_2 = \{0\}$ , dann ist obige Zerlegung mit  $v_2 \in E_2$  eindeutig ( $E$  ist **Summe** von  $E_1$  und  $E_2$ ,  $E_2$  ist ein **Komplement** zu  $E_1$ ). Durch induktives Vorgehen kann man gemäß dem Auswahlaxiom immer eine **Hamelbasis**  $e_\gamma, \gamma \in I$ , finden, so daß sich jeder Vektor eindeutig

$$v = \sum_{\text{endlich}} \alpha_i e_{\gamma_i}, \quad \alpha_i \in \mathbb{C},$$

schreiben läßt.  $\mathbf{I}$  ist aber im Unendlichdimensionalen meistens nicht abzählbar, und die Hamelbasis hat kaum praktische Bedeutung. Die Kardinalzahl von  $\mathbf{I}$  ist die sogenannte algebraische Dimension des Raumes.

### Definition (2.1,4)

Ein **normierter** linearer Raum ist ein Vektorraum  $\mathbf{E}$ , in dem eine Abbildung (**Norm**):  $\mathbf{E} \rightarrow \mathbb{R}^+$ ,  $v \rightarrow \|v\|$  so erklärt ist, daß  $\|\alpha v\| = |\alpha| \|v\|$ ,  $\|v + u\| \leq \|v\| + \|u\|$ ,  $\|v\| = 0 \Leftrightarrow v = 0$  gilt.

### Beispiele (2.1,5)

1.  $\mathbf{E} = \mathbb{C}^n \ni v = (v_1, v_2, \dots, v_n)$ ,  $\|v\|_p = [\sum_{i=1}^n |v_i|^p]^{1/p}$ ,  $1 \leq p < \infty$ ,  $\|v\|_\infty = \max_i |v_i|$ .
2.  $\mathbf{E} = n \times n$ -Matrizen,  $m = (m_{ij})$ ,  $\|m\| = (\sum_{i,j} |m_{ij}|^2)^{1/2} = (\text{Tr } m m^*)^{1/2}$ .
3.  $\mathbf{E} = n \times n$ -Matrizen,  $\|m\|^2 = \sup_{\sum_i |v_i|^2 = 1} \sum_k |\sum_i m_{ik} v_i|^2$ .
4. Polynome  $P(z_1)$ ,  $z \in \text{Kompaktum } \mathbf{K} \subset \mathbb{C}^n$ ,  $\|P\| = \sup_{z \in \mathbf{K}} |P(z_1)|$ .
5.  $r$ -mal stetig differenzierbare Funktionen  $f(z_1)$  über  $\mathbf{K}$ ,  $\|f\| = \sup_{z \in \mathbf{K}} |f(z_1)|$ .
6. Ist auf  $\mathbf{K}$  ein Maß  $\mu$  gegeben, definiert es die Normen  $\|f\|_p = [\int d\mu |f|^p]^{1/p}$ ,  $1 \leq p < \infty$ . (Wir verwenden **Maß** = **positives Maß**.)  $L^p(\mathbf{K}, \mu) := \{f: \|f\|_p < \infty\}$ .

### Bemerkungen (2.1,6)

1. Für  $p \rightarrow \infty$  geht  $\|f\|_p$  gegen die Norm aus 5) und sei mit  $\|\cdot\|_\infty$  notiert.
2. Ist  $\mu$  Summe von  $n$  Punktmaßen, ist der Raum von Beispiel 6 gleich dem von Beispiel 1. Mit  $n$  unendlich bezeichnet man ihn mit  $\ell^p$ .
3. Wir sehen, daß auf einem Raum verschiedene Normen gegeben sein können, andererseits muß man einen Raum manchmal einengen, damit die Norm überall endlich bleibt.

### Definition (2.1,7)

Erfüllt eine Norm die Bedingung  $\|u + v\|^2 + \|u - v\|^2 = 2\|u\|^2 + 2\|v\|^2$ , dann heißt  $\mathbf{E}$  ein **Prähilbertraum**. Es existiert dann ein **Skalarprodukt**:  $\mathbf{E} \times \mathbf{E} \rightarrow \mathbb{C}$ ,  $(u, v) \rightarrow \langle u|v \rangle := 1/4(\|u + v\|^2 - \|u - v\|^2 - i\|u + iv\|^2 + i\|u - iv\|^2)$ , so daß  $\|v\|^2 = \langle v|v \rangle$ ,  $\langle v|u \rangle = \langle u|v \rangle^*$ ,  $\langle v|\alpha u \rangle = \alpha \langle v|u \rangle$ ,  $\langle u|v+w \rangle = \langle u|v \rangle + \langle u|w \rangle$  und  $\langle v|v \rangle = 0 \Leftrightarrow v = 0$  gilt.

### Beispiele (2.1,8)

In (2.1,5) sind (für  $n > 1$ ) nur 1) mit  $p = 2$ , 2) und 6) mit  $p = 2$  Prähilbertraume.