

VIER VORLESUNGEN ÜBER WELLENMECHANIK

GEHALTEN AN DER ROYAL INSTITUTION
IN LONDON IM MÄRZ 1928

VON

E. SCHRÖDINGER

ORD. PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK
AN DER UNIVERSITÄT BERLIN

ÜBERSETZT VON

DR. HANS KOPFERMANN

MIT 3 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1928

ISBN 978-3-642-52529-2 ISBN 978-3-642-52583-4 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-52583-4

**ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.**

COPYRIGHT 1928 BY JULIUS SPRINGER IN BERLIN.

DEM ANDENKEN
FRITZ HASENÖHRLS

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Erste Vorlesung.

1. Ableitung des Grundgedankens der Wellenmechanik aus der Hamiltonschen Analogie zwischen gewöhnlicher Mechanik und geometrischer Optik 1
2. Die gewöhnliche Mechanik — nur eine Annäherung, die für sehr kleine Systeme nicht mehr gilt 7
3. Die Bohrschen stationären Energiezustände als Eigenschwingungsfrequenzen der Wellen 9

Zweite Vorlesung.

4. Kurze Beschreibung der Wellensysteme im Wasserstoffatom. Entartung. Störung 15
5. Die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion. Ableitung der Auswahl- und Polarisationsregeln von Spektrallinien 17
6. Ableitung der eigentlichen Wellengleichung, die die Zeit enthält 23
7. Störung eines Atoms durch ein elektrisches Wechselfeld 25

Dritte Vorlesung.

8. Theorie der Sekundärstrahlung und der Dispersion . . 29
9. Theorie der Resonanzstrahlung und des Wechsels der Atomzustände unter dem Einfluß von einfallender Strahlung, deren Frequenz mit einer natürlichen Emissionsfrequenz genau oder nahezu zusammenfällt 33
10. Ausdehnung der Wellenmechanik auf andere Systeme als einen einzelnen Massenpunkt 37
11. Beispiele: Oszillator, Rotator 41

Vierte Vorlesung.

12. Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes im Wasserstoffatom 46
13. Störung eines beliebigen Systems 48
14. Wechselwirkung zwischen zwei beliebigen Systemen . . 52
15. Die physikalische Bedeutung der verallgemeinerten ψ -Funktion 54

Erste Vorlesung.

1. Ableitung des Grundgedankens der Wellenmechanik aus der Hamiltonschen Analogie zwischen gewöhnlicher Mechanik und geometrischer Optik.

Wenn man einen Massenpunkt m , der sich in einem durch die Potentialfunktion $V(x, y, z)$ beschriebenen konservativen Kraftfeld bewegt, von einem bestimmten Punkt A mit vorgegebener Geschwindigkeit, d. h. vorgegebener Energie E , ausgehen läßt, so kann man ihn durch geeignetes „Zielen“, d. h. dadurch, daß man ihm eine ganz bestimmte Anfangsrichtung gibt, in einen anderen willkürlich gewählten Punkt B gelangen lassen. Im allgemeinen existiert nur eine bestimmte Bahnkurve, die bei vorgegebener Energie von A nach B führt. Diese Bahn erfüllt die Bedingung:

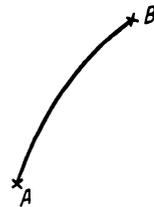


Abb. 1.

$$\delta \int_A^B 2 T dt = 0 \quad (1)$$

und ist durch sie definiert (Hamiltonsches Prinzip in der von Maupertius gegebenen Fassung). T bedeutet hier die kinetische Energie des Massenpunktes und die Gleichung ist so zu verstehen: Man betrachte die Mannigfaltigkeit aller möglichen Bahnen, die von A nach B führen und dem Gesetz der Erhaltung der Energie unterworfen

sind; unter ihnen ist die wirklich durchlaufene Bahnkurve dadurch ausgezeichnet, daß für sie und für alle ihr unendlich benachbarten Bahnen der Mannigfaltigkeit das Integral $\int_A^B 2 T dt$ bis auf kleine Größen zweiter Ordnung denselben Wert hat (wobei die Bezeichnung „unendlich benachbart“ die Kleinheit erster Ordnung ausdrücken soll). Nennt man $w = \frac{ds}{dt}$ die Geschwindigkeit des Massenpunktes, so ist

$$2 T = mw^2 = m \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 = 2 (E - V) = \frac{ds}{dt} \sqrt{2m(E - V)},$$

wodurch die Gleichung (1) transformiert wird in

$$\delta \int_A^B \sqrt{2m(E - V)} ds = 0. \quad (2)$$

Diese Form hat den Vorteil, einmal daß das Variationsprinzip auf ein rein geometrisches Integral angewandt wird, das die Zeit-Variable nicht enthält, und außerdem, daß die Bedingung der Konstanz der Energie automatisch erfüllt ist.

Hamilton schien es fruchtbar, Gleichung (2) mit dem Fermatschen Prinzip zu vergleichen, welches aussagt, daß in einem optisch inhomogenen Medium die wirklichen Lichtstrahlen, d. h. die Wege, längs denen sich die Energie fortbewegt, durch „das Gesetz der kürzesten Lichtzeit“ bestimmt werden. Bezieht man Abb. 1 jetzt auf ein optisches Medium von beliebiger Inhomogenität, etwa die Erdatmosphäre, so wird man mit einem in A aufgestellten Scheinwerfer, der einen wohldefinierten Lichtstrahl liefert, einen willkürlich gewählten Punkt B dadurch beleuchten können, daß man mit dem Scheinwerfer in geeigneter Weise nach ihm zielt. Es existiert eine be-

stimmte Lichtbahn von A nach B , die der Beziehung

$$\delta \int_A^B \frac{ds}{u} = 0 \quad (3)$$

genügt und durch sie eindeutig festgelegt wird. Hier bedeutet wie früher ds das Wegelement und u ist die Lichtgeschwindigkeit, die von den Koordinaten x, y, z abhängt.

Die beiden Prinzipien, Gleichung (2) und (3), werden identisch, wenn wir fordern:

$$u = \frac{C}{\sqrt{2m(E - V)}}, \quad (4)$$

wo C von x, y, z unabhängig sein muß, jedoch von E abhängen darf. So haben wir gedanklich ein optisches Medium konstruiert, in dem die Mannigfaltigkeit der möglichen Lichtstrahlen mit der Mannigfaltigkeit der dynamischen Bahnen eines Massenpunktes m zusammenfällt, der sich mit vorgegebener Energie in einem Kraftfeld $V(x, y, z)$ bewegt. Die Tatsache, daß die Lichtgeschwindigkeit u nicht nur von den Koordinaten, sondern auch von E , der Gesamtenergie des Massenpunktes, abhängt, ist dabei von außerordentlicher Wichtigkeit.

Sie gibt uns die Möglichkeit, die Analogie einen Schritt weiterzuführen, indem wir die Abhängigkeit von E als Dispersion, d. h. als eine Frequenzabhängigkeit deuten. Zu diesem Zweck müssen wir unseren Lichtstrahlen eine wohldefinierte Frequenz ν , die von E abhängt, zuordnen. Wir setzen (willkürlich)

$$E = h\nu \quad (5)$$

(h = Plancksches Wirkungsquantum) ohne viel Aufhebens von diesem Ansatz zu machen, der jedem modernen Physiker so naheliegend erscheint. Dann liefert dieses inhomogene, dispergierende Medium mittelst seiner Licht-

strahlen ein Bild aller dynamischen Bahnen unserer Partikel. Nun können wir noch einen Schritt weitergehen, indem wir fragen: Kann man ein kleines „punktförmiges“ Lichtsignal erzeugen, das sich genau wie unser Massenpunkt bewegt? (Bisher haben wir nur die geometrische Identität der Bahnen sichergestellt, die Frage des zeitlichen Ablaufs aber noch ganz außer acht gelassen.) Auf den ersten Blick scheint dies unmöglich zu sein, da die Geschwindigkeit des Massenpunktes

$$w = \frac{1}{m} \sqrt{2m(E-V)} \quad (6)$$

(längs des Weges, d. h. bei konstantem E) umgekehrt proportional zur Lichtgeschwindigkeit u ist (siehe Gleichung (4); C hängt höchstens von E ab). Aber man muß sich daran erinnern, daß u natürlich die gewöhnliche Phasengeschwindigkeit ist, während ein kleines Lichtsignal sich mit der sogenannten Gruppengeschwindigkeit g fortpflanzt, die durch die Beziehung gegeben ist:

$$\frac{1}{g} = \frac{d}{dv} \left(\frac{v}{u} \right)$$

oder in unserem Fall gemäß Gleichung (5) durch

$$\frac{1}{g} = \frac{d}{dE} \left(\frac{E}{u} \right). \quad (7)$$

Wir versuchen nun den Ansatz $g = w$ zu machen. Dazu ist nur nötig, die willkürliche Funktion C von E , die in Gleichung (4) auftritt, geeignet zu wählen. Die Forderung $g = w$ ergibt unter Berücksichtigung von (4), (6) und (7)

$$\frac{d}{dE} \left(\frac{E \sqrt{2m(E-V)}}{C} \right) = \frac{m}{\sqrt{2m(E-V)}} \equiv \frac{d}{dE} (\sqrt{2m(E-V)});$$

daraus folgt:

$$\left(\frac{E}{C} - 1 \right) \sqrt{2m(E-V)} = \text{const.}$$

in bezug auf E . Da V die Koordinaten enthält und C nur von E allein abhängt, so kann offensichtlich die Gleichung allgemein nur gültig sein, wenn die Klammer verschwindet. Daher ist

$$\frac{E}{C} - 1 = 0 \quad \text{oder} \quad C = E,$$

wodurch Gleichung (4) die spezielle Form erhält:

$$u = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V)}}. \quad (8)$$

Dieser Ansatz für die Phasengeschwindigkeit ist der einzige, der eine vollkommene Koinzidenz zwischen den dynamischen Gesetzen der Bewegung des Massenpunktes und den optischen Gesetzen der Bewegung eines Lichtsignals bei unserer gedanklich konstruierten Lichtausbreitung gewährleistet. Es ist noch zu erwähnen, daß gemäß Gleichung (4)

$$u = \frac{\text{Energie}}{\text{Impuls}} \text{ des Massenpunktes ist.} \quad (8a)$$

Die Definition von u hat freilich noch folgende Willkür: Offenbar ist E nur bis auf eine willkürliche additive Konstante bestimmt, da $V(x, y, z)$ nur bis auf diese Konstante festgelegt ist. Diese Unbestimmtheit kann in der nicht relativistischen Behandlung des Problems nicht beseitigt werden; auf die relativistische Behandlung soll in diesen Vorlesungen aber nicht eingegangen werden.

Der Grundgedanke der Wellenmechanik ist nun folgender: das Phänomen, für das die klassische Mechanik eine adäquate Beschreibung dadurch zu geben glaubte, daß sie die Bewegung eines Massenpunktes beschrieb, d. h. daß sie seine Koordinaten x, y, z als Funktionen der Zeit t betrachtete, dieses Phänomen muß — nach den

neuen Vorstellungen — durch eine bestimmte Wellenbewegung beschrieben werden, die sich aus Wellen der eben betrachteten Art, d. h. von bestimmter Frequenz und Geschwindigkeit (und also von bestimmter Wellenlänge) zusammensetzt, und die wir im vorangehenden als „Licht“ bezeichnet haben. Mathematisch wird eine Wellenbewegung nicht durch eine beschränkte Zahl von Funktionen der einen Variablen t dargestellt, sondern sozusagen durch eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit solcher Funktionen, d. h. durch eine Funktion (oder eventuell durch einige Funktionen) von x , y , z und t . Diese Funktionen genügen einer partiellen Differentialgleichung, einer Art von Wellengleichung.

Wenn ich sage, daß das wirkliche Geschehen exakt nur durch eine Wellenbewegung beschrieben werden kann, so bedeutet das nicht notwendig dasselbe, als wenn ich sage, was wirklich existiert, ist die Wellenbewegung. Wir werden später sehen, daß wir bei Verallgemeinerung auf ein beliebiges mechanisches System dazu geführt werden, das, was wirklich in einem solchen System geschieht, durch einen Wellenvorgang in dem verallgemeinerten Koordinatenraum (q -Raum) zu beschreiben. Obwohl dieser letztere eine bestimmte physikalische Bedeutung hat, kann man eigentlich nicht sagen, daß er „existiert“, so daß man auch von der Wellenbewegung nicht sagen kann, sie „existiere“ im landläufigen Sinn des Wortes. Möglicherweise darf man auch in dem Fall eines einzelnen Massenpunktes, mit dem wir uns jetzt beschäftigen, nicht allzu wörtlich von der Wellenbewegung als etwas Wirklichem sprechen, obwohl in diesem besonderen Fall der Koordinatenraum zufällig mit dem gewöhnlichen Raum zusammenfällt.

