

EINFÜHRUNG IN DIE WELLENMECHANIK

VON

DR. J. FRENKEL

PROFESSOR FÜR THEORETISCHE PHYSIK
AM POLYTECHNISCHEN INSTITUT
IN LENINGRAD

MIT 10 ABBILDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1929

ISBN-13:978-3-642-89698-9 e-ISBN-13:978-3-642-91555-0
DOI: 10.1007/978-3-642-91555-0

**ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.**
SOFTCOVER REPRINT OF THE HARDCOVER 1ST EDITION 1929

Vorwort.

Es war immer das Bedürfnis der Physiker (sowie der Philosophen), das physikalische Geschehen vom mechanischen Standpunkte aus zu begreifen, d. h. auf die Bewegung und Wechselwirkung bestimmter unveränderlicher Elementarteilchen zurückzuführen. Man hat dabei bis 1900 geglaubt, daß das Verhalten dieser Teilchen wesentlich nach denselben allgemeinen Gesetzen vor sich gehen müsse, die für gewöhnliche makroskopische Körper gültig sind. Diese Ansicht hat sich als Irrtum erwiesen. Die merkwürdigen Abweichungen der mikro-physikalischen Erscheinungen von den makrophysikalischen haben ihren provisorischen Ausdruck in der von PLANCK begründeten und von EINSTEIN und BOHR weiter entwickelten Quantentheorie gefunden. Aber erst in der allerletzten Zeit ist es gelungen, diese Theorie in einer abgeschlossenen, widerspruchslosen Gestalt zu formulieren. Diese Formulierung bezeichnet man augenblicklich entweder als Quantenmechanik (nach HEISENBERG) oder als Wellenmechanik (nach DE BROGLIE und SCHRÖDINGER), je nachdem man das Hauptgewicht auf das diskontinuierliche oder auf das kontinuierliche Element des mikrophysikalischen Geschehens legt. Es handelt sich dabei im wesentlichen um dasselbe, nämlich um die Mikrophysik oder Mikromechanik, d. h. um die Mechanik der elementaren physikalischen Prozesse.

Die Entwicklung der Experimentalphysik, besonders die Verfeinerung ihrer Methoden, hat die verschiedenen Elementarprozesse der direkten Beobachtung zugänglich gemacht. Die Wellenmechanik ist als die theoretische Grundlage zum Verständnis dieser Prozesse anzusehen — in demselben Sinne wie die NEWTONsche Mechanik die Grundlage der Astronomie gewesen ist.

Mit der außerordentlich raschen Entwicklung der neuen Mechanik samt ihren Anwendungen auf die verschiedensten Gebiete der Mikrophysik (und teilweise auch auf die Makrophysik) konnten die Experimentalphysiker und Chemiker kaum Schritt halten. Dazu hat auch die sehr unübersichtliche Darstellungsweise der meisten theoretischen Arbeiten, die manchmal sogar für die Fachleute schwer lesbar sind, beigetragen. Für diejenigen, die sich zum erstenmal mit dem Gegenstand befassen, ist es praktisch unmöglich, in der gewaltigen Zeitschriftenliteratur einen Weg zum Eindringen in die neuen Gedanken und Me-

thoden der Mikrophysik zu finden. Auch die bisher erschienenen Bücher scheinen dazu nicht vollkommen geeignet zu sein, denn sie sind entweder zu speziell oder im Gegenteil zu allgemein gehalten.

Das vorliegende Buch steht in der Mitte zwischen diesen beiden Polen. Es stellt sich die Aufgabe, die sehr einfachen Dinge, die das Wesentliche der neuen Mikrophysik bilden, in möglichst einfacher Form darzustellen. Fragen, die rein formales Interesse haben, sind hier ganz ausgeschlossen. Die physikalisch wesentlichen Fragen sind dagegen sehr eingehend und ausführlich auseinandergesetzt, so daß sie ohne spezielle mathematische oder physikalische Vorbildung verstanden werden können. Das Buch ist also nicht speziell für den Theoretiker geschrieben, sondern hauptsächlich für den Experimentalphysiker, den Chemiker, den wissenschaftlich gebildeten Ingenieur und für Studierende der höheren Semester.

Im I. Kapitel habe ich in einer Art Einleitung die Grundgedanken der Wellenmechanik ziemlich ausführlich entwickelt. Hier sind alle prinzipiell wichtigen Fragen erörtert und durch Anwendung auf elementar lösbar spezielle Probleme erläutert worden, so daß dieses Kapitel schon in sich ein geschlossenes Ganzes bildet.

