

Von den Übergangsmetallen zur Spurformel

Schulbeispiele im Licht der semi-klassischen Mechanik

Martin Gutzwiller

Der Ursprung des Magnetismus von Eisen, Kobalt und Nickel lässt sich bereits im Wasserstoff-Molekül erkennen. Dessen zwei Elektronen bewegen sich nach Hund frei, gehen sich aber gemäß Heitler und London im selben Atom aus dem Weg. Wie sieht nun eine Wellenfunktion für die vielen Elektronen im Nickel aus, die diese beiden Anforderungen erfüllt? Ist es möglich, das Spektrum von wenigen Elektronen in verschiedenen Umgebungen klassisch zu verstehen? Etwa das Wasserstoff-Atom in einem starken magnetischen Feld, die Doppel-Anregung im Helium-Atom, oder die elektromagnetischen Schwingungen in einem Hohlraum? Die Spurformel vermittelt eine direkte Beziehung zwischen den Energie-Niveaus (oder Resonanzen) und den klassischen, periodischen Bahnen, wobei man entweder auf Grund der periodischen Bahnen das Spektrum berechnen, oder das experimentelle Spektrum direkt auf die klassischen Bahnen zurückführen kann.

Die Arbeiten, von denen ich Ihnen berichten möchte, sind zum Teil dreißig bis vierzig Jahre alt, und darum ziemlich primitiv im Vergleich zu den Fortschritten, welche einige jüngere Kollegen seither gemacht haben. Darum möchte ich nur versuchen, Ihnen die wesentlichen Ideen zu erklären. Als erstes werde ich über die drei grundlegenden Schritte zum Verständnis ferromagnetischer Metalle wie Fe, Co und Ni sprechen und einige der neuesten Resultate anführen. Anschließend werde ich versuchen, Ihnen eine Vorstellung von den periodischen Bahnen (Periodic Orbits) in der klassischen Mechanik und deren Bedeutung in der Quantenmechanik zu geben. Schließen möchte ich mit der Erwähnung einiger wichtiger Anwendungen, die dem „Quanten-Chaos“ zuzurechnen sind.

Starke Korrelationen in Übergangsmetallen

Die Atome in Molekülen und Festkörpern werden von Elektronen zusammengehalten. Wenn man versucht zu verstehen, wie die Elektronen dies bewerkstelligen, steht man zunächst vor der Aufgabe, eine entsprechende Wellenfunktion für die Elektronen zu konstruieren. Bei einem Kristall aus Kochsalz würde man mit atomaren Wellenfunktionen für die einzelnen Elektronen beginnen, bei einem Metall aber mit ebenen Wellen, genauer gesagt mit Bloch-Wellen.

Nickel verhält sich wie ein Metall, d. h. dieselben Elektronen sind sowohl für die Leitfähigkeit als auch für die Magnetisierung verantwortlich. Nickel lässt sich mit Kupfer, seinem rechten Nachbar im Periodensystem, legieren. Genau in dem Maße, in dem der Kupferanteil zunimmt, verschwindet die Magnetisierung. Die bekannte Dichte-Funktional-Theorie (DFT) erklärt den Grundzustand mit Hilfe von Bloch-Wellen.

Die Fermi-Fläche von Kupfer findet sich in allen Lehrbüchern der Festkörperphysik. Nach einer Arbeit von Roaf and Shoenberg aus dem Jahr 1962 kann man sie verstehen mit Hilfe einer Formel für die Energie der Bloch-Wellen, hergeleitet unter der Annahme, dass das einzelne Elektron nur zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn „herumhüpft“. Wenn das für Cu gilt, dann sicherlich auch für Ni und die übrigen Übergangsmetalle. Der Hamilton-Operator für dieses Modell hat dabei eine einfache Struktur: Die „kinetische“ Energie ist charakterisiert durch das Matrix-Element t für den Sprung eines Elektrons zwischen zwei Nachbarn, und die „potentielle“ Energie durch die Coulomb-Abstoßung U zwischen zwei Elektronen am selben Gitterplatz. Der mathematische Ausdruck für diese Annahme ist der „tight-binding-Hamiltonian“ (TBH), auch Hubbard-Modell genannt. Dies ist der erste Schritt bei der Behandlung der Übergangsmetalle und der einfachste Teil des Problems. Bei den nächsten Schritten trennten sich die ursprünglichen Autoren (Gutzwiller, Hubbard und Kanamori, in zeitlicher Reihenfolge). Ich werde hier nur meine eigenen Ideen weiter verfolgen:

Als zweiter und schwierigerer Schritt muss ein angereicherter Grundzustand gefunden werden. Bei meinem Ansatz inspirierte mich eine Arbeit von Walter Heitler und Fritz London aus dem Jahr 1927, die sich mit dem H_2 -Molekül beschäftigt. Dieses ist das einfachste aller Moleküle, bestehend aus zwei Protonen an festen Orten A and B sowie zwei Elektronen, die versuchen, die Protonen an diesen Orten zu halten. Für das Elektron in der Nähe des Protons in A steht nur der atomare Grundzustand a zur Verfügung, und ebenso nur b in der Nähe von B . Hund und Mulliken schließen die Ein-Elektron-Zustände $\alpha = a+b$ als bindende Zustände (bonding) vor, $\beta = a-b$ als nicht bindende (anti-bonding). Die Richtung des Elektronen-Spins wird mit dem Index + or – gekennzeichnet. Den Elektronen in H_2 stehen somit nur vier Wellenfunktionen zur Verfügung: die bindenden Linearkombinationen

Prof. Dr. Martin Gutzwiller, IBM Research Emeritus und Yale University – Festvortrag anlässlich der Verleihung der Max-Planck-Medaille 2003 auf der 67. Physikertagung in Hannover

$\alpha_+ = (a_+ + b_+)$ und $\alpha_- = (a_- + b_-)$ sowie die nicht bindenden $\beta_+ = (a_+ - b_+)$ und $\beta_- = (a_- - b_-)$.

Bewegt sich jedes Elektron unabhängig von dem anderen, dann wird der Grundzustand von H_2 einfach durch die Wellenfunktion $\Phi_0 = \alpha_+ \alpha_- = (a_+ + b_+)(a_- + b_-)$ beschrieben. Φ_0 behandelt die Elektronen genau wie die grundlegende Theorie der Metalle. Jedes Elektron spürt nur das gemittelte Potential der anderen Elektronen. Multipliziert man die Klammern in Φ_0 aus, dann lässt sich Φ_0 als Summe aus zwei Termen schreiben: $\Phi_1 = a_+ b_- + b_+ a_-$ und $\Phi_2 = a_+ a_- + b_+ b_-$. Heitler and London bemerkten, dass der zweite Term für einen großen Teil der Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Elektronen verantwortlich ist. Darum vernachlässigten sie Φ_2 einfach in der Definition von Φ für H_2 .

Bei einem sorgfältigeren Vorgehen reduziert man die Amplitude von Φ_2 um einen Faktor $0 < D < 1$, sodass $\Phi = \Phi_1 + D\Phi_2$. Der Parameter D ergibt sich durch die Minimierung des Erwartungswertes für die Gesamtenergie. Für $D = 1/4$ beträgt die Bindungsenergie 3,76 eV, fast 4/5 des im Experiment gefundenen Wertes von 4,72 eV. Als Abstand zwischen den beiden Protonen ergibt sich 0,76 statt 0,74 Å. Der Grundzustand ist ein Singulett, d. h. der Gesamtspin verschwindet. Mit etwas Fantasie könnte man H_2 ebenso wie N_2 „antiferromagnetisch“ nennen, während O_2 dann als „ferromagnetisch“ bezeichnet werden müsste.

Das geschilderte Verfahren für H_2 soll nun auf ein großes Gitter mit L Gitterplätzen A_j , die jeweils einen Einzelelektronen-Zustand $a_j(x)$ enthalten, ausgedehnt werden. Die kinetische Energie erlaubt es einem Elektron, zwischen zwei benachbarten Gitterplätzen hin und her zu springen, vermittelt durch das Matrix-Element t . Die potentielle Energie U muss jedesmal aufgewendet werden, wenn sich zwei Elektronen (mit verschiedenem Spin) an derselben Stelle niederlassen. Um den metallischen Gesamtzustand Φ_0 zu konstruieren, geht man von den Bloch-Wellen $\alpha_k = \sum_j \exp(ikj) a_j / \sqrt{L}$ aus, mit Wellenvektoren k aus der ersten Brillouin-Zone. Für den Gesamtzustand gilt $\Phi_0 = \prod_k \alpha_k$, wobei sich das Produkt über das Innere Ω_+ bzw. Ω_- der Spin-abhängigen Fermi-Fläche erstreckt.