2. Die gewöhnliche Mechanik — nur eine Annäherung, die für sehr kleine Systeme nicht mehr gilt.

Das Ziel, das uns vorschwebt, wenn wir die gewöhnliche mechanische Beschreibung durch eine wellenmechanische ersetzen, ist die Aufstellung einer Theorie, die beides umfaßt: die gewöhnlichen mechanischen Erscheinungen, wo Quantenbedingungen keine merkliche Rolle spielen, und anderseits die typischen Quantenphänomene. Die Hoffnung, dieses Ziel zu erreichen, stützt sich auf folgende Analogie. Das oben besprochene Hamiltonsche Wellenbild enthält etwas, was der gewöhnlichen Mechanik entspricht, nämlich: Strahlen entsprechen mechanischen Bahnen, und Lichtsignale bewegen sich wie Massenpunkte. Aber die Beschreibung einer Wellenbewegung durch Strahlen ist nur eine Annäherung (im Falle von Lichtwellen „geometrische Optik“ genannt). Sie ist nur dann am Platze, wenn die Struktur des Wellenphänomens, mit dem wir uns beschäftigen, grob ist gegen die Wellenlänge und solange wir nur an seiner Grobstruktur interessiert sind. Die Feinstruktur eines Wellenphänomens kann niemals mit Hilfe von Strahlen (geometrische Optik) dargestellt werden, und es gibt immer Wellenphänomene, die in ihrer ganzen Ausdehnung so klein sind, daß ihre Beschreibung durch Strahlen zwecklos ist und nicht die geringste Einsicht liefert.

Wenn wir daher die gewöhnliche Mechanik durch die Wellenmechanik ersetzen, so können wir einerseits hoffen, die gewöhnliche Mechanik als eine Annäherung, die die groben makromechanischen Erscheinungen beschreibt, wieder zu erhalten und anderseits auch eine Erklärung für diejenigen feinen „mikromechanischen“ Phänomene (Bewegung der Elektronen im Atom) zu gewinnen, für die die

alte Mechanik überhaupt keine Erklärung zu geben vermochte; wenigstens nicht, ohne sehr künstliche Zusatzannahmen, die in Wirklichkeit einen weit wesentlicheren Teil der Theorie bildeten als die eigentlich mechanische Behandlung¹.

Der Schritt, der von der gewöhnlichen Mechanik zur Wellenmechanik führt, hat Ähnlichkeit mit dem Schritt, den Huygens tat, als er seine Lichttheorie an Stelle der Newtonschen Theorie setzte. Wir können symbolisch folgende Proportion aufstellen: Gewöhnliche Mechanik: Wellenmechanik = geometrische Optik: undulatorischer Optik. Typische Quantenphänomene sind ganz analog zu typischen Wellenphänomenen wie Beugung und Interferenz. Für die Aufstellung dieser Analogie ist die Tatsache von Wichtigkeit, daß die gewöhnliche Mechanik gerade bei sehr kleinen Systemen versagt. Man kann unmittelbar die Größenordnung prüfen, bei der ein vollständiges Versagen erwartet werden muß, und es wird sich herausstellen, daß sie genau die richtige ist. Die Wellenlänge λ unserer Wellen folgt aus Gleichung (5) und (8) zu

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2m(E-V)}} = \frac{h}{m w},$$

¹ Um ein Beispiel hierfür zu geben: Die tatsächliche Anwendung der Quantenregeln auf das Mehrkörperproblem wurde — seltsamerweise — nicht durch die Tatsache verhindert, daß überhaupt niemand sie je für ein nicht bedingt periodisches System zu formulieren in der Lage war! Man behandelte einfach das Mehrkörperproblem als bedingt periodisch, obwohl man sehr wohl wußte, daß es das nicht war. Dies zeigt, glaube ich, daß man die gewöhnliche Mechanik in keinem sehr strengen Sinne verwandte, denn sonst würde die eben genannte Anwendung so unmöglich gewesen sein wie etwa die Anwendung des Strafgesetzes auf die Planetenbewegung.

d. h. die Wellenlänge ist gleich dem Planckschen Wirkungsquantum dividiert durch den Impuls des Massenpunktes. Nun betrachte man der Einfachheit halber eine Kreisbahn des Wasserstoffmodells mit dem Radius a , die aber nicht notwendig „gequantelt“ sein muß. Nach der gewöhnlichen Mechanik ergibt sich dann die Beziehung (ohne irgendwelche Quantenregeln)

$$m w a = n \frac{h}{2\pi},$$

wo n irgendeine reelle positive Zahl ist (die für die gequantelten Bohrschen Kreise die Werte 1, 2, 3, . . . annehmen würde; das Vorkommen von h in der letzten Gleichung ist im Augenblick nur eine bequeme Art, die Größenordnung auszudrücken). Durch Vereinigung der beiden letzten Gleichungen erhält man:

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{2\pi}{n}.$$

Nun ist es, um die Anwendung der gewöhnlichen Mechanik zu rechtfertigen, notwendig, daß die Dimensionen der so berechneten Bahnen groß sind im Verhältnis zur Wellenlänge. Man sieht, daß dies der Fall ist, solange die Quantenzahl n groß gegen die Einheit ist. Wenn n kleiner und kleiner wird, wird das Verhältnis von λ zu a immer ungünstiger. Ein vollkommenes Versagen der gewöhnlichen Mechanik ist also genau in dem Gebiet zu erwarten, mit dem wir es gerade zu tun haben, nämlich, wenn n in die Größenordnung der Einheit kommt, was bei den Atombahnen normaler Größe (10^{-8} cm) der Fall ist.

3. Die Bohrschen stationären Energiezustände als Eigenschwingungsfrequenzen der Wellen.

Wir wollen nun die wellenmechanische Behandlung eines Falles betrachten, der der gewöhnlichen Mechanik

unzugänglich ist, und zwar den Fall, den man dort als die Bewegung des Elektrons im Wasserstoffatom bezeichnet. Wie müssen wir dieses Problem anfassen?

In ganz ähnlicher Weise, wie wir das Problem der Auf-
findung aller möglichen Bewegungen (Schwingungen) eines
elastischen Körpers behandeln würden. Nur mit dem
Unterschied, daß das letztere Problem durch die Existenz
zweier Arten von Wellen, longitudinaler und transversaler
Wellen, eine kompliziertere Form annimmt. Um diese
Schwierigkeit zu umgehen, wollen wir uns eine elastische
Flüssigkeit in ein Gefäß eingeschlossen denken. Für den
Druck p würde sich eine Wellengleichung von der Form
ergeben:

$$\Delta p - \frac{1}{u^2} \ddot{p} = 0, \quad (10)$$

worin u die konstante Fortpflanzungsgeschwindigkeit
longitudinaler Wellen ist, die im Falle einer Flüssigkeit
allein möglich sind. Von dieser partiellen Differential-
gleichung müßten wir die allgemeinste Lösung zu finden
versuchen, die gewissen Randbedingungen an der Ober-
fläche des Gefäßes genügt. Der übliche Weg der Lösung
ist der Ansatz:

$$p(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{2\pi i \nu t},$$

woraus sich für ψ die Gleichung ergibt:

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2 \nu^2}{u^2} \psi = 0, \quad (10a)$$

wobei ψ denselben Randbedingungen unterliegt wie p .
Man stößt hier auf die bekannte Tatsache, daß es nicht für
alle Werte des Faktors von ψ , d. h. nicht für alle Frequenzen
 ν , eine reguläre, eindeutige Lösung ψ gibt, die der Gleichung
und den Randbedingungen genügt, sondern nur für eine diskrete,
unendliche Folge von Frequenzen

$\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_k, \dots$, die charakteristische oder Eigenfrequenzen des Problems oder des Körpers genannt werden. Sei ψ_k die zu ν_k gehörige Lösung (im allgemeinen gibt es zu jedem ν_k bis auf einen multiplikativen Faktor nur ein ψ_k), so wird — da Gleichung und Randbedingung homogen sind —

$$\phi = \sum_k c_k \psi_k e^{2\pi i(\nu_k t + \vartheta_k)} \quad (11)$$

eine allgemeinere Lösung, wobei c_k und ϑ_k willkürliche Konstante sind, und wird sogar die allgemeine Lösung, wenn die Folge der (ψ_k, ν_k) vollständig ist. (Für physikalische Anwendungen wird man natürlich den reellen Teil des Ausdrucks (11) benutzen.)

Im Fall der Wellen, die in unserer Vorstellung die Bewegung des Elektrons ersetzen sollen, muß nun auch eine Größe ϕ vorkommen, die einer Wellengleichung der Form (10) unterworfen ist, obwohl wir über die physikalische Bedeutung von ϕ noch nichts aussagen können. Lassen wir diese Frage für den Augenblick beiseite. In Gleichung (10) müssen wir für u den Wert

$$u = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V)}}$$

setzen (siehe Gl. (8)). u ist nun keine Konstante, sondern hängt vielmehr ab 1. von E , d. h. wesentlich von der Frequenz $\nu (= E/h)$, und 2. von den Koordinaten x, y, z vermittelt der potentiellen Energie V . Dies sind die Komplikationen, die gegenüber dem einfachen, oben betrachteten Fall eines schwingenden, flüssigen Körpers eintreten. Keine von beiden ist ernsthafter Natur. Durch die erste, die Abhängigkeit von E , wird man darauf beschränkt, die Wellengleichung nur auf eine Funktion ϕ anzuwenden, deren Zeitabhängigkeit in der Form gegeben ist:

$$\phi \sim e^{\frac{2\pi i E t}{h}},$$

so daß
$$\ddot{p} = -\frac{4\pi^2 E^2}{h^2} p \quad (12)$$

ist. Das stört nicht, da es genau der Ansatz ist, der nach der üblichen Lösungsmethode ohnehin gemacht wird. Wenn wir (12) und (8) in (10) einführen und den Buchstaben p durch ψ ersetzen (um auszudrücken, daß wir hier genau wie früher eine Funktion der Koordinaten allein untersuchen), so finden wir:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0. \quad (13)$$

Wir sehen also, daß die zweite Komplikation (Abhängigkeit der Geschwindigkeit u von V , also von den Koordinaten) der Gleichung (10a) lediglich eine interessantere Form gibt [vergleiche (13) mit (10a)], die sich darin äußert, daß der Koeffizient von ψ nicht mehr konstant ist, sondern von den Koordinaten abhängt. Dies war in der Tat zu erwarten, da eine Gleichung, die das mechanische Problem verkörpern soll, füglich die Potentialfunktion enthalten muß. — Eine Vereinfachung im Falle des wellenmechanischen Problems besteht (gegenüber dem eben besprochenen Flüssigkeitsproblem) in der Abwesenheit von Randbedingungen.

Als ich zuerst diese Fragen in Angriff nahm, erschien mir diese letztere Vereinfachung unheilvoll, denn da ich mathematisch nicht genügend geschult war, konnte ich mir nicht vorstellen, wie Eigenschwingungsfrequenzen ohne Randbedingungen herauskommen sollten. Später habe ich erkannt, daß die kompliziertere Form der Koeffizienten [nämlich das Auftreten von $V(x, y, z)$] gewissermaßen das leistet, was für gewöhnlich durch die Randbedingungen erzielt wird: die Auswahl bestimmter Werte von E .

Ich kann hier auf diese etwas langwierige mathematische Diskussion nicht eingehen, auch nicht im einzelnen angeben, wie die Lösungen gefunden werden. Nur das eine sei gesagt, daß die Methode praktisch dieselbe ist, wie bei den gewöhnlichen Schwingungsproblemen: Man führt passende Koordinaten ein (z. B. sphärische oder elliptische, je nach Form der Funktion V) und setzt ψ gleich einem Produkt von Funktionen, von denen jede nur eine Koordinate enthält. Ich will nun gleich das Resultat für den Fall des Wasserstoffatoms angeben. Hier hat man zu setzen:

$$V = -\frac{e^2}{r} + \text{Const.}, \quad (14)$$

wo r die Entfernung vom Kern darstellt. Man findet dann, daß es nicht für alle, sondern nur für die folgenden Werte von E reguläre, einfache und endliche Lösungen ψ gibt:

- 1) $E_n = \text{Const.} - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$
- 2) $E > \text{Const.}$

Die Konstante ist dieselbe wie in (14) und hat in der nicht relativistischen Wellenmechanik keine bestimmte Bedeutung. Wir können ihr allerdings nicht gut den Wert Null zuschreiben, wie man das gewöhnlich der Einfachheit halber tut. Denn dann würden alle Werte von 1) negativ werden. Und eine negative Frequenz bedeutet, wenn überhaupt etwas, dasselbe wie eine positive Frequenz desselben Absolutwertes. Es würde dann unverständlich sein, warum alle positiven Frequenzen erlaubt wären, von den negativen jedoch nur eine diskrete Folge. Aber die Frage dieser Konstanten ist hier unwesentlich.

Sie sehen also, daß unsere Differentialgleichung automatisch folgende erlaubte E -Werte auswählt:

1. Die Energieniveaus der nach der Bohrschen Theorie gequantelten Ellipsenbahnen;

2. alle Energieniveaus, die Hyperbelbahnen zugehören. Dies ist sehr bemerkenswert, denn es zeigt: Was auch die physikalische Bedeutung der Wellen sein mag, die Theorie liefert eine Quantisierungsmethode, die vollkommen frei davon ist, diese oder jene Größe willkürlich als ganze Zahl postulieren zu müssen. Um Ihnen eine Vorstellung davon zu geben, wie die ganzen Zahlen hier auftreten, diene folgendes Beispiel:

Wenn φ ein azimuthaler Winkel ist, und die Amplitudenfunktion einen Faktor $\cos m\varphi$ enthält, wo m eine willkürliche Konstante ist, dann muß m notwendig ganzzahlig gewählt werden, da sonst die Wellenfunktion nicht eindeutig wäre.