Die nachfolgenden drei Kapitel sind der eingehenderen Entwicklung der Theorie gewidmet, und zwar nach den folgenden drei Richtungen:

1. Die Grundgleichungen der Wellenmechanik (Kapitel II);
2. Die Beziehung zwischen Wellen und Quanten (Kapitel III);
3. Spezielle Probleme (Kapitel IV).

Im II. Kapitel wird eine möglichst zwingende Begründung der Grundgleichungen der Wellenmechanik im SCHRÖDINGERSchen Geiste gegeben, d. h. in Anschluß an die klassische Mechanik einerseits und die Wellentheorie des Lichtes andererseits. Diese Linie gipfelt in der Aufstellung der wellenmechanischen Gleichungen, die als Verallgemeinerung der Gleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie angesehen werden können und mit den DIRACSchen Gleichungen äquivalent sind. Durch diese Gleichungen sind bekanntlich die Kreisel- oder „spin“-effekte dargestellt.

Das III. Kapitel entwickelt die allgemeine Theorie der verschiedenen quantenhaften Effekte bei den stetigen Wellenerscheinungen mit Hilfe ihrer korpuskular-statistischen Deutung. Hier wird unter anderem das Matrizen skelett der Wellenmechanik gegeben, die Störungstheorie samt Anwendungen auf optische und strahlungslose Übergänge aufgebaut, und ferner die Grundzüge der Theorie von Systemen mit mehreren Elektronen (Atome, Moleküle) im Lichte des HEISENBERGschen Resonanzprinzips und des PAULISchen Äquivalenzverbots betrachtet.

Das IV. Kapitel gibt schließlich die Lösung einiger wichtiger spezieller Probleme, z. B. die Theorie der wasserstoffähnlichen Systeme

und deren Störungen durch äußere, konstante oder zeitlich wechselnde Kräfte, die Theorie der hetero- und homöopolaren Molekülbindung und die Dynamik zweiatomiger Moleküle.

Ich beabsichtigte ursprünglich, ein weiteres Kapitel über die Quantelung der Licht- und Materiewellen, sowie über die Wellen- (oder Quanten-) statistik und ihre Anwendung auf die Metalltheorie zu schreiben. Zeit- und Raummangel hat dies nicht gestattet; ich muß mich damit begnügen, diese Fragen im ersten Kapitel ganz kurz zu streifen. Das Buch ist ohnedies schon auf das Doppelte des geplanten Umfangs angewachsen. Es ist mir eine besonders angenehme Pflicht, der Verlagsbuchhandlung JULIUS SPRINGER für ihr freundliches Entgegenkommen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Herrn Dr. BOLLNOW, Göttingen, bin ich für die sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes in sprachlicher Hinsicht, sowie Herrn Dr. ROSENKEWITSCH, Leningrad, für seine Hilfe bei Durchsicht der Korrekturen ebenfalls zu großem Dank verpflichtet.

Leningrad, im Juni 1929.

J. FRENKEL.

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

Licht und Materie.

	Seite
§ 1. Die Korpuskulartheorie der Materie	1
§ 2. Korpuskular- und Wellentheorie des Lichtes	2
§ 3. Die elektromagnetische Lichttheorie und die Relativitätstheorie . .	5
§ 4. Die EINSTEINSche Relativitätsmechanik und die Lichtquantenhypothese	9
§ 5. Die relativistische Formulierung des wellen-korpuskularen Parallelismus	14
§ 6. Übertragung des wellen-korpuskularen Parallelismus auf die Materie	18
§ 7. Gruppengeschwindigkeit der Wellenvorgänge und die Unmöglichkeit einer experimentellen Prüfung der Wellentheorie der Materiestrahlen nach der FIZEAUSchen Methode	23
§ 8. Interferenz und Beugung der Kathodenstrahlen	26
§ 9. Vertiefung der Analogie zwischen Licht- und Materielehre; dualistische Natur jeder Strahlung	30
§ 10. Die Theorie der Wellenpakete	33
§ 11. Der Wahrscheinlichkeitsbegriff und das Kausalitätsprinzip im wellen- korpuskularen Parallelismus.	35
§ 12. Prinzipielle Unbeobachtbarkeit und HEISENBERGSche Ungenauigkeits- relationen	38
§ 13. BOHRSche Quantentheorie der Atome und stehende Kathodenwellen	44
§ 14. Die SCHRÖDINGERSche Wellengleichung und die Ergebnisse ihrer Anwen- dung auf das Wasserstoffatom.	49
§ 15. SCHRÖDINGERSche Wellen bei Potentialsprüngen; Anwendungen auf die Elektronentheorie der Metalle	52
§ 16. Nichtstationäre Vorgänge und Fortpflanzung von Wellenpaketen . .	60
§ 17. Ausstrahlung und Übergangsprozesse in der SCHRÖDINGERSchen Theorie	65
§ 18. Mehrkörperproblem und Problem der Wechselwirkung in der Wellen- mechanik	70

Zweites Kapitel.