Der Zustand Φ_0 beschreibt bislang einen Zustand mit N Elektronen, die nichts voneinander spüren. Er muss nun in die Teile zerlegt werden, in denen jeweils $0 \leq A \leq N/2$ Gitterplätze doppelt besetzt sind. Jeder Teil wird mit einem Faktor D^A multipliziert, wobei $0 \leq D < 1$. Die Summe dieser modifizierten Teile bildet den korrelierten Zustand Φ . Dieser Übergang kann symbolisch durch einen Projektions-Operator Γ dargestellt werden, sodass $\Phi = \Gamma \Phi_0$ hoffentlich eine gute Annäherung für den Grundzustand des Übergangsmetalls bildet.

Im letzten Schritt wird der Erwartungswert des TBH berechnet, sowie andere Größen, wie z. B. die Besetzung der Bloch-Wellen $n(k)$ als Funktion von k . Diese heikle Aufgabe wird dadurch erleichtert, dass sich die Elektronen scheinbar entkoppeln, als ob sich diejenigen der einen Spinrichtung bewegen würden, während die der anderen Richtung an zufälligen Gitterplätzen eingefroren wären.

Die Fermi-Fläche von Φ stimmt mit derjenigen von Φ_0 überein, aber der Sprung in der Besetzungsdichte $n(k)$ wird auf $0 \leq q < 1$ verkleinert. Diese Reduktion hängt von der Coulomb-Abstoßung U ab, von der Zustandsdichte für die freien Bloch-Wellen α_k als Funktion der Energie ε_k und von der Anzahl der Elektronen

mit Spin nach oben oder unten pro Gitterstelle, m_+ bzw. m_- . Wenn die Anzahl der freien Zustände an der oberen Bandkante sowie die Coulomb-Abstoßung U groß genug sind, dann hat der ferromagnetische Zustand mit $m_+ > m_-$ eine niedrigere Energie als der paramagnetische mit $m_+ = m_-$. Mit derselben Methode zeigten Brinkman und Rice, dass dieses Modell einen so genannten Metall-Isolator-Übergang aufweist, falls U achtmal größer ist als die Durchschnittsenergie der besetzten Bloch-Wellen.

Diese Ergebnisse beruhen auf der primitiven Annahme, dass pro Gitterstelle nur ein atomarer Zustand existiert. Außerdem ist die Wellenfunktion Φ nur eine grobe Annäherung an den tatsächlich Grundzustand, sodass sich die Erwartungswerte nur näherungsweise berechnen lassen. Aber die Resultate sind ermutigend und rechtfertigen die Anwendung auf die seltenen Erden mit ihren „schweren“ Elektronen. Sogar Hoch-Temperatur-Supraleiter und flüssiges He_3 können auf diese Weise verstanden werden. Daher ist der tight-binding-Hamiltonian mit den Techniken der Vielteilchen-Theorie untersucht worden.

Dieter Vollhardt und seine Mitarbeiter Walter Metzner and Florian Gebhard fanden heraus, dass der dritte Schritt, die Berechnung der Erwartungswerte, dann exakt ist, wenn die Anzahl der Dimensionen gegen unendlich strebt. Für praktische Zwecke wird diese Grenze schon bei Ni mit seinen zwölf nächsten Nachbarn im flächen-zentrierten Gitter erreicht. In dem entsprechenden TB-Hamiltonian enthält jede Gitterstelle einen vollen Satz von atomaren 3d-Zuständen. Der Magnetismus wird gleichermaßen durch Coulomb-Abstoßung und die Spin-Kopplung (Hundsche Regel) in jedem Atom verursacht. Die Bandstruktur enthält dann mehr Möglichkeiten für interatomare Sprünge. Schon mit bescheidener Computerleistung ist die Übereinstimmung mit den Experimenten (etwa der winklabhängigen Photo-Elektronen-Spektroskopie) viel besser als etwa für die Spin-Dichte-Funktional-Theorie (SDFT). Sogar angeregte Zustände, wie Spinwellen und Landau-Quasi-Teilchen, lassen sich im Rahmen des tight-binding-Hamiltonians verstehen.