Nun werden Sie wissen wollen, wie die Wellenfunktionen ψ , die zu den charakteristischen E -Werten gehören, aussehen, und ob sie fähig sind, irgendwelche Erfahrungstatsachen zu erklären. Dies letztere ist in der Tat der Fall; allerdings ist es eine etwas verwickelte Sache.

Zweite Vorlesung.

4. Kurze Beschreibung der Wellensysteme im Wasserstoffatom. Entartung. Störung.

Die Haupteigentümlichkeit der Amplitudenfunktionen besteht darin, daß diejenigen unter ihnen, die zu der diskreten Folge der E_n -Werte (Ellipsenbahnen) gehören, sehr schnell mit der Entfernung r vom Kern abfallen, nämlich mit $e^{-\text{Const.} \cdot r}$, wodurch sie praktisch auf einen Bereich beschränkt sind, der genau die Größenordnung der entsprechenden Bohrschen Bahnen hat. Die Amplitudenfunktionen, die den Hyperbelbahnen entsprechen, fallen sehr viel langsamer ab, nämlich nur wie r^{-1} .

Das genauere Verhalten der „Ellipsen“-funktionen innerhalb des erwähnten Gebietes kann nicht gut in eindeutiger Weise beschrieben werden; und zwar aus folgendem Grunde: Zu einem E_n -Wert gehören im allgemeinen nicht eine, sondern genau n^2 unabhängige Lösungen der Wellengleichung. Vom mathematischen Standpunkt aus ist dies eine Ausnahme, die durch die besondere Form der potentiellen Energie, speziell durch ihre sphärische Symmetrie bedingt ist. Dieser Vielfachheit der Lösungen, die zu einem Eigenwert gehören, entspricht die wohlbekanntere Vielfachheit der zu demselben Energieniveau gehörigen Bahnen in der Bohrschen Theorie. Dort nennt man diese Erscheinung „Entartung“, und wir wollen diesen Namen in die Wellenmechanik übernehmen. Da nun die Wellen-

gleichung linear und homogen ist, muß auch jedes Linearaggregat mit ganz beliebigen Koeffizienten eine zum selben Eigenwert gehörige Lösung sein. In solch einem Falle ist bekanntlich keine Lösungsschar in irgendeiner Weise vor einer anderen ausgezeichnet, die durch Bildung von ebenso vielen unabhängigen Linearaggregaten aus der ersten entstanden ist. Durch diesen Prozeß der Bildung von Linearaggregaten kann man Lösungen erhalten, die sehr verschiedenes Verhalten zeigen. Aus einer Serie von Lösungen z. B., deren Knotenflächen 1. konzentrische Kugeln, 2. koaxiale Kegel, 3. Ebenen durch die Kegelsachse sind, kann man andere Lösungen bilden, in denen an Stelle der konzentrischen Kugeln und koaxialen Kegel zwei Scharen von konfokalen Paraboloiden auftreten. Dies ist nur einer der einfachsten Fälle. Im allgemeinen wird, wenn man willkürliche Koeffizienten nimmt, das System der Knotenflächen sehr viel komplizierter sein.

Diese Vielfachheit der Lösungen oder, wie man zu sagen pflegt, der Eigenwerte (die, nebenbei gesagt, von den gewöhnlichen Schwingungsproblemen her bekannt ist) ist für den Fall des Atoms von größter Wichtigkeit.

Wenn keine Vielfachheit auftritt (z. B. für die kleinste Frequenz, $n = 1$), so bewirkt eine kleine Änderung der potentiellen Energie V , die etwa durch ein schwaches äußeres elektrisches Feld verursacht wird, nichts weiter als eine kleine Verschiebung des Eigenwertes und der Eigenfunktion — ebenso wie ein kleines Metallstück, das man an einer Stimmgabel befestigt, ihre Tonhöhe und die Form ihrer Schwingung verändern würde. Aber ein vielfacher (sagen wir α -facher) Eigenwert zeigt in diesem Falle seine wirkliche Vielfachheit dadurch, daß er in α nur wenig voneinander verschiedene Eigenwerte aufspaltet;

jedem von ihnen entspricht nun eine ganz bestimmte Eigenfunktion, die sich nur sehr wenig von einem ganz bestimmten Linearaggregat derjenigen Eigenfunktionen unterscheidet, die zu dem vielfachen Eigenwert gehören. Diese Aufspaltung kann theoretisch durch die aller kleinste Störung verursacht sein, kann jedoch für zwei Störungen, die ihrem Charakter nach verschieden sind, weitgehend verschieden ausfallen. Zum Beispiel: Ein homogenes elektrisches Feld erzeugt die vorhin erwähnten parabolischen Knotenflächen, ein magnetisches Feld die Kugel- und Kegelflächen.

Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, daß die Aufspaltung in diesen beiden Fällen der Aufspaltung der Wasserstofflinien im Zeeman- und Stark-Effekt entspricht. Die Verschiebung der Linien wird quantitativ von der neuen Theorie ebenso beschrieben, wie es auch die alte tat. Aber darüber hinaus ergibt sich, was der klassischen Theorie unmöglich war, der Polarisationszustand der Linien, ihre Intensität und im besonderen das Fehlen gewisser Linien, die man erwarten würde, wenn man alle möglichen Differenzen der aufgespaltenen Energieniveaus bilden würde. Wir werden dies gleich näher betrachten.

5. Die physikalische Bedeutung der Wellenfunktion. Ableitung der Auswahl- und Polarisationsregeln von Spektrallinien.

Die große Bedeutung der Störungseffekte beruht auf der Tatsache, daß wir es nach Aufhebung der Entartung mit eindeutig definierten Eigenfunktionen ψ_k zu tun haben und daß wir nun leichter eine Hypothese über die physikalische Bedeutung der Größe ψ prüfen können.

Bezeichnen wir mit

$$E_k = h\nu_k \quad \text{und} \quad \psi_k(x, y, z)$$

die Eigenwerte, Eigenfrequenzen und Eigenfunktionen eines Problems, dessen potentielle Energie wir als hinreichend unsymmetrisch annehmen wollen, so daß jede Art von Entartung aufgehoben ist. Dann stellt

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k e^{2\pi i(\nu_k t + \vartheta_k)} \quad (15)$$

mit willkürlichen Konstanten c_k , ϑ_k die allgemeinste „Schwingung“ des Systems dar¹.

Da jedes ψ_k selbst nur bis auf einen beliebigen multiplikativen Faktor bestimmt ist, so wollen wir, um Zweideutigkeiten zu vermeiden, die ψ_k durch die Normierungsbedingung

$$\iiint \psi_k^2 dx dy dz = 1 \quad (16)$$

festlegen. Vielleicht ist hier die Stelle, eine sehr wichtige Eigenschaft, die die ψ_k automatisch erfüllen, zu erwähnen: die ψ_k sind nämlich „orthogonal“ zueinander:

$$\iiint \psi_k \psi_l dx dy dz = 0 \quad \text{für} \quad k \neq l, \quad (17)$$

und sie bilden ein vollständiges Orthogonalsystem, d. h. eine Funktion, die zu allen orthogonal ist, muß notwendig verschwinden. (Diese Eigenschaften sind von Wichtigkeit für die Entwicklung einer beliebigen Funktion in eine Reihe nach den ψ_k , aber wir wollen darauf nicht eingehen, da wir es im Augenblick nicht benötigen.)

¹ Wir haben hier das „kontinuierliche Spektrum“, das den Hyperbelbahnen entspricht, außer acht gelassen. Wir können entweder annehmen, seine Schwingungen seien nicht angeregt, oder die Σ enthalte schon als Grenzfall das Integral, das eigentlich hinzugefügt werden müßte, um den kontinuierlichen Bereich der Eigenfunktionen exakt zu berücksichtigen. Auf alle Fälle wollte ich die Formeln nicht mehr als notwendig komplizieren.

Kehren wir nun zur allgemeinen Schwingungsfunktion (15) zurück und fragen: Kann man der Größe ψ eine bestimmte physikalische Bedeutung in der Weise beilegen, daß eine Lichtemission der Frequenz $\nu_{kk'} = \nu_k - \nu_{k'}$ verständlich wird? Nun, das kann man in der Tat, allerdings — seltsamerweise — nur dann, wenn man die komplexe ψ -Funktion und nicht ihren Realteil benutzt, wie wir es von den gewöhnlichen Schwingungsproblemen her gewöhnt sind.

Die Hypothese, die man zu machen hat, ist sehr einfach. Man muß nämlich postulieren, daß das Quadrat des absoluten Betrages von ψ einer elektrischen Ladungsdichte proportional ist, die gemäß den Gesetzen der gewöhnlichen Elektrodynamik Emission von Licht verursacht. Da das Quadrat des absoluten Betrages von ψ durch Multiplikation von ψ mit seinem konjugiert komplexen Wert (den wir mit $\bar{\psi}$ bezeichnen wollen) gebildet wird, so zeigt ein Blick auf die Gleichung (7), daß sich $\psi\bar{\psi}$ in der Tat aus Ausdrücken zusammensetzt, deren Zeitabhängigkeit durch cosinus-Funktionen der gewünschten Frequenzen $\nu_k - \nu_{k'}$ gegeben ist. Wir wollen nun die Ladungsdichte genauer ansetzen zu:

$$\varrho = -e\psi\bar{\psi} = -e \sum_k \sum_{k'} c_k c_{k'} \psi_k \psi_{k'} e^{2\pi i[(\nu_k - \nu_{k'})t + \vartheta_k - \vartheta_{k'}]}, \quad (18)$$

wo e den Absolutwert der Elektronenladung bedeutet. Integriert man diesen Ausdruck über den ganzen Raum und benutzt die Gleichung (17) und (16), so findet man für die gesamte Ladung:

$$-e \sum_k c_k^2.$$

Dies zeigt, daß man $\sum_k c_k^2 = 1$ setzen muß, um zu erreichen,

daß die Gesamtladung gleich der Ladung des Elektrons wird, was wir doch gerne haben möchten.

Es wurde schon vorher betont, daß ψ , und somit auch ϱ , praktisch auf einen sehr kleinen Bereich von einigen Å.-E. beschränkt ist. Da die Wellenlängen der Lichtstrahlen $\nu_k - \nu_{k'}$, im Vergleich zu diesem Bereich sehr groß sind, so kann man bekanntlich die Strahlung der schwingenden Ladungsdichte ϱ sehr angenähert als die eines elektrischen Dipols ansehen, dessen elektrisches Moment eine z -Komponente

$$M_z = \iiint z \varrho \, dx \, dy \, dz$$

besitzt, (und entsprechend gebildete x - und y -Komponenten). Für M_z ergibt sich aus (18) nach einfacher Umformung:

$$M_z = - \sum_k c_k^2 a_{kk} - 2 \sum_{(k, k')} c_k c_{k'} a_{kk'} \cos 2\pi[(\nu_k - \nu_{k'})t + \vartheta_k - \vartheta_{k'}]. \quad (19)$$

Hier ist $a_{kk'}$ die Abkürzung für folgende Konstante:

$$a_{kk'} = e \iiint z \psi_k \psi_{k'} \, dx \, dy \, dz \quad (20)$$

und die $\sum_{(k, k')}$ ist über alle Paare (k, k') zu nehmen. Die Quadrate dieser Integrale (und die entsprechenden Ausdrücke für die x - und y -Richtung) bestimmen also die Intensität der Lichtemission der Frequenz $(\nu_k - \nu_{k'})$. Allerdings ist sie nicht durch jene allein festgelegt, sondern die Amplitudenkonstanten c_k spielen, wie man erwarten muß, eine Rolle. Und dies ist ganz befriedigend. Denn die Integrale $a_{kk'}$ sind durch die mechanische Natur des Systems, d. h. durch seine Eigenfunktionen bestimmt, ohne Rücksicht auf seinen Zustand. $a_{kk'}$ ist die Amplitude des korrespondierenden Dipols, der durch die Eigenschwin-

gungen ψ_k , $\psi_{k'}$ erzeugt würde, wenn nur diese beiden erregt wären, und zwar mit gleicher Stärke $\left(c_k = c_{k'} = \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$.

Für die Untersuchung der emittierten Strahlung ist die erste Summe in (19) ohne Interesse, weil sie eine Komponente des zeitlich konstanten elektrischen Momentes darstellt. Die Richtigkeit unserer $\psi\bar{\psi}$ -Hypothese ist dadurch geprüft worden, daß die $a_{kk'}$ in solchen Fällen, wo die ψ_k genügend eindeutig definiert sind, nämlich im Falle des Zeeman- und Stark-Effektes, berechnet wurden. Die sogenannten Auswahlregeln, Polarisationsregeln und die Intensitätsverteilung in den Aufspaltungsbildern werden durch die $a_{kk'}$ in der folgenden augenfälligen Weise beschrieben, in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Das Nichtvorhandensein einer Linie, welche man erwarten sollte („Auswahlregel“), wird durch das Verschwinden des entsprechenden $a_{kk'}$ und der beiden anderen Konstanten, die für die x - und y -Richtung maßgebend sind, beschrieben.

Die lineare Polarisation einer Linie in einer bestimmten Richtung spricht sich darin aus, daß nur die Konstante $a_{kk'}$, die dieser Richtung entspricht, von Null verschieden ist, während die beiden anderen Konstanten verschwinden. In ähnlicher Weise wird die zirkulare Polarisation, etwa in der xy -Ebene, charakterisiert: 1. durch Verschwinden der z -Konstante, 2. Gleichheit der x - und y -Konstanten und 3. durch eine Phasendifferenz von $\frac{\pi}{2}$ zwischen den entsprechenden cosinus-Funktionen in Gleichung (19).