Die Grundgleichungen der Wellenmechanik.

§ 1. Wellenoptik und geometrische Optik	80
§ 2. Geometrische Optik und Korpuskularmechanik	84
§ 3. Korpuskular- und Wellenmechanik.	88
§ 4. Wellenmechanik nicht stationärer Vorgänge	92
§ 5. Relativistische Umgestaltung und Verallgemeinerung der SCHRÖDINGER- schen Gleichung für ein Elektron	96
§ 6. Die Wellenmechanik als Verallgemeinerung der elektromagnetischen Lichttheorie	103

Inhaltsverzeichnis.

VII

	Seite
§ 7. Untersuchung der obigen Gleichungen und Zurückführung auf die DIRACschen Gleichungen	110
§ 8. Die korpuskulare Deutung der „quasi-elektromagnetischen“ Theorie der Materiewellen; Theorie des Kreiselektrons	119
§ 9. Die Wellenmechanik komplizierter Systeme	127

Drittes Kapitel.

Wellenmechanik und Quantentheorie.

§ 1. Die stationären (gequantelten) Zustände	135
§ 2. Statistische Mittelwerte für die stationären Zustände und Vergleich mit den zeitlichen Mittelwerten der klassischen Mechanik	140
§ 3. Nicht-quantisierbare stationäre Zustände; Orthogonalitäts- und Normalitätsbedingungen	148
§ 4. Zusammengesetzte Schwingungszustände; die Matrixelemente physikalischer Größen und die matrizentheoretische Behandlung der Quantenmechanik	154
§ 5. Theorie der Lichtausstrahlung; BOHRsches Korrespondenzprinzip; quantenmechanische und wellenmechanische Theorie	163
§ 6. Störungswirkung von Wechselkräften; erzwungene Schwingungen und Übergänge; Resonanz	171
§ 7. Die durch das Licht bedingten Störungen; photoelektrischer Effekt, Wärmestrahlung, Dispersion und Streuung	177
§ 8. Theorie der von der Zeit unabhängigen Störungen	185
§ 9. Schwache Störung; Entartung und innere Resonanz	195
§ 10. Vergleich der inneren und der äußeren Störung bei einem zusammengesetzten System; Wechselwirkung gleicher Systeme und Austauschresonanz	203
§ 11. Resonanzübergänge im kontinuierlichem Zustandsgebiet; spontane Ionisation und Stoßvorgänge	209
§ 12. Austauschresonanz und nichtkombinierende Zustandsreihen komplizierter Atome	217
§ 13. Beschränkung der Symmetrie der Mehrelektronensysteme; das Äquivalenzverbot von W. PAULI	227
§ 14. Das PAULIsche Prinzip und die Austauschresonanz bei Molekülen.	233

Viertes Kapitel.

Die einfachsten speziellen Probleme der Wellenmechanik der Atome und Moleküle.

§ 1. Die stationären Zustände eines wasserstoffähnlichen Atoms	240
§ 2. Quantelung des Impulsmomentes und die Auswahlregeln	248
§ 3. Störungstheorie der wasserstoffähnlichen Systeme; Aufspaltung der stationären Zustände	255
§ 4. Ionisation eines Wasserstoffatoms durch ein elektrisches Feld und photoelektrischer Effekt	264
§ 5. Theorie des COMPTON-Effektes	274
§ 6. Exakte (relativistische) Theorie des wasserstoffähnlichen Atoms	278
§ 7. Systeme mit zwei Elektronen (Heliumatom und Wasserstoffmolekül)	291
§ 8. Homöopolare und heteropolare Moleküle	297
§ 9. Die Dynamik zweiatomiger Moleküle.	304
Literaturverzeichnis	313
Namen- und Sachverzeichnis.	316

Berichtigung.

S. 275, Zeile 6 von unten in der Formel lies: $\bar{\psi}_m$ statt: $\bar{\psi}_n$;

S. 275, Zeile 5 von unten lies: $\mathfrak{p}_{km}^0 T_{mn}^\pm$ in (48 a) statt: $\mathfrak{p}_{km}^0 T_{km}^\pm$ in (48).

