Über merkwürdige diskrete Eigenwerte

J. von Neumann and E. P. Wigner

Physikalische Zeitschrift *30*, 465–467 (1929)

1. Es sind in der quantentheoretischen Literatur mehrfach anschauliche Schlüsse von der Art gemacht worden, daß z. B. aus der Tatsache, daß ein Elektron genügend kinetische Energie hat, um sich aus einem atomaren System (klassisch gerechnet) ins Unendliche zu entfernen, geschlossen wurde, daß der betreffende Energiewert zum kontinuierlichen Spektrum des genannten Systems gehört. Im folgenden soll gezeigt werden, daß derartige Überlegungen mit äußerster Vorsicht zu handhaben sind, denn es kommt häufig ein entgegengesetztes Verhalten vor. Dieser Umstand, daß ein Elektron auf einer stationären Bahn verharrt (Punkteigenwert!), obwohl es Energie genug hätte, um sich aus dem Anziehungsbereich des ihn umgebenden Systems zu befreien, ist nur scheinbar paradox. Wir werden uns an zwei verschiedenen Beispielen klar machen, daß dieses Phänomen zwei ganz verschiedene Ursachen haben kann — aber in beiden Fällen bis zu einem gewissen Grade anschaulich deutbar ist.

Wir werden stets ein Elektron im Bereiche eines geeigneten kugelsymmetrischen Potentials betrachten, also die Wellengleichung

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + (V(r) - E)\psi = 0$$

$\left(\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right.$, da wir uns auf kugelsymmetrische ψ beschränken und die Ableitungen nach den Winkeln θ und φ weglassen können). Damit $E = 0$ ein Punkteigenwert mit der kugelsymmetrischen Eigenfunktion $\psi = \psi(r)$ sei, muß also $V = \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\psi''}{\psi} + \frac{2\psi'}{r\psi}\right)$ sein. Wir werden nun durch geeignete Wahl von ψ dem V die oben erwähnten, scheinbar paradoxen, Formen erteilen.

Sei zuerst $\psi = \frac{\sin(r^3)}{r^2}$, dann ergibt sich[1]) (unter Weglassung des unwesentlichen Faktors $\left.\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)$ $V = 2r^{-2} - 9r^4$. Ein ebener Schnitt durch den Potentialverlauf sieht also wie auf der Figur angedeutet aus. Nach allem Erwarten müßte das Elektron den Potentialabhang hinabstürzen und daher nur ein Streckenspektrum besitzen — dennoch ist eine stationäre Bahn und der Punkteigenwert $E = 0$ da!

Jedoch ist dieses Verhalten sogar auf Grund klassisch-mechanischer Analogien zu verstehen[2]).

---

1) Man setze versuchsweise $\psi(r) = r^a \sin(r^b)$. Damit das Quadratintegral von ψ_1 d.h. $\int_0^\infty 4\pi r^2 |(\psi(r)|^2 dr = \int_0^\infty 4\pi r^{a+2} \sin^2(r^b) dr$ endlich sei, muß mit Rücksicht auf das Verhalten bei $r = 0$: $2a + b + 2 > -1$ und auf das Verhalten bei $r = \infty$: $2a + 2 < -1$ sein. Die Regularität von $V(r)$ für $r \neq 0$ erfordert $2a + b + 1 = 0$. Beides erfüllt $a = -2$, $b = 3$.

2) Diese Bemerkung rührt von Herrn L. Szilard her.

Auf dem Potentialabhang $V = 2r^{-2} - 9r^4$ wird ein Punkt (falls er sich längs einer durch die den Nullpunkt gehenden Geraden bewegt) die Bahn

$$\frac{m}{2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + V(r) = \text{Konst.}$$

$$\frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m}\ \text{Konst.} - \frac{4}{m}\frac{1}{r^2} + \frac{18}{m} r^4}$$

beschreiben.