Schließlich wird das Intensitätsverhältnis zwischen nicht verschwindenden Starkeffekt- bzw. Zeemaneffekt-Komponenten des Wasserstoffatoms durch die Verhältnisse

der Quadrate entsprechender $a_{kk'}$ korrekt wiedergegeben; dies ist befriedigend, da die Annahme, daß die c_k der Feinstrukturkomponenten eines Niveaus einander gleich sind, sehr naheliegend ist, trotz unserer mangelnden Kenntnis der c_k im allgemeinen.

Natürlich ist es unmöglich, in dieser Vorlesung alle Rechnungen zu bringen, die zu den dargelegten Resultaten führen. Sie würden Seiten über Seiten füllen und wären zwar keineswegs schwierig, aber sehr ermüdend. Trotzdem ist es geradezu faszinierend, wenn man sieht, wie alle die wohlbekanntenen, jedoch unverstandenen „Regeln“ eine nach der anderen als Ergebnis einer sehr bekannten, sehr elementaren und absolut zwingenden Rechnung herauskommen, wie etwa der, daß $\int_0^{2\pi} \cos m\varphi \cos n\varphi d\varphi$ verschwindet, außer für $n = m$.

Wenn man die $\psi\bar{\psi}$ -Hypothese einmal gemacht hat, so ist keine Zusatzannahme nötig noch möglich; keine könnte helfen, wenn sich die „Regeln“ nicht korrekt ergäben. Glücklicherweise tun sie das aber.

Ich möchte noch Ihre Aufmerksamkeit auf einen anderen Punkt lenken, der anfangs nur kurz erwähnt wurde, nämlich auf die Tatsache, daß auch die fundamentale Bohrsche Frequenzbedingung

$$\nu_{kk'} = \nu_k - \nu_{k'} = \frac{1}{h} (E_k - E_{k'})$$

durch die $\psi\bar{\psi}$ -Hypothese erklärt wird. Es existiert im Atom etwas, was genau mit der beobachteten Frequenz schwingt, nämlich ein gewisser Anteil der elektrischen Dichteverteilung oder, wenn Sie lieber wollen: von $\psi\bar{\psi}$.

Dies könnte zu der Vermutung führen, daß die ψ -Funktion selbst keine reale Bedeutung habe, sondern

nur das Quadrat ihres absoluten Betrages. Und diese Vermutung wieder könnte den Wunsch erwecken, die Wellengleichung durch eine andere zu ersetzen, die unmittelbar das Verhalten von $\psi\bar{\psi}$ beschreibt. Um diesen Wunsch in Ihnen nicht aufkommen zu lassen, will ich Sie an einen anderen Fall erinnern, wo Sie aus ganz ähnlichen Gründen den gleichen Wunsch äußern könnten, während Sie doch alle zugeben müssen, daß es unangebracht wäre, ihn zu erfüllen.

Die Maxwell'schen Gleichungen beschreiben das Verhalten der elektromagnetischen Vektoren. Diese sind jedoch der Beobachtung nicht zugänglich. Was allein beobachtbar ist, sind die ponderomotorischen Kräfte, oder, wenn Sie wollen, die Energie; denn die Kräfte sind durch Energiedifferenzen bei virtueller Verschiebung verursacht. Aber alle diese Größen (Energie, Maxwell'sche Spannungen) sind quadratische Funktionen der Feldvektoren. Daher könnte man wünschen, die Maxwell'schen Gleichungen durch andere zu ersetzen, die unmittelbar die beobachtbaren quadratischen Funktionen der Feldvektoren bestimmen. Aber jeder wird zugeben, daß dies auf alle Fälle eine ungeheure Komplikation bedeuten würde und daß es in Wirklichkeit unmöglich wäre, ohne die Maxwell'schen Gleichungen auszukommen.

6. Ableitung der eigentlichen Wellengleichung, die die Zeit enthält.

Die Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0, \quad (13)$$

die wir zur Untersuchung, des Wasserstoffatoms benutzt haben, liefert nur die räumliche Verteilung der

Schwingungsamplituden, wobei die Zeitabhängigkeit immer in der Form gegeben ist:

$$\psi \sim e^{\frac{2\pi i Et}{\hbar}}. \quad (21)$$

Der Frequenzparameter E tritt explizit in der Gleichung auf, so daß wir es in Wirklichkeit mit einer Schar von Gleichungen zu tun haben, von denen jede einzelne nur für eine bestimmte Frequenz Gültigkeit besitzt. Dieser Tatbestand ist genau der gleiche wie bei gewöhnlichen Schwingungsproblemen; unsere Gleichung entspricht der sogenannten Amplitudengleichung [siehe Nr. 3 Gleichung (10a)]

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2 \nu^2}{u^2} \psi = 0 \quad (10a)$$

und nicht der Gleichung:

$$\Delta \dot{\psi} - \frac{1}{u^2} \ddot{\psi} = 0, \quad (10)$$

aus der die vorhergehende in der oben angegebenen Weise abgeleitet ist (nämlich dadurch, daß $\dot{\psi}$ als sinus-Funktion der Zeit angesetzt wurde). — Es gilt nun in unserem Fall, den entsprechenden Schritt im umgekehrten Sinne zu machen, nämlich den Parameter E aus der Amplitudengleichung zu entfernen und an seiner Stelle zeitliche Ableitungen einzuführen. Dies ist leicht zu machen. Man nimmt eine Gleichung der Schar (13) (mit einem bestimmten Wert von E) und erhält aus (21)

$$\dot{\psi} = \frac{2\pi i E}{\hbar} \psi \quad \text{oder} \quad E\psi = \frac{\hbar}{2\pi i} \dot{\psi}.$$

Unter Benutzung dieses Ausdrucks folgt dann aus (13)

$$\Delta \psi - \frac{4\pi m i}{\hbar} \dot{\psi} - \frac{8\pi^2 m V}{\hbar^2} \psi = 0. \quad (22)$$

Man erhält stets dieselbe Gleichung, gleichgültig, welchen Wert von E man dabei benutzt hat (da E ja eliminiert worden ist). Folglich gilt (22) auch für ein willkürliches Linearaggregat von Eigenschwingungen, also für die allgemeinste Wellenbewegung, die eine Lösung des Problems ist.

Wir wollen nun einen Schritt weitergehen und versuchen, die Gleichung auch für den Fall zu benutzen, daß die potentielle Energie V die Zeit explizite enthält. Es ist keineswegs selbstverständlich, daß dies eine richtige Verallgemeinerung ist, denn Ausdrücke mit \dot{V} usw. könnten uns entgangen sein — sie könnten unmöglich in die Gleichung (22) auf die Art, wie wir die Gleichung abgeleitet haben, eingehen. Aber der Erfolg wird unsere Maßnahme rechtfertigen. Natürlich wäre es unsinnig, schon in (13) die Annahme zu machen, daß V die Zeit explizite enthält, da die Bedingung (21), durch die diese Gleichung eingeschränkt wird, es unmöglich machen würde, ihr im Fall einer willkürlich variierenden Funktion V zu genügen.

7. Störung eines Atoms durch ein elektrisches Wechselfeld.

Diese Verallgemeinerung ermöglicht es uns nun, folgende wichtige Frage zu beantworten:

Wie verhält sich ein Atom unter dem Einfluß eines äußeren Wechselfeldes, d. h. unter dem Einfluß einer einfallenden Lichtwelle? Dies ist eine sehr wichtige Frage, denn sie umfaßt nicht nur den Mechanismus der Sekundärstrahlung und speziell der Resonanzstrahlung, sondern auch die Theorie der Zustandsänderungen im Atom unter dem Einfluß einer auffallenden Strahlung geeigneter Frequenz und ferner die Theorie der Refraktion und Dispersion; denn bekanntlich wird Dispersion — ich meine das

Phänomen des Brechungsindex — durch Superposition der Primärstrahlung mit all den sekundären Elementarwellen verursacht, die jedes einzelne Atom des Körpers unter der Einwirkung der Primärstrahlung und in fester Phasenbeziehung mit ihr aussendet. Wenn ein einfallender elektrischer Vektor \mathfrak{E} jedes Atom zur Aussendung einer Sekundärwelle von der Art veranlaßt, wie sie von einem Dipol mit dem elektrischen Moment

$$M = \alpha \mathfrak{E} \quad (23)$$

(wo α eine Konstante ist) emittiert wird, und wenn Z Atome in der Volumeneinheit vorhanden sind, so bewirken sie ein Anwachsen des Brechungsindex um

$$2\pi Z\alpha. \quad (24)$$

Daher bedeutet das Studium des Wertes von α (das gewöhnlich eine Funktion der Frequenz ist) das Studium der Erscheinungen von Brechung und Dispersion.

Um das Verhalten eines Atoms in einem äußeren elektrischen Wechselfeld zu untersuchen, wollen wir annehmen, daß V in Gleichung (22) aus zwei Teilen besteht, von denen einer das innere elektrostatische Feld des Atoms V_0 beschreibt und der andere das Lichtfeld $A e z \cos 2\pi\nu t$ darstellt; A und ν sind Amplitude und Frequenz des Lichtfeldes, von dem wir annehmen wollen, daß es in der z -Richtung polarisiert sei. (Das negative Vorzeichen der Elektronenladung ist berücksichtigt worden; unser e ist eine positive Zahl.) Dann wird aus Gleichung (22):

$$\Delta\psi - \frac{4\pi m i}{\hbar} \dot{\psi} - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (V_0 + A e z \cos 2\pi\nu t) \psi = 0. \quad (25)$$

Wir wollen A als klein gegen das innere Feld (das durch V_0 beschrieben wird) annehmen und die Gleichung durch Näherung lösen. Wenn $A = 0$ wäre, so würden wir unter

Verwendung von (21) auf Gleichung (13) kommen (nur mit V_0 statt V). Wir wollen annehmen, das Problem des ungestörten Atoms sei vollkommen gelöst. Seine normierten Eigenfunktionen und seine Eigenwerte seien

$$\psi_k \quad \text{und} \quad E_k (= \hbar \nu_k).$$

Dann ist die allgemeinste Lösung von (25) für $A = 0$

$$\psi = \sum c_k \psi_k e^{2\pi i \nu_k t}, \quad (26)$$

wobei die c_k willkürliche komplexe Konstante sind.

Wir wollen versuchen, Gleichung (25) auch für $A \neq 0$ mit dem Ansatz (26) zu lösen, wobei nun die c_k sich langsam mit der Zeit ändern sollen (Methode der Variation der Konstanten). Wenn man dies tut und zugleich beachtet, daß die ψ_k , $\hbar \nu_k$ Eigenfunktionen und Eigenwerte der ungestörten Gleichung sind, so erhält man leicht, wenn man (26) in (25) einsetzt:

$$\sum_k \dot{c}_k \psi_k e^{2\pi i \nu_k t} = \frac{2\pi i}{\hbar} A e z \cos 2\pi \nu t \sum_k c_k \psi_k e^{2\pi i \nu_k t}. \quad (27)$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn (identisch in der Zeit) alle Entwicklungskoeffizienten der linken Seite in bezug auf das vollständige System der orthogonalen Funktionen ψ_k gleich den entsprechenden Entwicklungskoeffizienten der rechten Seite sind. Multipliziert man nun mit ψ_l , integriert über den ganzen Raum und setzt zur Abkürzung (siehe Nr. 5)

$$a_{kl} = e \iiint \psi_k \psi_l z dx dy dz; \quad (20)$$

dann erhält man, da die ψ_k normiert und orthogonal sind:

$$\dot{c}_l e^{2\pi i \nu_l t} = \frac{2\pi i}{\hbar} A \cos 2\pi \nu t \sum_k a_{kl} c_k e^{2\pi i \nu_k t} \quad (28)$$

$$(l = 1, 2, 3, \dots).$$

Diese unendliche Folge von gewöhnlichen Differentialgleichungen ist mit (27) äquivalent. Wenn man die \dot{c}_l isoliert und die cosinus-Funktionen in Exponentialfunktionen verwandelt, so folgt:

$$\dot{c}_l = + \frac{\pi i A}{h} \sum_k a_{kl} c_k [e^{2\pi i(\nu_k - \nu_l + \nu)t} + e^{2\pi i(\nu_k - \nu_l - \nu)t}]. \quad (28a)$$

Bisher haben wir noch keinen Näherungsprozeß gemacht. Wir wollen dies nun in zwei verschiedenen Weisen tun: Die eine führt zur Theorie der Sekundärstrahlung (ausschließlich des Resonanzfalles) und zur Dispersion, die andere liefert den Resonanzvorgang und den Wechsel der Atomzustände.

Dritte Vorlesung.