Erstes Kapitel.

Licht und Materie.

§ 1. Die Korpuskulartheorie der Materie.

Die Frage nach dem Wesen der Materie wurde schon seit langer Zeit als prinzipiell gelöst betrachtet. Von der Zeit der antiken griechischen Kultur bis zu den letzten Jahren glaubten Philosophen und Physiker, daß jeder materielle Körper aus Elementarteilen besteht, die durch bestimmte unveränderliche Eigenschaften charakterisiert werden können. Die wissenschaftliche Untersuchung sollte nur diese verborgenen Eigenschaften genauer aufklären und die unmittelbar beobachteten Eigenschaften der gewöhnlichen „makroskopischen“ Körper auf die Lage, Bewegung und Wechselwirkung von deren Elementarteilen zurückführen. — Die Griechen stellten sich diese als kleine starre Körper vor, die sich von den gewöhnlichen starren Körpern nur durch ihre *Unteilbarkeit* unterscheiden; diese Eigenschaft der Elementarteile kam schon in ihrer Bezeichnung („Atome“) zum Ausdruck. Viel später, im 18. Jahrhundert, haben LEIBNIZ und BOSKOWITZ den Gedanken entwickelt, daß die Atome keine Ausdehnung im Raume besäßen, sondern bloß als Kraftzentra zu betrachten seien, d. h. als Punkte, die — ohne eigene räumliche Ausdehnung — nur durch ihre Kraftfelder in den Raum hineinwirken. Die sichtbare und greifbare Ausdehnung der makroskopischen Körper sollte bloßer Schein sein; in Wirklichkeit wäre jeder solche Körper nur ein einzelne Kraftzentra enthaltendes Vakuum, d. h. ein Raumgebiet, das nicht durch Materieteilchen selbst, sondern nur durch ihre Kraftfelder erfüllt ist.

Im 19. Jahrhundert erhielt die Atomtheorie eine strenge experimentelle Begründung. Zunächst führten chemische Tatsachen zu der Vorstellung der verschiedenen Atomarten der einzelnen chemischen Elemente. Später — zu Beginn des 20. Jahrhunderts — hat die experimentelle Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Materie es gestattet, die bunte Mannigfaltigkeit aller chemischen Atome auf das Doppelsystem der negativen und positiven Elektronen — oder (nach der heutigen Terminologie) Elektronen und Protonen — zurückzuführen.

Die Elektronen und Protonen werden manchmal nicht als Atome der Materie, sondern als die der negativen bzw. positiven Elektrizität bezeichnet. Es scheint aber richtiger, die Elektrizität, d. h. die elek-

trische Ladung, als *eine Grundeigenschaft* dieser elementaren Materieteilchen zu betrachten, in demselben Sinne wie die Masse, welche ihre zweite Grundeigenschaft darstellt.

Die Elektronen und Protonen stellt man sich gewöhnlich als kleine starre Kugeln vor, denen man auf Grund der elektromagnetischen Theorie der Masse einen Halbmesser von der Größenordnung 10^{-13} bzw. 10^{-16} cm zuschreibt. Wegen der außerordentlichen Kleinheit dieser Abmessungen spielen sie in der Frage nach dem Aufbau der chemischen Atome aus Elektronen und Protonen *praktisch* gar keine Rolle. Man könnte deshalb in der modernen Atomlehre die Elementarteile der Materie als Kraftzentra im Sinne von LEIBNIZ und BOSKOWITSCH behandeln, unabhängig von einer *prinzipiellen* Entscheidung über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieser Vorstellung.

Über die prinzipielle Seite dieser Frage bestand in der letzten Zeit keine Übereinstimmung. Es ist sicher etwas naiv, die gewöhnlichen starren Körper in Elementarteile von genau derselben Natur (d. h. in starre Kügelchen) zu zerlegen und die Unzerlegbarkeit dieser Teilchen trotz der Abstoßung der damit verknüpften elektrischen Ladung zu verlangen. Diese Unzerlegbarkeit würde sich dagegen nach der LEIBNIZschen Auffassung von selbst erklären. Gegen diese schienen aber gewisse Schwierigkeiten der elektromagnetischen Energielehre zu sprechen, sowie eine Reihe neu entdeckter Erscheinungen, die sich durch eine Kreiselbewegung der kugelförmig gedachten Elektronen erklären lassen. Die Frage, ob die Elektronen als ausgedehnte oder nicht-ausgedehnte Korpuskeln aufzufassen sind, blieb also unentschieden. Aber an der Korpuskularvorstellung überhaupt glaubte bis etwa 1925 niemand zweifeln zu dürfen.