Die Spurformel

Die stark vereinfachte Quantentheorie der Übergangsmetalle wurde Anfang der 60er-Jahre ausgearbeitet. Eines Tages kam ich auf die Idee, dass der Zusammenhang zwischen klassischer und Quantenmechanik noch nicht genügend erforscht sei. Obwohl ich nicht wusste, was in der semiklassischen Mechanik eigentlich fehlte, beschloss ich an der Stelle fortzufahren, an der Feynman 1948 sein *Pfadintegral* verlassen und auch 1965 in seinem Buch mit Hibbs nicht weiter verfolgt hatte. Das einzige Beispiel im Buch war der harmonische Oszillator, der sich exakt und vollständig lösen lässt. Ich wendete mich dem Wasserstoffatom zu, an dem sich bis dahin noch niemand mit der Methode der Pfadintegrale versucht hatte.

Das Feynmansche Pfadintegral

Die Idee des Pfadintegrals lässt sich stark vereinfacht folgendermaßen beschreiben: Ein Elektron erfährt zur Zeit t' und am Ort $q' = (x', y', z')$ einen plötzlichen Stoß. Daraufhin fliegt es von q' aus in alle Richtungen mit allen möglichen Geschwindigkeiten. Das Elektron folgt dabei allen kontinuierlichen Pfaden $q(\tau)$, egal wie krumm oder gerade, unabhängig von der po-

tentiellen Energie $V(q, t)$. Einige dieser Pfade gehen zur Zeit $t > t'$ durch den Punkt $q = (x, y, z)$. Die Wellenamplitude des Elektrons, $F(t, q; t', q')$, auch Propagator genannt, ergibt sich dann als Integral über alle Pfade,

$$F(t, q; t', q') = C \int \int D(q(\tau)) \exp\left[+i \int d\tau L(\dot{q}, q, \tau) / \hbar\right], \quad (1)$$

wobei C die Normierung und $L(\dot{q}, q, \tau)$ die Lagrange-Funktion für das Elektron ist.

Um die klassische Näherung $F_c(t, q; t', q')$ zu finden, beschränken wir die Pfade auf die klassischen Bahnen von (t', q') nach (t, q) sowie deren unmittelbaren Umgebung bis zur zweiten Ordnung in der Abweichung. Die erforderlichen Berechnungsverfahren gehen auf Marston Morse in den 20er-Jahren zurück. Ein wesentliches Detail war den Physikern seit Lagrange entgangen: Wenn man der Trajektorie folgt, gibt es eine endliche Folge von so genannten konjugierten Punkten, $t' < t_1 < t_2 < \dots < t$, an denen die zweite Variation von $\int d\tau L$ einen zusätzlichen negativen Eigenwert besitzt und das Pfadintegral einen Faktor $\exp[-i\pi/2]$ erhält. Als Resultat ergibt sich

$$F_c(t, q; t', q') = (2i\pi\hbar)^{-n/2} \sum_{\text{klass.Traj.}} \sqrt{C(t, q; t', q')} \times \exp\left[+i \int_{t'}^t dt L(\dot{q}, q, t) / \hbar - i\lambda\pi/2\right], \quad (2)$$

wobei $C(t, q; t', q')$ die *klassische Wahrscheinlichkeit* ist, von (t', q') nach (t, q) zu gelangen, und λ die konjugierten Punkte zwischen t' und t zählt. Der semiklassische Propagator F_c ohne die Summe über die klassischen Bahnen und ohne den Phasenfaktor geht auf van Vleck (1929) zurück.

Die klassische Wahrscheinlichkeit C divergiert an den konjugierten Punkten. Ein Diagramm der in (t', q') beginnenden Bahnen zeigt, dass sie einander in einem konjugierten Punkt schneiden, so als ob sie von ihrer Umhüllenden reflektiert würden. Der Phasenverlust von $\pi/2$ ist typisch für die quantenmechanischen Reflexion eines Elektrons an einer weichen Wand.