8. Theorie der Sekundärstrahlung und der Dispersion.

In der Gleichung (28a) wollen wir zunächst alle Ausdrücke $\nu_k - \nu_l \pm \nu$, die in den Exponenten vorkommen, groß annehmen, verglichen mit der Größenordnung von

$$\frac{A a_{k l} c_k}{h}.$$

Dies bedeutet, daß die Differenz zwischen der einfallenden Frequenz und irgendeiner der Frequenzen spontaner Emission groß ist, gegen eine Frequenz, die der potentiellen Energie des Atoms im äußeren Feld entspricht. (Ausschluß von scharfer oder angenäherter Resonanz.) Unter dieser Annahme zeigen die Gleichungen (28a), daß alle zeitlichen Ableitungen der c_l klein sind gegenüber den zeitlichen Ableitungen der Exponentialfunktionen. Betrachten Sie nun daraufhin eine der Exponentialfunktionen auf der rechten Seite einer der Gleichungen (28a). Man darf ihren Koeffizienten c_k als konstant während einer Periode der Exponentialfunktion ansehen. Dann wird dieses Glied der Summe nur eine kleine periodische Oszillation des c_l (auf der linken Seite) verursachen, welche nach einer Periode der Exponentialfunktion wieder genau oder sehr angenähert zum Ausgangswert zurückführt. Dasselbe gilt aber für alle Exponentialfunktionen. Daher führen alle c eine ungeheure Zahl von kleinen Oszillationen um ihre Mittelwerte aus,

Oszillationen, die natürlich mit verschwindendem A verschwinden würden. Es ist deshalb erlaubt, die c auf der rechten Seite der Gleichung (28a) durch Konstante zu ersetzen, nämlich durch ihre Mittelwerte; denn wenn man hier die kleinen Oszillationen vernachlässigt, fallen nur Ausdrücke in A^2 weg. Wir wollen für die besagten Konstanten c_k^0 schreiben. Die Gleichungen können nun leicht integriert werden. Man erhält

$$c_l = c_l^0 + \frac{A}{2\hbar} \sum_k a_{kl} c_k^0 \left[\frac{e^{2\pi i(\nu_k - \nu_l + \nu)t}}{\nu_k - \nu_l + \nu} + \frac{e^{2\pi i(\nu_k - \nu_l - \nu)t}}{\nu_k - \nu_l - \nu} \right].$$

Das l -te Glied in unserer Lösung (26) wird also:

$$c_l \psi_l e^{2\pi i \nu_l t} = c_l^0 \psi_l e^{2\pi i \nu_l t} + \frac{A \psi_l}{2\hbar} \sum_k a_{kl} c_k^0 \left[\frac{e^{2\pi i(\nu_k + \nu)t}}{\nu_k - \nu_l + \nu} + \frac{e^{2\pi i(\nu_k - \nu)t}}{\nu_k - \nu_l - \nu} \right]. \quad (29)$$

Obwohl wir noch keinen Punkt erreicht haben, der mit der Erfahrung verglichen werden kann, wollen wir doch an Hand von Gleichung (29) in Worten eine Beschreibung dessen geben, was unter dem Einfluß der einfallenden Lichtwelle geschieht. Jede Eigenschwingung ψ_l , sei sie selbst von Anfang an angeregt oder nicht, muß viele kleine, erzwungene Oszillationen ausführen, nämlich zwei — sozusagen — „zu Ehren“ jeder Eigenschwingung ψ_k , die merklich angeregt ist ($c_k^0 \neq 0$). Die Frequenzen der beiden erzwungenen Oszillationen, die ψ_l ausführt, wie wir sagten, „zu Ehren“ von ψ_k , sind $\nu_k \pm \nu$, d. h. Summe und Differenz von einfallender Frequenz und Frequenz der „geehrten“ Eigenschwingung. Ihre Amplituden sind proportional einmal der Amplitude des äußeren Feldes und zum anderen derjenigen der „geehrten“ Schwingung; außerdem enthalten sie a_{kl} als Faktor, dieselbe Konstante, die die Intensität der spontanen Emissionsfrequenz

$|\nu_k - \nu_l|$ bestimmt. Fernerhin kommen in den beiden erzwungenen Amplituden zwei „Resonanznenner“ vor, die bewirken, daß eine der beiden Amplituden rasch anwächst, wenn die einfallende Frequenz sich der Frequenz der spontanen Strahlung $|\nu_k - \nu_l|$ nähert.

Bevor wir die vollständige Lösung aus (26) und (29) bilden, wollen wir uns auf den wichtigeren Fall beschränken, daß nur eine freie Schwingung angeregt ist, sagen wir ψ_k :

$$c_k^0 = 1, \quad c_l^0 = 0 \quad \text{für } l \neq k.$$

Wir können annehmen, daß ψ_k dem Normalzustand entspricht. Dann fällt auf der rechten Seite der Gleichung (29) der erste Ausdruck (außer für $l = k$) und das Summenzeichen fort, und wir erhalten für die vollständige Lösung [Gleichung (26), in der k durch l ersetzt werden muß]:

$$\psi = \psi_k e^{2\pi i \nu_k t} + \frac{A}{2\hbar} \sum_l a_{kl} \psi_l \left[\frac{e^{2\pi i(\nu_k + \nu) t}}{\nu_k - \nu_l + \nu} + \frac{e^{2\pi i(\nu_k - \nu) t}}{\nu_k - \nu_l - \nu} \right]. \quad (30)$$

(Beachten Sie, daß nun die Exponenten unabhängig von dem Summationsindex l sind; nur zwei Frequenzen erzwungener Schwingung kommen vor.) Um uns über die Sekundärstrahlung zu informieren, bilden wir die Komponente M_z^* des resultierenden elektrischen Momentes aus (30). Wenn wir die kleinen Ausdrücke zweiter Ordnung (proportional mit A^2) vernachlässigen, so finden wir nach einfacher Reduktion:

$$\begin{aligned} M_z &= -e \iiint \psi \bar{\psi} z dx dy dz \\ &= -a_{kk} + \frac{2}{\hbar} A \cos 2\pi \nu t \sum_l \frac{(\nu_l - \nu_k) a_{kl}^2}{(\nu_l - \nu_k)^2 - \nu^2}. \end{aligned} \quad (31)$$

Der erste Ausdruck ($-a_{kk}$) ist unabhängig von der Zeit.

* Im allgemeinen wird es für ein anisotropes Atom auch noch ein M_y und ein M_x geben, orthogonal zu der Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung. Wir wollen uns hier nicht mit ihnen beschäftigen.

Er ist das konstante elektrische Moment, das der Erregung der freien Schwingung ψ_k entspricht. Es interessiert uns hier nicht. Der zweite Ausdruck bestimmt die Sekundärwelle. Man sieht, daß seine Frequenz mit der der einfallenden elektrischen Kraft ($A \cos 2 \pi \nu t$) zusammenfällt. Beide haben entweder gleiche oder entgegengesetzte Phase, je nachdem, ob $\nu \leq \nu_l - \nu_k$ ist, gerade wie in der klassischen Theorie. Dies gilt für den Fall, daß ψ_k dem Normalzustand entspricht, so daß $\nu_l - \nu_k$ immer positiv ist. Wird es dagegen negativ, so ist das Umgekehrte richtig (Kramerssche Glieder in der Dispersionsformel). Die Größe α aus Gleichung (23), die nach (24) den Beitrag zum Brechungsindex bestimmt, wird aus dem zweiten Ausdruck von (31), rechte Seite, gefunden, indem man $A \cos 2 \pi \nu t$ unterdrückt. Die Nenner $(\nu_l - \nu_k)^2 - \nu^2$ liefern die Erscheinung der anormalen Dispersion in der Nachbarschaft von all denjenigen Emissions- (oder Absorptions-) Frequenzen, an denen die k -te Eigenschwingung beteiligt ist. (Sie erinnern sich unserer Annahme, daß nur diese eine freie Schwingung angeregt sei.) — Die Größe a_{ki}^2 im Zähler ist dieselbe, die die Intensität der spontanen Emission $|\nu_k - \nu_l|$ bestimmt. In allen diesen Punkten ist die Formel ein getreues Abbild der alten Helmholtzschen Formel (ergänzt durch die Kramersschen „negativen“ Glieder) und, wie man glaubt, in völliger Übereinstimmung mit dem Experiment.

Zwei weitere Punkte sind erwähnenswert. Sie wissen, daß Thomas und Kuhn eine Hypothese aufgestellt haben, nach der die Summe aller Koeffizienten in der Dispersionsformel, in unserem Fall

$$\frac{2}{h} \sum_l (\nu_l - \nu_k) a_{ki}^2$$

dem Wert des Koeffizienten für ein quasi-elastisch gebundenes Elektron gleichzusetzen ist, also gleich

$$\frac{e^2}{4 \pi^2 m};$$

(in unserem Falle dem Wert für ein Elektron, denn wir beschäftigen uns mit dem Ein-Elektronen-Atom; im allgemeinen: einem ganzen Vielfachen davon). Die Gleichheit der beiden erwähnten Größen kann für unsere Dispersionsformel bewiesen werden. Der Beweis ist aber etwas langwierig; darum will ich hier auf ihn verzichten.

Der zweite Punkt ist folgender: Vielleicht erinnern Sie sich an die Feststellung, die zuerst von Smekal gemacht worden ist, daß es auch Sekundärstrahlung geben sollte, deren Frequenzen sich von der Frequenz ν der einfallenden Strahlen unterscheiden (so daß keine Phasenbeziehung vorhanden ist und somit kein Einfluß auf den Brechungsindex). Die Frequenzen, die man erwarten sollte, sind:

$$\nu \pm (\nu_k - \nu_{k'}).$$

Sekundärstrahlungen von genau diesen Frequenzen werden durch die vorliegende Theorie geliefert, wenn man unsere vereinfachende Annahme aufgibt, daß nur eine freie Schwingung angeregt ist und wenigstens deren zwei annimmt, sagen wir ψ_k und $\psi_{k'}$.

9. Theorie der Resonanzstrahlung und des Wechsels der Atomzustände unter dem Einfluß von einfallender Strahlung, deren Frequenz mit einer natürlichen Emissionsfrequenz genau oder nahezu zusammenfällt.

Zu Beginn des letzten Abschnittes mußten wir die Annahme machen, daß alle Aggregate von der Form $\nu_k - \nu_l \pm \nu$ beträchtliche Größe besitzen; das bedeutet, daß die Frequenz des einfallenden Lichtes, ν , von der un-

mittelbaren Nachbarschaft jeder natürlichen Emissionsfrequenz des Atoms, das betrachtet wird, ausgeschlossen ist. Wir wollen nun eine einfallende Frequenz annehmen, die sehr nahe an einer der natürlichen Frequenzen liegt. Sei, um die Idee zu fixieren, $\nu_l > \nu_k$ und sei $\nu_k - \nu_l + \nu$ sehr klein (d. h. von der Größenordnung von $A a_{kl}/h$ oder kleiner, evtl. gleich Null). Wenn man dann auf Gleichung (28a) zurückgeht, so findet man auf der rechten Seite dieses Gleichungssystems im ganzen zwei Exponentialfunktionen, die langsam variieren, nämlich

$$e^{2\pi i(\nu_k - \nu_l + \nu)t} \quad \text{und} \quad e^{2\pi i(\nu_l - \nu_k - \nu)t}.$$

Die erstere erscheint in der l -ten Gleichung, die letztere in der k -ten Gleichung. Diese Ausdrücke bedingen nun, wie wir gleich sehen werden, sehr beträchtliche „säkulare“ Veränderungen der beiden Größen c_k und c_l , wie klein auch die Amplitude A der einfallenden Welle sein mag. Alle anderen Exponentialfunktionen verursachen nur kleine periodische Störungen, wie vorher. Es ist daher vernünftig, sie alle außer acht zu lassen, da wir uns hier mit einem viel größeren Phänomen befassen (nämlich mit den erheblichen Säkulärveränderungen von c_k und c_l). Wir könnten sogar alle die anderen c gleich Null annehmen; es würde nichts schaden, da sie innerhalb derjenigen Genauigkeit, die wir hier anstreben, sicherlich konstant sind.