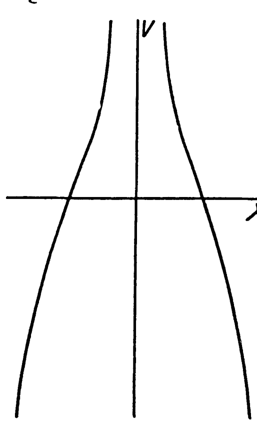
Man erkennt leicht, daß schließlich $r \to \infty$, $\frac{dr}{dt} \to \infty$, und dann ist asymptotisch

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{m}} r^2;\ \frac{1}{r} = \frac{3\sqrt{2}}{\sqrt{m}}(t_0 - t)$$

$$r = \frac{\sqrt{m}}{3\sqrt{2}\,(t_0 - t)}$$

Der Punkt geht also noch in der endlichen Zeit $t = t_0$ ins Unendliche.

In diesem Moment hören nun die Aussagen der klassischen Mechanik auf. Es scheint aber, als ob die Quantenmechanik sich durch diese



Flucht des zu untersuchenden Punktes ins Unendliche nicht davon abhalten ließe, sein ferneres Schicksal zu verfolgen. Die stationäre Lösung $\psi(r)$ deutet an, daß er aus dem Unendlichen wiederkehrt, daß er dort sozusagen reflektiert wird — um dann das Pendeln wieder zu beginnen. Daß $\psi(r)$ für $r = \infty$ gegen 0 strebt, d. h. daß sich der Punkt vorwiegend bei mäßig großen r aufhält, rührt daher, daß er bei großen Werten enorme Geschwindigkeiten hat (er ist ja bis dahin einen großen Potentialberg hinuntergestürzt), also nur kurze Verweilzeiten. Da der ganze Pendelvorgang (von $r_{\min}$ nach ∞ und zurück) periodisch ist, ist es sehr vernünftig, daß das entsprechende quantenmechanische Problem eine stationäre Lösung besitzt.

Ein weiterer Beleg dafür, daß die Stationarität dieser Bahn wirklich nur durch die klassische Analogie einer Reflexion im Unendlichen verständlich ist, ergibt sich, wenn man im Sinne von Anm. [1]) der vorigen Seite allgemeiner $\psi = \frac{\sin(r^b)}{r^{1/2(b+1)}}$ ($b > 2$) setzt, dann wird $V = (b^2 - 1)(4r^2)^{-1} - b^2 r^{2b-2}$. Man erkennt mühelos, daß bei klassisch-mechanischer Bewegung die fürs Erreichen des Unendlichen in endlicher Zeit charakteristische Bedingung $b > 2$ ist — genau das, was zur Endlichkeit des Quadratintegrals von ψ, d. h. für die Stationarität dieser Bahn, notwendig und hinreichend ist.

2. Wir gehen nun zu einem zweiten Beispiel über, das auf Grund solcher Erwägungen nicht mehr zu deuten ist.

Zuerst setzen wir $\psi = \frac{\sin r}{r}$, dann wird $V = -1$. Es ist die wohlbekannte Kugelwellenlösung, einem sich ins Unendliche entfernenden Elektron entsprechend, die Energie $E = 0$ ist dabei größer als das Potential $V = -1$, so daß ein positiver Betrag für die klassische kinetische Energie übrigbleibt. Wir sind dabei im kontinuierlichen Spektrum, da $\int_0^\infty 4\pi r^2 |\psi(r)|^2 dr = 4\pi \int_0^\infty \sin^2 r\, dr$ unendlich ist. Nun werden wir aber versuchen, ψ so abzuändern, daß sein Quadratintegral endlich wird und V doch in der Nähe von -1 variiert.

Hierzu machen wir den Ansatz:

$$\psi(r) = \frac{\sin r}{r} f(r).$$

Wenn $f(r)$ stetig ist und für $r \to \infty$ einem r^a mit $a < -\frac{1}{2}$ asymptotisch gleich ist, so ist das Quadratintegral von ψ in der Tat endlich. V dagegen bestimmt sich zu

$$V = -1 + 2\,\mathrm{tg}\, r \frac{f'(r)}{f(r)} - \frac{f''(r)}{f(r)}.$$

Damit dieses V ständig in der Nähe von -1 bleibt, und (was wir zusätzlich verlangen wollen) für $r \to \infty$ gegen -1 konvergiert, müssen $\mathrm{tg}\, r \frac{f'(r)}{f(r)}$, $\frac{f''(r)}{f(r)}$ stets klein sein, und für $r \to \infty$ gegen 0 streben.