Bis in die jüngste Vergangenheit wurden die meisten Experimente an Atomen und Molekülen mit harmonisch variierenden Feldern ausgeführt. Wenn die Energie $E = \omega/\hbar$ erhalten bleibt, hängt der Propagator dann nur von der Zeitdifferenz $(t - t')$ ab, und nach Fourier-Transformation in Bezug auf $(t - t')$ erhält man die Greensche Funktion,

$$G(q, q', E) = \sum_j \frac{\psi_j(q)\psi_j^*(q')}{E - E_j}, \quad (3)$$

wobei E_j die Eigenwerte und $\psi_j(q)$ die Eigenfunktionen sind. Für die Greensche Funktion gibt es kein Pfadintegral. Die semiklassische Näherung G_c muss direkt aus dem semiklassischen Propagator F_c durch dieselbe Fourier-Transformation abgeleitet werden. Mit Hilfe der Methode der stationären Phasen folgt,

$$G_c(q, q', E) = \frac{2\pi}{(2i\pi\hbar)^{(n+1)/2}} \sum_{\text{klass.Traj.}} \sqrt{D(q, q', E)} \times \exp\left[\frac{i}{\hbar} S(q, q', E) - i\mu\pi/2\right]. \quad (4)$$

Dabei ist n die Zahl der Freiheitsgrade, $S(q, q', E) = \int p dq$ ist das Wirkungsintegral entlang der Bahn von q' nach q mit der Energie E , und $D(q, q', E)$ ist die

klassische Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Trajektorie von q' nach q gelangt.

Um die Eigenwerte und die Eigenfunktionen zu bestimmen, muss man nun die Pole und deren Residua in der klassischen Näherung $G_c(q, q', E)$ bestimmen. Das ist nicht ganz einfach für integrable Systeme, aber kaum der Mühe wert. In jedem Fall ist es vernünftig, zuerst die Eigenwerte zu suchen. Für diesen Zweck eliminieren wir die Abhängigkeit von den Koordinaten q und q' , indem wir zunächst die Spur $g(E) = \int dq G(q, q, E)$ bilden, die identisch ist mit der Summe der Resonanz-Nenner $1/(E - E_j)$.

Dieselbe Integration wird nun über $G_c(q, q, E)$ ausgeführt. Sie entspricht einer Summe über die klassischen Bahnen von q zurück nach q mit der festen Energie E . So eine Bahn schließt sich, obwohl der Impuls p' zu Beginn nicht mit dem Impuls p am Ende übereinstimmt. Das Phasen-Integral $S(q, q', E)$ für einen bestimmten Summanden in G_c ändert sich, wenn $q = q'$ während der Integration variiert. Es ist aber stationär in Bezug auf eine Änderung von $q = q'$, wenn die Impulse am Anfang und am Ende gleich sind, $p = p'$. Die Bahn schließt sich dann ganz glatt. Sie wiederholt sich beliebig oft und wird zu einer periodischen Bahn (Periodic Orbit, PO). Das Wirkungsintegral ist $S(E) = \oint p dq$, und die entsprechende Periode ist $T(E) = dS(E)/dE$. Man beachte, dass die entscheidende Rolle der periodischen Bahnen für das Quantenspektrum auf sehr allgemeinen Überlegungen beruht. Die entscheidende Frage ist, ob die Summe über die POs Pole als Funktion von E hat.

Für integrable Systeme ist die Antwort manchmal kompliziert, wie zum Beispiel für linear gekoppelte Oszillatoren, weil die Frequenzen nicht von der Energie abhängen. Aber in gewöhnlichen Fällen führt jeder Freiheitsgrad (p_j, q_j) entweder eine anharmonische Schwingung oder eine ungleichmäßige Drehung aus, deren Periode T_j mit $j = 1, 2, \dots, n$ von den Bewegungskonstanten abhängt. Diese einzelnen Perioden müssen zueinander in rationalen Verhältnissen stehen, damit die Gesamtbewegung periodisch wird. Die Summe über POs wird eine Summe über ebenso viele natürliche Zahlen wie Freiheitsgrade, und die Bedingung für eine Singularität in der semiklassischen Spur $g_c(E)$ wird

$$S_j(E) = \oint p_j dq_j = (m_j + \mu_j/4) 2\pi\hbar, \quad (5)$$

wobei m_j ein nicht-negative ganze Zahl ist und μ_j die konjugierten Punkte im j -ten Freiheitsgrad zählt.