§ 2. Korpuskular- und Wellentheorie des Lichtes (NEWTON-HUYGHENS).

Im Gegensatz zur „monotonen“ Entwicklung der Atomtheorie in der Lehre von der Materie zeigt die Entwicklung unserer Vorstellungen über die Natur des Lichtes eine merkwürdige Oszillation, und zwar eine Oszillation zwischen der Korpuskularauffassung einerseits und der Wellenauffassung andererseits. Als Begründer der korpuskularen Theorie des Lichtes pflegt man NEWTON, als den der Wellentheorie HUYGHENS anzusehen, obwohl tatsächlich beide Theorien viel älter sind.

Es ist bemerkenswert, daß NEWTON selbst in seinen optischen Betrachtungen sich manchmal der Wellentheorie bedient; er hat aber immer die Korpuskulartheorie vorgezogen.

Infolge der übergewaltigen wissenschaftlichen Autorität NEWTONS hat die Korpuskulartheorie des Lichtes bis gegen den Anfang des 19. Jahrhunderts das damals bekannte Feld der optischen Erscheinungen beherrscht. Neben den neuen Tatsachen über die Beugung des

Lichtes, die zur modernen Wellenoptik führten, muß man aber den berühmten Versuch von FIZEAU erwähnen, der den alten Streit zwischen Korpuskular- und Wellentheorie des Lichtes innerhalb des engeren Gebietes der geometrischen Optik, wo beide bisher als äquivalent erschienen, zugunsten der letzteren entschieden hat.

Wegen ihrer Bedeutung für die neue Theorie der Materiewellen wollen wir die theoretischen Grundlagen des FIZEAUSCHEN Versuches etwas ausführlicher betrachten.

Nach der NEWTONSchen Korpuskulartheorie muß man sich die Lichtstrahlen als Bahnen bestimmter Lichtkorpuskeln oder „Lichtatome“ vorstellen. Diese Korpuskeln werden von dem leuchtenden Körper nach allen Richtungen ausgesandt und bewegen sich im leeren Raum oder in einem homogenen materiellen Medium geradlinig und gleichförmig, d. h. genau wie gewöhnliche Materieteilchen beim Fehlen irgendwelcher äußeren oder Wechselwirkungskräfte. Die Reflexion und Brechung der Lichtstrahlen an der Grenzfläche zweier verschiedener homogener Körper, z. B. Luft und Wasser, erklären sich nach der Korpuskulartheorie aus der Wirkung bestimmter Kräfte, die in der Oberflächenschicht wirksam sind. Diese Kräfte müssen sich dem Eindringen der Lichtkorpuskeln in das zweite Medium widersetzen und einen Teil der Korpuskeln reflektieren; andererseits müssen diejenigen Korpuskeln, welche durch die Grenzschicht hindurchgehen, eine gewisse Änderung der Normalkomponente ihrer Geschwindigkeit erfahren. Die betrachteten „Lichtkräfte“ müssen also senkrecht zur Grenzfläche — oder eher zu *den* Grenzflächen der dünnen Übergangsschicht, wo sie lokalisiert werden — wirken und keine Änderung in der Tangentialkomponente der Geschwindigkeit hervorrufen.

Die Geschwindigkeit eines Korpuskels im ersten Medium sei $OC = v$ und im zweiten $OC' = v'$ (Abb. I), die gemeinsame Tangentialkomponente $OA = OA'$ und die Normalkomponenten OB bzw. OB' .

Dann gilt offenbar

$$OA = v \sin \alpha = v' \sin \alpha',$$

wo α und α' den Einfallswinkel bzw. den Brechungswinkel bedeuten. Daraus folgt

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'} = \frac{v'}{v}. \quad (1)$$

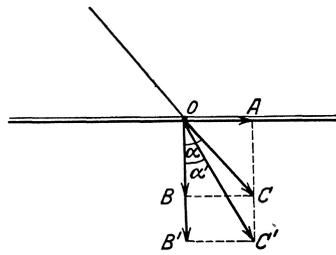


Abb. 1.