In erster Linie muß also $\frac{f'(r)}{f(r)}$ für $\mathrm{tg}\, r = \infty$, d. i. $r = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \ldots$ verschwinden, d. h. für $\cos r = 0$. Das ist gewiß der Fall, wenn $f(r)$ dem

$\int_0^r \cos^2 r\, dr = \frac{r}{2} + \frac{1}{4}\sin 2r$ gleich ist, oder irgendeiner Funktion davon. Wir setzen (da $f(r)$ für $r \to \infty$ asymptotisch r^a, $a < \frac{1}{2}$ sein soll) $f(r) = [A^2 + (2r + \sin 2r)^2]^{-1}$, wo über A noch verfügt werden wird. Dann ist:

$$\frac{f'(r)}{f(r)} = -\frac{8(2r + \sin 2r)\cos^2 r}{A^2 + (2r + \sin 2r)^2}$$

$$\frac{f''(r)}{f(r)} = \frac{128(2r + \sin 2r)^2 \cos^4 r}{[A^2 + (2r + \sin 2r)^2]^2} - \frac{32\cos^4 r - 16(2r + \sin 2r)\cos r \sin r}{A^2 + (2r + \sin 2r)^2}$$

Hieraus folgt (es heben sich zwei Glieder weg, was aber unwesentlich ist)

$$V = -1 - \frac{32\cos^4 r}{A^2 + (2r + \sin 2r)^2} + \frac{128(2r + \sin 2r)^2 \cos^4 r}{[A^2 + (2r + \sin 2r)^2]^2}$$
$$= -1 - 32\cos^4 r \frac{A^2 - 3(2r + \sin 2r)^2}{[A^2 + (2r + \sin 2r)^2]^2}$$

Diesem Ausdruck sieht man es aber sofort an, daß erstens zu jedem $\varepsilon > 0$ ein A gewählt werden kann, daß er stets zwischen $-1-\varepsilon$ und $-1+\varepsilon$ liegt, und daß er zweitens für $r \to \infty$ gegen -1 strebt[1]).

1) Ebenso liegen alle seine Derivierten beliebig nahe bei 0.

Ein

$$\psi = \frac{\sin r}{r(A^2 + (2r + \sin 2r)^2)}$$

mit genügend großem A leistet also alles Gewünschte.

Eine Deutung wie im vorigen Punkt kommt hier nicht in Frage: V schmiegt sich ja beliebig gut an -1 an! Das einzige, was sich in Anlehnung an allgemein geläufige anschauliche Betrachtungsweisen vorbringen ließe, ist dieses: Das obige Potential V weist gewisse Wellungen mit der Periode π auf ($\cos^2 r$ und $\sin 2r$ gehen in die Formel ein), welche mit $r \to 0$ gegen 0 abfallen. Diese scheinen nun eine interferenzartige Auslöschung des Wellenpaketes ψ in den entfernteren Raumgegenden zu veranlassen[2]).

So wie wir hier in der Nähe des Potentials $V = -1$ eines mit stationären Bahnen fanden, lassen sich auch in der Nähe anderer Potentiale, z. B. $V = x$ solche angeben. Dies ist darum erwähnenswert, weil es zeigt, daß eine Diskussion der Frage, ob das durch ein homogenes elektrisches Feld gestörte Wasserstoffatom (Starkeffekt) Punkteigenwerte besitzt oder nicht, mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist[1]). Insbesondere muß dabei die „Glattheit" des elektrischen Störungsfeldes eine wesentliche Rolle spielen.

1) Vgl. J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. 31, 80, 1928, wo die Annahme des Fehlens von Punkteigenwerten gemacht wird.

2) Das Potential $V(r) = 2r^{-2} - 9r^4$ war nicht so, es war vollkommen „glatt".

(Eingegangen 25. Mai 1929.)