Um c_k und c_l zu bestimmen, erhalten wir aus (28a) die beiden einfachen Gleichungen:

$$\begin{aligned} \dot{c}_l &= i \sigma c_k e^{i \varepsilon t}, \\ \dot{c}_k &= i \sigma c_l e^{-i \varepsilon t} \end{aligned} \tag{32}$$

mit den Abkürzungen

$$\sigma = \frac{\pi A a_k l}{h}, \quad \varepsilon = \nu_k - \nu_l + \nu. \tag{33}$$

Um sie zu lösen, führen wir neue Variable x, y ein, indem wir setzen

$$\begin{aligned} c_i &= x e^{\frac{i \varepsilon t}{2}}, \\ c_k &= y e^{-\frac{i \varepsilon t}{2}}. \end{aligned} \tag{34}$$

Das Resultat der Umformung können wir in der Form schreiben:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dt} + \frac{i \varepsilon}{2}\right) x &= i \sigma y, \\ \left(\frac{d}{dt} - \frac{i \varepsilon}{2}\right) y &= i \sigma x. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen haben konstante Koeffizienten und können leicht durch bekannte Methoden gelöst werden. Die Lösung läßt sich in der folgenden Form schreiben:

$$\begin{aligned} x &= \rho e^{i(\gamma t + \varphi)} + \mu \rho' e^{-i(\gamma t + \varphi')}, \\ y &= \mu \rho e^{i(\gamma t + \varphi)} - \rho' e^{-i(\gamma t + \varphi')}. \end{aligned} \tag{35}$$

Mit den Abkürzungen

$$\gamma = \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \sigma^2}, \quad \mu = \frac{\gamma + \frac{\varepsilon}{2}}{\sigma}, \tag{36}$$

wo $\rho, \rho', \varphi, \varphi'$ willkürliche reelle nicht-negative Konstanten sind. Wir können (35) die Form geben:

$$\begin{aligned} x &= e^{\frac{i(\varphi - \varphi')}{2}} [(\rho + \mu \rho') \cos \vartheta + i(\rho - \mu \rho') \sin \vartheta], \\ y &= e^{\frac{i(\varphi - \varphi')}{2}} [(\mu \rho - \rho') \cos \vartheta + i(\mu \rho + \rho') \sin \vartheta] \end{aligned} \tag{37}$$

mit der Abkürzung

$$\vartheta = \gamma t + \frac{\varphi + \varphi'}{2}. \tag{38}$$

Aus (37) können wir leicht die Quadrate der absoluten Werte von x, y bilden, d. h. [siehe Gleichung (34)] von c_i und c_k , und uns so über die variierende Intensitätsver-

teilung der beiden in Frage kommenden Schwingungen informieren, was in erster Linie interessiert. Man findet

$$\begin{aligned} |c_l|^2 &= |x|^2 = |\varrho - \mu\varrho'|^2 + 4\mu\varrho\varrho' \cos^2 \vartheta, \\ |c_k|^2 &= |y|^2 = |\mu\varrho - \varrho'|^2 + 4\mu\varrho\varrho' \sin^2 \vartheta. \end{aligned} \quad (39)$$

Die Summe der Intensitäten ist konstant, wie man erwarten konnte. Man kann sie aus drei Teilen bestehend denken: aus zwei fest mit den beiden Schwingungszuständen verbundenen Teilen und einem dritten (nämlich $4\mu\varrho\varrho'$), der langsam zwischen ihnen hin- und herpendelt. Um diese Sachlage noch deutlicher zu machen, wollen wir den Fall betrachten, daß zu einer bestimmten Zeit die ganze Intensität in einer Schwingung aufgespeichert ist, sagen wir in der unteren, c_k . Wählen wir den Zeitwert so, daß $\cos \vartheta = 0$ wird, so folgt $\varrho' = \frac{\varrho}{\mu}$, und man findet für das Verhältnis zwischen dem oszillierenden Teil der Intensität und seinem Gesamtbetrage

$$\frac{4\mu\varrho\varrho'}{(\mu\varrho + \varrho')^2} = \frac{4}{\left(\mu + \frac{1}{\mu}\right)^2} = \frac{\sigma^2}{\gamma^2} = \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + \frac{\varepsilon^2}{4}}, \quad (40)$$

indem man die Tatsache benutzt [ersichtlich aus (36)], daß

$$\mu = \frac{\gamma + \frac{\varepsilon}{2}}{\sigma} = \frac{\sigma}{\gamma - \frac{\varepsilon}{2}}$$

ist. Man sieht, daß für $\varepsilon = 0$ der Gesamtbetrag der Intensität oszilliert. $\varepsilon = 0$ heißt aber nach (33) scharfe Resonanz. Wenn die Resonanz nicht vollständig ist, so zeigt (40), daß nur ein bestimmter Bruchteil der Intensität oszilliert, der klein wird, wenn die Abweichung von der Resonanz groß im Vergleich zu der durch (33) definierten Größe σ wird. (Die Größenordnung von σ ist diejenige der durch h dividierten potentiellen Energie,

welche das Atom in dem Lichtwellenfelde vermittelt desjenigen elektrischen Momentes erhält, das dem Zusammenwirken der k -ten und der l -ten Schwingung entspricht.) Diese Größe würde in gewisser Weise ein Maß der natürlichen Schärfe der Resonanzlinie geben, wenn es möglich wäre, einen allgemein gültigen Ansatz für die Amplitude A des einfallenden Lichtes zu machen. Wir wollen nicht auf diese Frage eingehen.

Die Theorie, die ich hier in großen Zügen vorgetragen habe, beschreibt sowohl die Zustandsänderung des Atoms, die durch Einstrahlung von geeigneter Frequenz hervorgerufen wird, als auch das Auftreten von Resonanzstrahlung. Denn das gleichzeitige Vorhandensein der beiden Schwingungen ψ_k und ψ_l verursacht natürlich eine spontane Emission. Es ist noch zu bemerken, daß in Betracht der Exponentialfunktionen, die in Gleichung (34) auftreten, diese Emission nicht die Frequenz $\nu_l - \nu_k$ haben würde, sondern genau die Frequenz ν der einfallenden Lichtwelle.

10. Ausdehnung der Wellenmechanik auf andere Systeme als einen einzelnen Massenpunkt.

Bis hierher haben wir die Methode der Wellenmechanik nur auf ein sehr einfaches System angewandt, nämlich auf einen einzelnen Massenpunkt, der sich in einem Kraftfeld bewegt, das entweder konstant war oder mit der Zeit variierte. Wir wollen nun zu einem ganz beliebigen mechanischen System übergehen. Wir hätten dies auch vorher tun können; alles was über den Einfluß eines veränderlichen Feldes gesagt worden ist, würde mit sehr geringen Modifikationen auch für ein beliebiges System gelten, z. B. für das Mehrelektronenatom. Aber ich hielt

es für besser, Ihnen einen einfachen und durchsichtigen Fall vor Augen zu führen.

Die Ableitung der fundamentalen Wellengleichung, die ich in der ersten Vorlesung vorführte, ist ganz leicht für ein beliebiges System zu verallgemeinern. Der einzige Unterschied ist der, daß der „Raum“, in dem die Wellenausbreitung stattfindet, nicht mehr der gewöhnliche dreidimensionale Raum ist, sondern der „Raum verallgemeinerter Koordinaten“ (q -Raum).

Denken Sie an das Hamilton-Maupertuissche Prinzip, von dem wir ausgingen:

$$\delta \int_A^B 2 T dt = 0 \quad (1)$$

und welches wir durch Gleichsetzung von

$$2 T = m w^2 = m \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 = 2 (E - V) = \frac{ds}{dt} \cdot \sqrt{2 m (E - V)}$$

in

$$\delta \int_A^B \sqrt{2 m (E - V)} ds = 0 \quad (2)$$

transformierten, und dann mit dem Fermatschen Prinzip einer Wellenausbreitung verglichen:

$$\delta \int_A^B \frac{ds}{u} = 0, \quad (3)$$

wodurch wir zu der Gleichung kamen

$$u = \frac{C}{\sqrt{2 m (E - V)}}. \quad (4)$$

Nun ist im allgemeinen T nicht von der einfachen Form

$$\frac{m}{2} \left(\frac{ds}{dt} \right)^2,$$

sondern von der Form

$$2 T = \sum_l \sum_k b_{lk} \dot{q}_l \dot{q}_k, \quad (41)$$

wo die b_{lk} gewisse Funktionen der allgemeinen Koordinaten q_i sind. Wir definieren nun ein Linienelement ds im q -Raum durch:

$$2 T = \sum_l \sum_k b_{lk} \dot{q}_l \dot{q}_k = \left(\frac{ds}{dt} \right)^2$$

oder

$$ds^2 = \sum_l \sum_k b_{lk} dq_l dq_k. \quad (42)$$

Die verallgemeinerte nicht-euklidische Geometrie, die durch die letzte Formel definiert ist, ist genau diejenige, die Heinrich Hertz in seiner berühmten Mechanik benutzt hat, um die Bewegung eines beliebigen Systems formal als die Bewegung eines einzelnen Massenpunktes zu behandeln (in einem nicht-euklidischen mehrdimensionalen Raum). Wenn man sie hier einführt, kann man leicht sehen, daß alle unsere Betrachtungen der ersten Vorlesung, die uns zu der fundamentalen Wellengleichung geführt haben, übertragen werden können, sogar mit einer kleinen formalen Vereinfachung, nämlich der, daß wir $m = 1$ setzen dürfen. In genau derselben Weise wie dort erhalten wir

$$u = \frac{E}{\sqrt{2(E - V)}}$$

und schließlich für die Wellen- oder (besser) Amplitudengleichung:

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (43)$$

Für die eigentliche Wellengleichung bekommen wir genau wie früher (Nr. 6):

$$\Delta \psi - \frac{4\pi i}{h} \dot{\psi} - \frac{8\pi^2 V}{h^2} \psi = 0. \quad (44)$$

Aber Δ ist natürlich jetzt nicht mehr der einfache Laplacesche Operator in drei Dimensionen, auch nicht der einfache Laplace-Operator in einem euklidischen mehrdimensionalen Raum (nämlich die Summe der zweiten Ableitungen nach den einzelnen Koordinaten), sondern er muß als die wohlbekannte Verallgemeinerung des Laplacesche Operators für ein allgemeines Linienelement von der Form (42) aufgefaßt werden. Bei der Behandlung allgemeiner Probleme kommen wir gewöhnlich aus, ohne den expliziten Ausdruck für diesen Operator hinzuschreiben; wir brauchen von ihm nur zu wissen, daß er ein selbst-adjungierter Differentialoperator zweiter Ordnung ist. (Übrigens ist es im Augenblick nicht von Bedeutung, wenn Sie nicht wissen, was selbst-adjungiert bedeutet.) Der Vollständigkeit halber will ich jedoch den allgemeinen Ausdruck von Δ noch angeben. Es sei a_{lk} die zu b_{lk} gehörige Unterdeterminante, dividiert durch die Determinante $\Sigma \pm b_{lk}$, ferner sei a die Determinante der Matrix a_{lk} . Dann ist:

$$\Delta = a^{\frac{1}{2}} \sum_l \frac{\partial}{\partial q_l} \left(a^{-\frac{1}{2}} \sum_k a_{lk} \frac{\partial}{\partial q_k} \right). \quad (45)$$

Im Fall eines einzelnen Massenpunktes mit der Masse m und euklidischen Koordinaten reduziert sich Δ auf $\frac{1}{m} \times$ dem elementaren Operator Δ (Nämlich $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$). Oder wenn Sie die Bewegung eines einzelnen Massenpunktes lieber durch andere Koordinaten ausdrücken, z. B. durch elliptische oder Polarkoordinaten, so erhalten Sie $\frac{1}{m} \times$ dem Ausdruck des elementaren Δ -Operators für diese Koordinaten. Wenn das System aus n -freien Massenpunkten besteht, so erhält man die Summe ihrer elementaren Δ -Operatoren, wo-

bei aber jeder von ihnen durch die entsprechende Masse zu dividieren ist.

In ihrer vorstehenden Form kann man die Theorie auf Systeme von jeder Zahl von Freiheitsgraden anwenden, auf Systeme von mehr, weniger oder gleich drei Freiheitsgraden. Ich will Ihnen schnell einige Beispiele dafür bringen, ohne die Einzelheiten der Rechnung durchzuführen, es sei denn, daß sie physikalisch von einigem Interesse sind.

11. Beispiele: Oszillator; Rotator.

Betrachten Sie den eindimensionalen harmonischen Oszillator. Der Ausdruck für seine Energie in der gewöhnlichen Mechanik lautet:

$$T + V = \frac{m}{2} \dot{q}^2 + 2\pi \nu_0^2 m q^2.$$

(Wir haben den Koeffizienten der potentiellen Energie durch die klassische Eigenfrequenz ν_0 ausgedrückt.) Dies führt leicht zu der Amplitudengleichung:

$$\frac{1}{m} \frac{d^2 \psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - 2\pi^2 \nu_0^2 q^2) \psi = 0.$$

Man kann zeigen, daß es stetige und längs der ganzen reellen q -Achse endliche Lösungen dieser Gleichung nur für die folgenden Werte von E gibt:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \nu_0; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (46)$$

Die Eigenfunktionen sind die sogenannten Hermiteschen Orthogonalfunktionen:

$$\psi_n = (2^n n!)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x) \quad (47)$$

mit

$$x = q \cdot 2\pi \sqrt{\frac{m \nu_0}{h}}.$$

$H_n(x)$ ist das sogenannte n -te Hermitesche Polynom. Eine graphische Darstellung der ersten fünf Funktionen (47) ist in Abb. 2 gegeben.

Obwohl die ψ_n theoretisch ins Unendliche reichen, sind sie durch die Exponentialfunktionen praktisch auf ein Gebiet von der Größenordnung der Amplitude des entsprechenden klassischen Massenpunktes beschränkt (was sehr leicht zu beweisen ist).

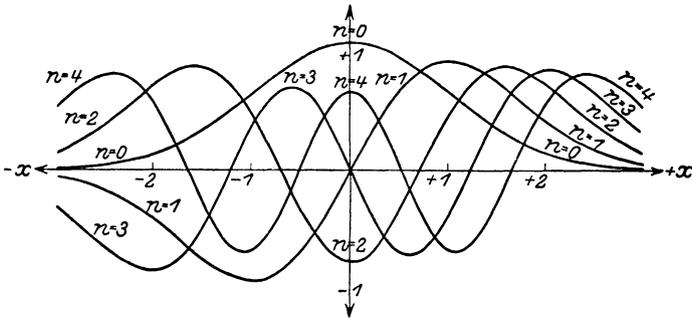


Abb. 2.