Diese Formel drückt den bekannten SNELLIUSSCHEN Satz aus, falls man die Geschwindigkeit v' als eine von der Einfallswinkel unabhängige Größe voraussetzen darf, die für das zweite Medium ebenso charakteristisch ist wie v für das erste. Es ist nun leicht einzusehen, daß diese Bedingung tatsächlich erfüllt sein muß und als eine un-

mittelbare Folge des Energieprinzips betrachtet werden kann. Bezeichnet man nämlich mit U die von den „Lichtkräften“ beim Durchgang eines Korpuskels aus dem ersten nach dem zweiten Medium geleistete Arbeit und nimmt ferner an, daß die Bewegung des Korpuskels den üblichen Gesetzen der klassischen (NEWTONSchen) Mechanik gehorcht, so hat man

$$\frac{1}{2} m v'^2 = \frac{1}{2} m v^2 + U$$

(m = Masse eines Korpuskels), d. h.

$$v' = \sqrt{v^2 + \frac{2U}{m}} = \text{const.}$$

Die als konstant vorausgesetzte Größe U stellt die Differenz der *potentiellen Energie* des Lichtkorpuskels im ersten und im zweiten Medium dar.

Bezeichnet man den betreffenden Brechungsindex, d. h. das Verhältnis $\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'}$ mit μ , so ergibt sich dafür nach (1) der folgende „dynamische“ Ausdruck:

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{U}{\frac{1}{2} m v^2}}. \quad (2)$$

Wir wollen uns nun erinnern, wie sich das SNELLIUSSche Gesetz aus der Wellentheorie des Lichtes erklären läßt.

Der Begriff des Lichtstrahls oder besser des Lichtstrahlenbündels wird hier durch den Begriff eines Wellenzuges ersetzt, wobei man gewöhnlich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen mit der Bewegungsgeschwindigkeit der Lichtkorpuskeln identifiziert. Wir wollen aber keine solche Annahme machen und die Wellengeschwindigkeit im ersten und zweiten Medium mit neuen Buchstaben — nämlich w und w' — bezeichnen. In Abb. 2 sind diese Geschwindigkeiten durch die Strecken PN und MQ , welche die Verschiebung der gebrochenen Wellenfront in der Zeiteinheit charakterisieren,

dargestellt. Die Brechungsline (auf der Abbildung durch den Punkt M oder N dargestellt) verschiebt sich dabei längs der Grenzfläche mit der Geschwindigkeit

$$MN = \frac{w}{\sin \alpha} = \frac{w'}{\sin \alpha'}.$$

Daraus folgt

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \alpha'} = \frac{w}{w'} = \text{const.} \quad (3)$$

Diese Formel drückt dieselbe Tatsache aus wie die Formel (1), nämlich die Unabhängigkeit des Brechungsindex von der Einfallrichtung. Sie gibt aber für μ einen Ausdruck, der gerade reziprok zu (1) aussieht oder vielmehr aussehen würde, wenn man die Wellengeschwindigkeiten w und w' mit den entsprechenden Korpuskulargeschwindigkeiten v und v' identifizieren wollte.

Beim Übergang von Lichtstrahlen aus Luft in Wasser hat man bekanntlich $\alpha > \alpha'$, d. h. $\mu > 1$. Daraus würde nach der NEWTONSchen Korpuskulartheorie folgen, daß $v' > v$ ist. Nun hat FIZEAU die Lichtgeschwindigkeit im Wasser wirklich gemessen und festgestellt, daß sie *kleiner* als die Lichtgeschwindigkeit in der Luft ist. Das Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten ergab sich in Übereinstimmung mit der Vorhersage der Wellentheorie, d. h. mit der Auffassung der Lichtgeschwindigkeit als einer Wellengeschwindigkeit, nach der Formel (3).

Schon durch dieses „experimentum crucis“ allein könnte der Streit zwischen der Korpuskular- und der Wellentheorie des Lichtes als gelöst betrachtet werden. Hinzu kommt aber eine Reihe von neuentdeckten Interferenz- und Beugungserscheinungen, die vom Standpunkte der Korpuskulartheorie unverständlich blieben, während sie sich durch die Wellentheorie ganz einfach und bis in die letzten quantitativen Einzelheiten erklären ließen.

Um die Mitte des 19. Jahrhunderts erhielt die Wellentheorie des Lichtes — hauptsächlich dank der berühmten Arbeiten von FRESNEL — eine so schöne, geschlossene und das ganze damals bekannte Gebiet der makroskopischen optischen Erscheinungen umfassende Gestalt, daß die Möglichkeit einer wesentlichen Revision dieser Theorie im Sinne einer Rückkehr zu einer Korpuskulartheorie des Lichtes als vollkommen ausgeschlossen erscheinen mußte.

§ 3. Die elektromagnetische Lichttheorie und die Relativitätstheorie.