Diese semiklassische Beziehung wird heutzutage *EBK-Quantisierung* genannt. Sie geht auf eine bemerkenswerte, aber wenig bekannte Arbeit von Einstein (1917) zurück, die später von Brillouin (1927) und Keller (1958) verbessert wurde. Einstein gab der Quantisierung von Bohr und Sommerfeld eine topologische Interpretation, und Keller fügte den Morse-Index, jetzt allgemein Maslov-Index genannt, hinzu. Eine Schwingung hat im Allgemeinen zwei konjugierte Punkte, was zu einer halbzahligen Quantisierung führt. Eine Drehung hat keine konjugierten Punkte und daher ganze Quantenzahlen, inklusive der Null. Der Übergang zu speziellen Koordinaten muss zuerst am Pfadintegral durchgeführt werden, und das kann zu zusätzlichen Termen in der klassischen Energie führen. Die Resultate sind ausgezeichnet für integrable Systeme, aber das wichtige Ziel ist das Verständnis für die nicht integrablen Systeme in der klassischen Mechanik.

Nichtintegrale Systeme

Vor dreißig Jahren hatten nur sehr wenige Physiker eine Ahnung von nicht integrierbaren Systemen, obwohl Mathematiker, Astronomen und Ingenieure viel auf diesem Gebiet arbeiteten. Vor allem die theoretischen Physiker hegten die Illusion, dass die Natur sie vor solchen unschönen Objekten bewahren würde. Der extreme Gegensatz zu den integrierbaren Systemen sind solche, die sozusagen im „harten Chaos“ existieren. Die Quantisierung mit Hilfe der POs funktioniert dort besonders gut.

Dies möchte ich anhand von vier Beispielen ausführen, zwei davon aus der Physik, eines aus der Geometrie und das letzte aus der Zahlentheorie. Ihnen allen ist eigen, dass die Anzahl der POs mit deren Länge exponentiell zunimmt, so als ob es leichter wäre, eine Bahn in einem chaotischen System glatt zu schließen. Manchmal lassen sich die POs mit Hilfe von binären Folgen beschreiben.

Der Grundzustand des Helium-Atoms

Lassen sie mich mit dem Grundzustand des Helium-Atoms als erstes Beispiel starten und dabei die doppelt angeregten Zustände mit sphärischer Symmetrie behandeln. Ihr Drehimpuls verschwindet, sodass die analoge klassische Trajektorie in einer Ebene liegt. Langmuir (1921) versuchte die Anordnung zu quantisieren, in der die zwei Elektronen ein gleichseitiges Dreieck mit dem Kern bilden, aber seine Quantisierungsbedingungen waren falsch. Dieter Wintgen, zusammen mit Klaus Richter und Gregor Tanner, betrachteten dagegen die Radialbewegung jedes der zwei Elektronen, d. h. auf einer Geraden durch das α -Teilchen. Die Elektronen bleiben auf entgegengesetzten Seiten zum Kern mit den Distanzen r_1 und r_2 und können sich diesem abwechselnd nähern. Die Bahnen lassen sich in der (r_1, r_2) -Ebene im ersten Quadranten darstellen und werden wie ein Ball an den beiden positiven Achsen reflektiert. Jede mögliche Bahn wird eindeutig durch ein Folge von + und – bestimmt, wobei + (–) aufeinanderfolgendes Auftreffen an derselben Achse (bzw. verschiedenen Achsen) bedeutet.