Wir haben noch nicht über die physikalische Bedeutung unserer verallgemeinerten ψ -Funktion gesprochen. Gleichwohl ist die folgende Feststellung von Interesse: Wenn die ψ_n die Eigenfunktionen eines Ein-Elektronen-Problems wären, und q eine der rechtwinkligen Koordinaten, so würden wir (entsprechend unserer $\psi\bar{\psi}$ -Hypothese) die Intensität der Emission von der Frequenz $\frac{1}{h} |E_n - E_k|$ die in der Richtung q polarisiert ist, durch das Quadrat des Integrals

$$\int q \psi_k \psi_n dq$$

beschreiben. Wenn wir dasselbe hier versuchen, so erhalten wir ein sehr befriedigendes Resultat, nämlich: das Integral

verschwindet, außer wenn $|k - n| = 1$ ist. Dies bedeutet, daß alle Emissionsfrequenzen außer $1 \cdot \nu_0$ ausgeschlossen sind. — Wir werden später zu der Frage der physikalischen Bedeutung von ψ im allgemeinen Fall zurückkommen.

Nehmen wir als zweites Beispiel wieder ein eindimensionales Problem: Den einfachen Rotator mit raumfester Achse. Hier besteht die Gesamtenergie nur aus kinetischer Energie, nämlich:

$$\frac{A}{2} \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2.$$

wobei A das Trägheitsmoment, φ der Rotationswinkel ist. Die Amplitudengleichung bekommt die Form:

$$\frac{1}{A} \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \frac{8 \pi^2 E}{h^2} \psi = 0,$$

und die Lösungen heißen:

$$\psi = \frac{\sin \left[\sqrt{\frac{8 \pi^2 E A}{h^2}} \cdot \varphi \right]}{\cos \left[\sqrt{\frac{8 \pi^2 E A}{h^2}} \cdot \varphi \right]}.$$

Offenbar muß ψ in φ periodisch mit der Periode 2π sein, was zur Folge hat, daß die Quadratwurzel eine ganze Zahl sein muß; das liefert die Eigenwerte:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8 \pi^2 A}; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (48)$$

in vollständiger Übereinstimmung mit der alten Form der Quantentheorie. Wir wollen noch versuchen, eine Berechnung der Strahlungsintensität in derselben formalen Weise wie früher zu bekommen. Wenn in der gewöhnlichen Mechanik ein elektrisches Teilchen fest mit dem Rotator verbunden ist, sodaß es sich in der Entfernung a vom Schwerpunkt befindet, dann ergeben sich seine rechtwinkligen Koordinaten zu

$$\begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} = a \begin{Bmatrix} \cos \\ \sin \end{Bmatrix} \varphi.$$

Nun bilde man:

$$\int_0^{2\pi} \psi_n \psi_k \begin{Bmatrix} x \\ y \end{Bmatrix} d\varphi = a \int_0^{2\pi} \begin{Bmatrix} \sin \\ \cos \end{Bmatrix} n\varphi \begin{Bmatrix} \sin \\ \cos \end{Bmatrix} k\varphi \begin{Bmatrix} \sin \\ \cos \end{Bmatrix} \varphi dq.$$

Da das Produkt der ersten beiden $\begin{Bmatrix} \sin \\ \cos \end{Bmatrix}$ -Funktionen immer durch die Summe der Differenz von $\begin{Bmatrix} \sin \\ \cos \end{Bmatrix} (n \pm k)\varphi$ ausgedrückt werden kann, kann man leicht erkennen, daß keiner der acht Ausdrücke, welche die vorstehende Formel umfaßt, von Null verschieden ist, wenn nicht entweder $|n + k|$ oder $|n - k| = 1$ ist; oder was im wesentlichen auf dasselbe herausläuft, wenn nicht $|n - k| = 1$ ist. Dies ist die wohlbekannte Auswahlregel für den Rotator.

Es ist interessant, den Rotator noch einmal zu behandeln ohne die Annahme, daß seine Achse in einer bestimmten Richtung festgehalten wird. Man findet für die Amplitudengleichung:

$$\Delta_{\vartheta, \varphi} \psi + \frac{8 \pi^2 A E}{h^2} \psi = 0.$$

Hier bedeutet $\Delta_{\vartheta, \varphi}$ denjenigen Teil des elementaren Δ -Operators (in Polarkoordinaten ausgedrückt), der nur die Differentiationen nach den Winkeln ϑ, φ enthält. Bekanntlich hat die vorstehende Gleichung nur endliche, eindeutige Lösungen, wenn der Koeffizient von ψ das Produkt von zwei aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen ist:

$$\frac{8 \pi^2 A E}{h^2} = n(n + 1)$$

und die Lösung ist eine Kugelflächenfunktion vom Grade n . (Der Eigenwert E_n ist $(2n + 1)$ -fach entartet, da es $2n + 1$ unabhängige Kugelfunktionen vom Grade n gibt.) Dies liefert die Eigenwerte:

$$E_n = \frac{n(n + 1) h^2}{8 \pi^2 A}, \quad (49)$$

was wesentlich bedeutet, daß n halbzahlig in die klassische Formel (48) eingeht. [Denn $n(n+1) = \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}$, und eine gemeinsame Konstante zu allen E_n hinzugefügt, fällt bei der Differenzbildung heraus.] Bekanntlich hat die Darstellung der Bandenspektren sehr oft zur Verwendung „halber“ Quantenzahlen gezwungen, und es scheint, daß diese Spektren alle mit der neuen Formel jedenfalls verträglich sind. [Selbstverständlicherweise muß Formel (49) und nicht (48) benutzt werden, da die Achse eines Moleküls niemals künstlich festgehalten wird.] — Die Auswahlregel kommt genau in derselben Weise heraus wie früher, nur durch eine etwas verwickeltere Rechnung.

Vierte Vorlesung.

12. Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes im Wasserstoffatom.

In der ersten Vorlesung haben wir das Wasserstoffatom als ein Ein-Körper-Problem behandelt, gradeso als ob der Kern im Raume fest wäre. In der gewöhnlichen Mechanik spaltet bekanntlich das Zwei-Zörper-Problem (mit den Massen m und M) in zwei Teile auf, nämlich:

1. in eine geradlinige Bewegung des Schwerpunktes (Trägheitsbewegung), und
2. in eine Keplersche Bewegung eines Körpers mit der „resultierenden“ Masse μ um ein festes Zentrum, wobei μ der Gleichung genügt:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}. \quad (50)$$

Nach der Bohrschen Theorie wird diese verfeinerte Behandlung des Wasserstoffatoms quantitativ gestützt durch den geringen Frequenzunterschied, der sich zwischen den Helium⁺-Linien und denjenigen Wasserstoff-Linien zeigt, die genau mit ihnen zusammenfallen würden, wenn der Kern eine unendlich große Masse hätte. (Mit anderen Worten: die kleine Differenz zwischen der Rydberg-Konstanten für H_e⁺ und für H kommt quantitativ heraus, wenn man die kleine Mitbewegung des Kernes berücksichtigt; Sommerfeld.) Auf genau denselben Sachverhalt stoßen wir in der Wellenmechanik. Die sechsdimensionale

Amplitudengleichung für das Zweikörperproblem lautet:

$$\frac{1}{m} \Delta_1 \psi + \frac{1}{M} \Delta_2 \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0. \quad (51)$$

Mit Δ_1 und Δ_2 ist der elementare Laplacesche Operator in bezug auf die Koordinaten des Elektrons (x_1, y_1, z_1) bzw. des Kerns (x_2, y_2, z_2) gemeint. Über V brauchen wir nur die Annahme zu machen, daß es lediglich von

$$r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$$

abhängt. Nun führt man statt x_1, \dots, z_2 die Koordinaten des Schwerpunktes (ξ, η, ζ) ein und die relativen Koordinaten von m in bezug auf M (die wir x, y, z nennen). Dann zeigt eine leichte Rechnung, daß

$$\frac{1}{m} \Delta_1 \psi + \frac{1}{M} \Delta_2 \psi = \frac{1}{m+M} \Delta_{\xi, \eta, \zeta} \psi + \frac{1}{M} \Delta_{x, y, z} \psi.$$

Die Bedeutung der Δ ist klar, μ ist durch (50) gegeben. Wenn man dies in (51) einsetzt, erhält man eine Gleichung, die aufspaltet, wenn man ψ als Produkt einer Funktion nur von ξ, η, ζ (sagen wir φ) und einer Funktion nur von x, y, z (etwa χ) ansetzt. Bei der Aufspaltung tritt eine willkürliche Konstante auf, die in den folgenden Gleichungen mit E bezeichnet wird. Für φ erhält man:

$$\frac{1}{m+M} \Delta_{\xi, \eta, \zeta} \varphi + \frac{8\pi^2 E_t}{h^2} \varphi = 0 \quad (52)$$

und für χ :

$$\frac{1}{\mu} \Delta_{x, y, z} \chi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E_t - V) \chi = 0. \quad (53)$$

Die erste Gleichung beschreibt wellenmechanisch die kräftefreie Bewegung des Schwerpunktes; die Konstante E_t entspricht seiner Translationsenergie und kann jeden nicht-negativen Wert annehmen. $E - E_t$ entspricht der inneren Energie. Die zweite Gleichung ist genau die des Ein-

Körper-Problems für einen Massenpunkt mit der Masse μ , der sich in einem unveränderlichen Kraftfeld V bewegt. Der einzige Unterschied für die Eigenwerte, die der inneren Energie entsprechen, ist also der, daß μ in die Rydberg-Konstante eingeht anstatt m . So ist Sommerfelds vorhin erwähntes wichtiges Resultat in der Wellenmechanik wieder gewonnen. Wegen der analytischen Einfachheit dieser Ableitung hat man in der Literatur nicht viel Aufhebens von dem Resultat gemacht. Aber es ist in Wirklichkeit einer der unmittelbarsten Beweise, daß etwas Wahres an der vieldimensionalen Wellenbehandlung ist, so beunruhigend diese im ersten Augenblick auch zu sein scheint.

13. Störung eines beliebigen Systems.

Die Theorie der Störung eines beliebigen Systems weist keine wesentlich neuen Züge auf, verglichen mit der Störungstheorie des Ein-Elektronen-Atoms, von dem wir in Nr. 7—9 einen speziellen Fall behandelten. Aber wir werden an Übersicht gewinnen, indem wir sie noch einmal in gedrängter Form darstellen. Die allgemeine Wellengleichung (44) aus Nr. 10 kann man schreiben:

$$\psi = \frac{2\pi i}{h} \left(-\frac{h^2}{8\pi^2} \Delta \psi + V\psi \right). \quad (54)$$

Wir wollen den Operator

$$-\frac{h^2}{8\pi^2} \Delta + V = H$$

setzen (V als Operator bedeutet „mit V multiplizieren“). Dann sind nach (43) Nr. 10 die Eigenfunktionen ψ_k genau diejenigen, die bis auf eine multiplikative Konstante reproduziert werden, wenn man den Operator H auf sie

anwendet. Diese Konstante ist der zugehörige Eigenwert; also:

$$H[\psi_k] = E_k \psi_k. \quad (55)$$

Damit nimmt Gleichung (54) die einfache Form an:

$$\dot{\psi} = \frac{2\pi i}{h} H[\psi]. \quad (56)$$

Nun bedeutet das Hinzufügen eines kleinen Störungsfeldes, das die Zeit explizit enthalten mag oder nicht, zu V eine geringe Änderung für den Operator H . (Natürlich könnte eine Änderung von H auch anders erzeugt werden, z. B. durch Änderung einer der Massen usw. Es schadet nichts, wenn dieser allgemeinere Fall in unserer Behandlung einbegriffen ist.) Wir wollen den veränderten Operator $H + H'$ nennen, und dabei beachten, daß H' ein „kleiner“ Operator sein soll. Wir müssen also die Gleichung lösen:

$$\dot{\psi} = \frac{2\pi i}{h} (H[\psi] + H'[\psi]). \quad (57)$$

Setzt man versuchsweise

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k e^{2\pi i \nu_k t}; \quad \nu_k = \frac{E_k}{h} \quad (58)$$

mit langsam veränderlichen Zeitfunktionen c_k , so erhält man zunächst

$$\sum_k \dot{c}_k \psi_k e^{2\pi i \nu_k t} = \frac{2\pi i}{h} \sum_k c_k H'[\psi_k] e^{2\pi i \nu_k t}.$$

Diese Gleichung wird befriedigt, wenn sie orthogonal zu allen ψ_l^* ist. Multipliziert man nun mit ψ_l und integriert

* Wir nehmen als gesichert an, daß sich der allgemeine Fall bezüglich der Vollständigkeit und Orthogonalität der Eigenfunktionen wie der einfache Wasserstofffall verhält. Ebenso vermeiden wir es, wie dort, unsere Formeln explizit durch ein kontinuierliches Spektrum von Eigenwerten zu beschweren.

über den ganzen Koordinationraum, so folgt:

$$\dot{c}_l = \frac{2\pi i}{\hbar} \sum_k c_k a_{lk} e^{2\pi i (v_k - v_l) t}, \quad l = 1, 2, 3, \dots, \quad (59)$$

wobei

$$a_{lk} = \int d^3q H' [\psi_k] \psi_l \quad (60)$$

ist und $\int d^3q$ immer ein mehrfaches Integral über alle Raumkoordinaten ist. Die a_{kl} sind kleine Größen.