Die von MAXWELL in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts geschaffene elektromagnetische Lichttheorie hat die formalen Grundlagen der FRESNELSchen Theorie beibehalten und nur die physikalische Bedeutung der betreffenden Größen, sowie unsere Vorstellungen über die Natur der Lichtwellen geändert und verschärft. Es ergab sich, daß diese Wellen identisch sind mit den MAXWELLSchen elektromagnetischen Wellen, die später von HERTZ experimentell verwirklicht und untersucht worden sind und neuerdings eine so weitgehende technische Anwendung in der drahtlosen Telegraphie und Telephonie gefunden haben. Der Unterschied zwischen den Licht- und Radiowellen besteht bekanntlich nur in der Wellenlänge.

Bis zum Ende des 19. Jahrhunderts hat man versucht, die elektromagnetischen Wellen als mechanische Schwingungen des noch von

HUYGHENS eingeführten „Lichtäthers“ zu deuten. Die EINSTEINSche Relativitätstheorie zeigte jedoch, daß eine mechanische Deutung der elektromagnetischen Wellen weder nötig noch möglich ist. So wurden die Lichtwellen ihrer materiellen Grundlage beraubt, sie verwandelten sich in periodische Schwingungen eines elektromagnetischen Feldes im leeren Raum. Ihre Verknüpfung mit materiellen Körpern beschränkt sich auf die Emissions- und Absorptionsakte, die nach denselben Gesetzen erfolgen, wie Sendung und Empfang der Radiowellen, wobei als Sendeantenne und Empfangsapparate einzelne Materieteilchen — Atome und Moleküle — dienen.

Nach der Relativitätstheorie pflanzen sich die Lichtwellen immer mit derselben wahren Geschwindigkeit $c = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$ fort. Die davon verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit in materiellen Körpern muß als eine *scheinbare* Geschwindigkeit gedeutet werden und läßt sich folgendermaßen erklären:

Ein materieller Körper ist kein kontinuierliches Medium, sondern ein System von praktisch unausgedehnten Teilchen, die sich im leeren Raume befinden. Die von jedem Teilchen entsandten elektromagnetischen Elementarwellen pflanzen sich mit der wahren Lichtgeschwindigkeit c fort, ebenso wie die primären (einfallenden) Lichtwellen, welche die erzwungenen Schwingungen dieser Teilchen hervorrufen. Durch Superposition oder Interferenz der Elementarwellen entsteht ein komplexes Wellenbild, das man vom makroskopischen Standpunkt als ein System von gewöhnlichen Wellen auffassen kann, die sich mit einer von c verschiedenen Geschwindigkeit w fortpflanzen. Je schwächer die Elektronen des betrachteten Körpers gebunden sind, je leichter sie sich zum Mitschwingen bringen lassen, desto größer ist die Amplitude der von ihnen ausgesandten sekundären Lichtwellen und desto stärker muß sich die scheinbare Geschwindigkeit w von der wahren c unterscheiden. — Die Verschiebbarkeit oder Schwingungsfähigkeit der Elektronen in den Atomen irgendeines Körpers wird in der Elektrizitätslehre durch die Elektrizitätskonstante ϵ dieses Körpers charakterisiert (für einen Körper mit starr gebundenen Elektronen würde sie — ebenso wie für den leeren Raum — 1 betragen). Daraus folgt, daß das Verhältnis $\frac{c}{w}$, welches den Brechungsindex μ des Körpers in bezug auf das Vakuum bestimmt, sich von 1 um so mehr unterscheiden muß, je größer die Dielektrizitätskonstante ist. In der Tat stehen die beiden Größen miteinander in der folgenden, noch von MAXWELL aufgestellten Beziehung

$$\mu = \sqrt{\epsilon}.$$

Durch Superposition der primären und sekundären Elementarwellen lassen sich alle Eigentümlichkeiten erklären, durch die die Licht-

ausbreitung in einem materiellen Körper sich von der im leeren Raume unterscheidet (unter anderem die Absorption). Eine eingehendere Besprechung dieser Frage würde aber außerhalb des Rahmens dieses Buches liegen. Wesentlich für uns ist allein, daß die Lichtwellen von bestimmtem Ursprung (d. h. „Elementarwellen“) im makroskopischen leeren Raum — zwischen zwei entfernten Sternen — wie im mikroskopischen leeren Raum — zwischen den Atomen oder genauer den Elektronen eines gewöhnlichen materiellen Körpers — sich stets mit derselben Geschwindigkeit c fortpflanzen.