Alle Trajektorien sind instabil; sie entfernen sich im Phasenraum exponentiell voneinander. Wenn der Anfangspunkt einer Bahn um $(\delta p', \delta q')$ transversal zur Bewegung auf der Energiefläche verschoben wird, dann verschiebt sich der Endpunkt um $(\delta p, \delta q)$. Dieser Endvektor $(\delta p, \delta q)$ für ein PO wird als Funktion der Anfangsverschiebung $(\delta p', \delta q')$ durch eine Monodromie-Matrix M dargestellt. Deren Eigenwerte $\kappa = \exp(\pm \chi)$ geben den Grad der Instabilität durch den Exponenten $\chi > 0$ an. Für die Spur $g_c(E)$ von $G_c(q, q', E)$ gilt

$$g_c(E) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{\text{per.Orb.}} \frac{T_0}{2\sinh(\chi/2)} \exp\left[i\left(\frac{S(E)}{\hbar} - \lambda \frac{\pi}{2}\right)\right], \quad (6)$$

mit der Anzahl der konjugierten Punkte λ . Die Summe läuft über die Wiederholungen jedes „primären“ PO, und T_0 bezieht sich nur auf die primäre Periode, nicht die wiederholte.

Die Spurformel in der Mathematik

Die Mathematiker kennen diese Spurformel schon seit 1956, als Atle Selberg dieselbe Beziehung für die freie Bewegung auf einer kompakten Fläche konstanter negativer Krümmung $-1/R^2$ ohne Ränder ableitete (vergleichbar mit der Kugel, welche die einzige Fläche

konstanter positiver Krümmung $+1/R^2$ ist). Es gibt viele Klassen mit verschiedenen Topologien, jede mit einer endlichen Anzahl reeller Parameter, die nicht-isometrische Geometrien liefern. Die hochgradige Symmetrie erlaubt die Ableitung der Spurformel als eine exakte Beziehung zwischen dem Spektrum des Laplace-Operators und den POs. Offenbar gibt es auch in der Geometrie viel mehr Systeme mit hartem Chaos.

Selberg suchte einen Zugang zur geheimnisvollen Zetafunktion von Riemann. Schon deren Definition, welche auf Euler zurückgeht, gleicht genau einer Spurformel, wobei die Logarithmen der Primzahlen die Länge der POs darstellen und die Nullstellen als die Eigenwerte eines bisher unbekanntes Hamilton-Operators erscheinen. Analoge Beziehungen scheinen ebenso für beliebige algebraische Körper zu gelten. Ein paar Physiker sprechen sogar vom neuen Element Riemannium!

Die überraschendste Anwendung ist vielleicht, dass sich ein experimentelles Spektrum mit Hilfe der klassischen Bahnen erklären lässt. Diese Idee verdanken wir den Mathematikern Colin de Verdière (1972) und Jacques Chazarain (1973), welche die Bewegung eines Teilchens auf einer beliebigen Fläche untersuchten. Sie bemerkten, dass die Singularitäten des Propagators $F(q, q', t-t')$ genau zu den Zeiten $(t-t')$ auftreten, zu denen sich das Teilchen klassisch mit der kinetischen Energie 1 von q' nach q in der Zeit $(t-t')$ bewegt. Da eine Fourier-Transformation den Propagator F in die Greensche Funktion G verwandelt, und umgekehrt, lassen sich mit Kenntnis von G die Singularitäten von F gewinnen – durch Fourier-Transformation von G in Bezug auf E . Daher liefert die Fourier-Transformierte der experimentellen Absorptionsrate $g(E)$ die entsprechende Spur $f(t-t')$. Insbesondere erklären also die POs die Korrelation zwischen den Absorptionslinien, was bei komplizierten Spektren vielleicht die einzig mögliche Erklärung darstellt.

Das H-Atom in einem starken Magnetfeld

Diese neuartige Behandlung von Spektren lässt sich auf das völlig unübersichtliche Spektrum des Wasserstoff-Atoms in einem starken magnetischen Feld B anwenden. Karl Welge und seine Mitarbeiter haben eine Technik entwickelt, um die Absorption des Lichtes von einer Frequenz nahe an der Ionisierungsgrenze des Atoms zu messen. Das Matrix-Element für diesen Prozess beschreibt den Übergang von einem niedrigen, inneren Zustand zu einem hoch angeregten, äußeren Zustand, der sich über eine große Fläche senkrecht zum Magnetfeld ausdehnt. Klassisch ausgedrückt entfernt sich das Elektron in einer großen Schleife um das Atom vom Kern und kehrt dann wieder in dessen Nähe zurück; dabei saugt es gewissermaßen eine Menge des magnetischen Flusses in sich auf. Die Behandlung der Absorption mit einer Fourier-Transformation verlangt allerdings besondere Sorgfalt, denn bei der Variation der Energie E muss das Verhältnis $E_c = E/B^{2/3}$ konstant bleiben. Der Experimentator muss sozusagen an zwei Knöpfen gleichzeitig drehen. Das Ergebnis lässt sich ausgezeichnet mit Hilfe von klassischen, geschlossenen Bahnen verstehen.