Wir wollen annehmen, daß die Störung konservativ ist. Dann sind die a_{kl} Konstante. Gerade wie in den vorher behandelten speziellen Fällen, verursachen nur die Exponentialfunktionen mit verschwindenden Exponenten merkliche Änderungen der c_l . Nehmen wir zuerst an, daß das System nicht entartet ist. Dann erhält man, wenn man die anderen Ausdrücke, die nur geringe Oszillationen liefern, fortläßt, für jedes c_l

$$\dot{c}_l = \frac{2\pi i a_{ll}}{\hbar} c_l; \quad c_l = c_l^0 e^{\frac{2\pi i a_{ll} t}{\hbar}}, \quad (61)$$

was, in (58) eingesetzt, nichts weiter bedeutet, als daß die Frequenz sich um den kleinen Betrag $\frac{a_{ll}}{\hbar}$ geändert hat. Nun betrachten Sie einen Fall von Entartung. Zu einem Eigenwert E_l bzw. einer Eigenfrequenz v_l gehören dann die Amplituden $c_l, c_{l+1}, \dots, c_{l+\alpha-1}$ der α verschiedenen Eigenfunktionen, und man erhält in jeder der zugehörigen Gleichungen nicht nur einen, sondern α verschwindende Exponenten, die zu säkularen Veränderungen Anlaß geben. Daher werden diese α Amplituden durch die folgende Reihe von Gleichungen bestimmt:

$$\dot{c}_{l+\varrho} = \frac{2\pi i}{\hbar} \sum_{\lambda=0}^{\alpha-1} c_{l+\lambda} a_{l+\varrho, l+\lambda}; \quad \varrho = 0, 1, 2, \dots \quad (62)$$

Sie zeigen, daß, unter dem Einfluß einer geringen Störung, im allgemeinen zwischen den zu ein und demselben Eigenwert gehörigen Amplituden der entarteten Schwingungen ein Austausch stattfindet. Es ist vernünftig von einem Austausch zu sprechen, da man aus Gleichung (62) leicht beweisen kann, daß

$$\sum_{\varrho=0}^{\alpha-1} |c_{l+\varrho}|^2 = \text{const.}$$

ist. Jedoch müssen wir, wenn wir von diesem Austausch sprechen, daran denken, daß die Folge der Eigenfunktionen

$$\psi_{l+\varrho} \quad (\varrho = 0, 1, \dots, \alpha - 1)$$

willkürlich ist bis auf eine orthogonale lineare Substitution mit der Determinante 1. Diese bewirkt dann eine ähnliche Substitution der Amplituden c_l . Wenn eine bestimmte Störung gegeben ist, d. h. bestimmte Werte von $a_{l+\lambda, l+\varrho}$, so ist es immer möglich, mindestens eine orthogonale Substitution der $\psi_{l+\varrho}$ zu finden, die die Gleichungen (62) auf die einfache Form (61) des nicht entarteten Falles bringt. Dann haben diese speziellen Eigenfunktionen, die so ausgewählt sind, daß sie dieser besonderen Störungsform „gemäß“ sind, unter ihrem Einfluß konstante Amplitudenquadrate, gehören aber im allgemeinen zu etwas verschiedenen Eigenfrequenzen. Der α -fache Eigenwert ist in α etwas voneinander verschiedene Eigenwerte aufgespalten worden; die Entartung ist durch das Störungsfeld aufgehoben, die speziell gewählten Eigenfunktionen des entarteten Problems sind die nicht entarteten Eigenfunktionen „nullter Näherung“ für die einzelnen Eigenwerte des gestörten Problems. Man kann zeigen, daß die kleinen Änderungen in den Eigenwerten

die α Wurzeln der Säkulargleichung sind:

$$\begin{vmatrix} a_{l,l} - x, & a_{l,l+1}, \dots & a_{l,l+\alpha} \\ a_{l+1,l}, & a_{l+1,l+1} - x, \dots & a_{l+1,l+\alpha} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{l+\alpha,l}, & a_{l+\alpha,l+1}, \dots & a_{l+\alpha,l+\alpha} - x \end{vmatrix} = 0.$$

Es kann natürlich vorkommen, daß diese Wurzeln nicht alle voneinander verschieden sind; dann ist die Entartung nicht vollständig aufgehoben. Ob man also sagt: daß eine willkürlich gewählte Folge von entarteten Funktionen alle mit ungestörter Frequenz schwingen, aber ihre Amplituden austauschen, oder: daß die geeignet gewählte Folge konstante Amplituden hat, aber jede Funktion eine etwas verschiedene Frequenz, ist natürlich vollkommen dasselbe. Denn entweder — so können Sie es auffassen — besitzt eine Schwingung von variierender Amplitude in Wirklichkeit nicht die Frequenz, die wir ihr zuschreiben; oder zwei oder mehr wenig voneinander verschiedene Frequenzen führen, wenn sie sich überlagern, zu einem „Schwebungsphänomen“, d. h. zu einer variierenden Amplitude.

14. Wechselwirkung zwischen zwei beliebigen Systemen.

Betrachten Sie nun zwei beliebige Systeme, zunächst ohne Wechselwirkung, von denen eins wellenmechanisch [siehe Gleichung (56)] durch

$$\dot{\psi} = \frac{2\pi i}{h} H[\psi],$$

das andere durch

$$\dot{\varphi} = \frac{2\pi i}{h} L[\varphi]$$

beschrieben ist.

Multipliziert man die erste Gleichung mit φ , die zweite mit ψ und addiert die entstehenden Gleichungen, Seite zu Seite, so erhält man:

$$\frac{d}{dt}(\varphi\psi) = \frac{2\pi i}{h}(H+L)[\varphi\psi],$$

da der Operator H nicht auf φ wirkt und L nicht auf ψ . Die letzte Gleichung ist die Wellengleichung des „kombinierten“ Systems, d. h. des Systems, das gebildet wird, indem man in Gedanken die beiden Systeme zu einem vereinigt. (Der Prozeß ist die genaue Umkehrung von dem, was man so oft bei der Aufspaltung einer Gleichung tut, wenn man annimmt, daß die Lösung das Produkt zweier Funktionen ist, die von verschiedenen Teilen des Variablen-systems abhängen.) Die Eigenfunktionen des kombinierten Systems sind die Produkte aus jeder der Eigenfunktionen des ersten Systems mal jeder des zweiten

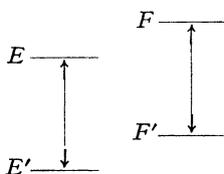


Abb. 3.

Systems. Man sieht leicht, daß der Eigenwert, der zu solch einem Produkt gehört, die Summe der entsprechenden Eigenwerte ist. (Dies entspricht in der gewöhnlichen Mechanik der Tatsache, daß die Energie additiv ist.)

Durch die Addition von Eigenwerten kann eine neue Entartung in dem kombinierten System hervorgerufen werden, selbst wenn die einzelnen Systeme nicht entartet waren, was wir der Einfachheit halber annehmen wollen.

Seien nun E, E' zwei Eigenwerte des ersten Systems,

F, F' zwei des zweiten Systems, die so beschaffen sind, daß

$$E + F = E' + F' = G$$

oder:

$$E - E' = F - F'.$$

Wenn also eine solche gleiche Differenz von Eigenwerten in beiden Systemen existiert, so gibt sie zu einem zweifach entarteten Eigenwert G des kombinierten Systems Anlaß. Der Einfachheit halber wollen wir annehmen, daß andere Relationen derselben Art fehlen, und wollen nun eine schwache Wechselwirkung der beiden Systeme stattfinden lassen, die den Operator $H + L$ in $H + L + J$ verwandelt, wo J natürlich die Variablen des ersten und die des zweiten Systems enthält. Dann zeigen die Amplituden, die zu $E + F'$ und zu $E' + F$ gehören, einen langsamen säkularen Austausch, während alle anderen wesentlich konstant bleiben. Die Quadratsumme der beiden fraglichen Amplituden ist auch konstant.

Wenn man dies in den einzelnen Systemen interpretiert, so kann es nichts anderes bedeuten, als daß z. B. die Amplitude von F größer wird auf Kosten derjenigen von F' und sozusagen zur Kompensation dafür die Amplitude von E' auf Kosten derjenigen von E wächst.

Dies scheint die angemessene wellenmechanische Beschreibung dessen zu sein, was in der alten Form der Quantentheorie die Übertragung eines Energiequantums $E - E' (= F - F')$ von einem System zum anderen genannt wurde.

15. Die physikalische Bedeutung der verallgemeinerten ψ -Funktion.

Vielleicht werden die letzten Aussagen durch die Tatsache verdunkelt, daß wir es bisher vermieden haben,

irgendeine bestimmte Annahme über die physikalische Bedeutung der Funktion $\psi(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$ zu machen, die zu einem System gehört, das in der gewöhnlichen Mechanik durch die verallgemeinerten Koordinaten $q_1 \dots q_n$ beschrieben wird. Diese Interpretation ist in der Tat eine recht heikle Frage. Das „Verschmieren“ der Elektronenladung entsprechend der Dichtefunktion $\psi \bar{\psi}$, welches beim Ein-Elektronen-Problem zu befriedigenden Ergebnissen geführt hat (siehe Nr. 5), gestattet folgende naheliegende Verallgemeinerung auf den Fall eines beliebigen mechanischen Systems: Das in der Natur wirklich vorhandene System benehme sich nicht wie das klassisch-mechanische Bild (z. B. nicht wie ein System von Massenpunkten in einer bestimmten Konfiguration), sondern es zeige eher das Verhalten desjenigen Gebildes, das man erhält, wenn man das durch q_1, q_2, \dots, q_n beschriebene klassische System über seinen ganzen Koordinatenraum ausbreitet („verschmiert“), und zwar wieder mit $\psi \bar{\psi}$ als Dichte- oder Gewichtsfunktion.

Das würde heißen: Soll von dem klassischen Bilde überhaupt Gebrauch gemacht werden, so ist das Benehmen des wirklichen Systems zu beschreiben als das des klassisch-mechanischen Bildes, welches in allen überhaupt möglichen Konfigurationen gleichzeitig vorhanden gedacht wird, — jedoch in einigen „stärker“, in anderen „schwächer“.

Ich habe diese Deutung eine Zeitlang aufrechterhalten. Daß sie sich als sehr nützlich erweist, kann man bei dem Ein-Elektronen-Problem sehen (siehe Nr. 5). Keine andere Interpretation der ψ -Funktion ist fähig, uns verstehen zu lassen, daß die Konstanten a_{kl} über die Intensität und Polarisation der Strahlung so weitgehenden Aufschluß geben. Trotzdem ist diese Auffassung nicht ganz befrie-

digend. Denn was bedeutet in den vorangehenden Sätzen der Ausdruck „sich benehmen“? Das „Benehmen“ der ψ -Funktion, d. h. ihre Zeitabhängigkeit wird keineswegs durch die Gesetze der klassischen Mechanik bestimmt; es ist bestimmt durch die Wellengleichung.

Eine naheliegende statistische Interpretation der ψ -Funktion ist vorgeschlagen worden, nämlich die, daß ψ sich nicht auf ein einzelnes System, sondern auf eine Gesamtheit von Systemen bezieht, indem es den Teil von Systemen bestimmt, die sich jeweils in einer bestimmten Konfiguration befinden. Diese Auffassung ist etwas unbefriedigend, da sie überhaupt keine Erklärung dafür gibt, warum die Größen a_{kl} den ganzen Aufschluß liefern. In Verbindung mit der statistischen Interpretation ist gesagt worden, daß zu jeder Größe, die eine bestimmte physikalische Bedeutung hat und nach dem klassischen Bilde des Atoms prinzipiell meßbar ist, bestimmte Eigenwerte gehören (wie z. B. zu der Energie die Eigenwerte E_k gehören); und es ist gesagt worden, daß das Ergebnis für die Messung einer solchen Größe immer der eine oder der andere dieser Eigenwerte ist und niemals ein dazwischen liegender Wert. Mir scheint es so, als ob diese Aussage eine ziemlich vage Vorstellung enthält, nämlich die Vorstellung, eine Größe (z. B. Energie oder Impulsmoment) zu messen, die sich auf das klassische Bild des Atoms, d. h. auf ein offenbar falsches bezieht. Ist es nicht etwas kühn, Messungen nach einer Vorstellung zu interpretieren, von der wir wissen, daß sie falsch ist? Können sie nicht eine ganz andere Bedeutung haben entsprechend dem Bild, das uns schließlich aufgezwungen werden mag? Um ein Beispiel dafür zu geben: Betrachten Sie ein Bündel von Elektronenstrahlen, die durch eine

Schicht von Quecksilberdampf hindurchgehen, und messen Sie die Ablenkung des Bündels in einem elektrischen und einem magnetischen Feld, bevor und nachdem das Bündel durch den Dampf gegangen ist. Nach den alten Vorstellungen wird man dies als eine Messung der Differenzen der Energieniveaus im Quecksilberatom interpretieren. Die Wellenanschauung liefert eine andere Interpretation, nämlich die, daß die Frequenzen eines Teils der Elektronenwellen sich um einen Betrag verringert hat, welcher der Differenz zweier Eigenfrequenzen des Quecksilberatoms gleich ist. Ist es ganz sicher, daß diese beiden Interpretationen einander nicht widersprechen, daß die ältere zusammen mit der neuen aufrechterhalten werden kann? Ist es ganz sicher, daß der Begriff der Energie, so unerlässlich er bei makroskopischen Erscheinungen ist, irgendeine andere Bedeutung in mikromechanischen Erscheinungen hat als diejenige der Schwingungszahl in h Sekunden?