Chaotische Billards

Im Jahre 1898 untersuchte der französische Mathematiker Jacques Hadamard zum ersten Mal eine ganze Klasse von chaotischen, mechanischen Systemen, die

er „Billiards“ nannte. Sechzig Jahre später wurden russische Mathematiker Weltmeister in diesem Spiel, und 1981 leitete Michael Berry die Spurformel für das Billard von Yasha Sinai ab, d. h. für ein Teilchen in einer quadratischen Falle mit einem kreisförmigen Hindernis in der Mitte. Dann schaute sich Eric Heller die Eigenfunktionen in dem „Stadium“ von Bunimovich genauer an. Obwohl die klassische Bewegung chaotisch ist, sind die Eigenfunktionen keinesfalls Zufallsfunktionen; ganz im Gegenteil, man sieht ziemlich deutlich Spuren der periodischen Bahnen. Doch diese so genannten Narben (scars) sind bei weitem nicht in allen chaotischen Systemen erkennbar.

Ausblick

Viele Erscheinungen des Quantenchaos kann man auch in mesoskopischen und makroskopischen Systemen antreffen. Dazu zählen mesoskopische Metall-Cluster und halbleitende Mikrostrukturen, in denen die mittlere Weglänge der Elektronen größer ist als der Durchmesser der Struktur; asymmetrische optische Resonatoren für gewöhnliches Licht, Hohlräume für elektromagnetische Wellen im Zentimeter-Bereich, Chladni-Figuren in schwingenden Platten und kristallinen Körpern, und schließlich Resonanzen in Kirchen und Konzertgebäuden. Auch hier gibt eine Fourier-Transformation des Frequenzspektrums Auskunft über die vorhandenen POs. Die Greensche Funktion $G(q, q', E)$ lässt sich mit strategisch platzierten Geräten messen. Das führt dann auf den Propagator $F(q, q', t-t')$ und lässt die bevorzugten „Bahnen“ für die Wellen erkennen, besonders wo diese verwirrend wirken.

Die Beziehung zwischen klassischer und Quantenmechanik ist grundlegend für die moderne Physik. Sie

hilft uns, manche der Rätsel zu analysieren, welche uns die Quantenwelt bringt, vor allem wenn es darum geht, die atomaren und molekularen Vorgänge auf einer feinen Skala in Raum und Zeit zu verstehen.

*

Weitere Einzelheiten werden in der Monographie „Chaos in Classical and Quantum Mechanics“ (Springer-Verlag, 1990) des Autors besprochen, sowie in der vom Autor zusammengestellten Sammlung von neueren Arbeiten, „The Interplay Between Classical and Quantum Mechanics“ (American Association of Physics Teachers, AAPT 2001).

Der Autor

Martin Gutzwiller studierte Physik in Fribourg und an der ETH Zürich, wo er bei Wolfgang Pauli seine Diplom-Arbeit anfertigte. Nach einem Jahr in der Industrie bei Brown-Boveri (heute ABB) ging er 1951 in die USA an die Universität von Kansas in Lawrence, wo er 1953 bei Max Dresden promovierte. Danach befasste er sich bei der Shell Oil Company in Houston, Texas, mit geophysikalischen Fragestellungen. 1960 kehrte Gutzwiller in die Schweiz zurück, um am IBM-Forschungslabor zu arbeiten, ging jedoch drei Jahre später erneut in die USA an das IBM T. J. Watson Research Center zunächst in New York und dann in Yorktown Heights, wo er bis 1993 arbeitete. Martin Gutzwiller hat im Laufe seines Lebens zahlreiche Ehrungen erhalten, darunter den Dannie Heinemann-Preis für Mathematische Physik der American Physical Society. Neben der Physik und seiner Familie gilt Gutzwillers Liebe der Physikgeschichte, der Musik und seiner Sammlung kostbarer Bücher.