Diese wahre Lichtgeschwindigkeit unterscheidet sich nach der Relativitätstheorie von allen anderen Geschwindigkeiten dadurch, daß ihr Betrag unverändert bleibt, wenn man von dem ursprünglichen Koordinatensystem zu irgendeinem anderen, das sich relativ zum ersten geradlinig gleichförmig bewegt, übergeht. Diese Eigenschaft kann man als eine Erfahrungstatsache betrachten, die durch den MICHELSONSchen Versuch und eine Reihe anderer Versuche derselben Art gewonnen ist. Man kann sie aber auch als eine direkte Folge des Relativitätsprinzips auffassen, d. h. des Prinzips der vollkommenen Äquivalenz verschiedener, sich relativ zueinander geradlinig-gleichförmig bewogender Koordinatensysteme, der prinzipiellen Unmöglichkeit festzustellen, welches von diesen Systemen im leeren Raume tatsächlich „ruht“.

Das Prinzip der Relativität der Geschwindigkeit (im obigen Sinne) bildet bekanntlich zusammen mit dem — daraus folgenden — Invarianzprinzip der wahren Lichtgeschwindigkeit die theoretische Grundlage der EINSTEINSchen (speziellen) Relativitätstheorie.

Der Inhalt dieser Theorie läßt sich am einfachsten zusammenfassen als eine gewisse — obwohl nicht vollständige — Äquivalenz zwischen den drei räumlichen Dimensionen und der Zeitdimension, eine Äquivalenz, die mathematisch durch die Invarianz des „raumzeitlichen Abstandsquadrates“

$$s^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 - c^2 (t_2 - t_1)^2 \quad (4)$$

ausgedrückt wird. Hier bedeuten x_1, y_1, z_1 die rechtwinkligen Koordinaten des Ortes, wo ein bestimmtes Ereignis (1) im Augenblick t_1 stattgefunden hat; die Größen x_2, y_2, z_2, t_2 haben dieselbe Bedeutung für ein zweites Ereignis (2). Die Invarianz gilt für zwei Koordinatensysteme, die relativ zueinander geradlinig-gleichförmig bewegt sind. Man hat also für zwei solche Systeme $s = s'$, wo entsprechend

$$s'^2 = (x'_2 - x'_1)^2 + (y'_2 - y'_1)^2 + (z'_2 - z'_1)^2 - c^2 (t'_2 - t'_1)^2$$

ist, unabhängig von der relativen Geschwindigkeit v . Bei $v = 0$, d. h. bei relativer Ruhe der beiden Systeme, hat man $t' = t$, während die räumlichen Koordinaten x, y, z und x', y', z' miteinander durch lineare Beziehungen verknüpft sind, deren Koeffizienten von der relativen Orien-

tierung der betreffenden Koordinatensysteme abhängen. Bei $v \neq 0$ ergeben sich allgemeinere Beziehungen derselben Art zwischen den Größen x, y, z, t und x', y', z', t' . Diese Beziehungen erhalten eine vollkommen symmetrische Gestalt (einer linearen orthogonalen Transformation), wenn man die Zeit t durch die dazu proportionale imaginäre Größe $l = \sqrt{-1} ct$ und t' durch $l' = \sqrt{-1} ct'$ ersetzt ($c' = c$!). Die Imaginarität, die durch das negative Vorzeichen des zeitlichen Gliedes im Ausdruck (4) bedingt ist, beschränkt die physikalische Angleichung von Raum und Zeit. *Formal* aber lassen sich beide zu einem vierdimensionalen Kontinuum verschmelzen, in dem alle „Richtungen“ ebenso äquivalent sind, wie die verschiedenen Richtungen im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum. Einer Drehung der Zeitachse um einen imaginären Winkel (und der zugehörigen Drehung einer oder aller räumlichen Achsen, unter Beibehaltung ihrer Orthogonalität) entspricht dabei der Übergang von dem ursprünglichen räumlichen Koordinatensystem zu einem anderen, das sich relativ zum ersten mit einer dem Drehungswinkel proportionalen Geschwindigkeit v bewegt.

Im einfachsten Falle, wo die beiden räumlichen Systeme gleichorientiert sind und die relative Bewegung in der Richtung der x -Achse erfolgt, nehmen die Beziehungen die folgende bekannte Gestalt (LORENTZ-Transformation)¹ an:

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \quad t' = \frac{t - \frac{xv}{c^2}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (5)$$

Aus der Vereinigung von Raum und Zeit folgt eine ähnliche Vereinigung aller gewöhnlichen dreidimensionalen Vektorgrößen mit den zugehörigen Skalaren (d. h. solchen Größen, die von der Orientierung des räumlichen Bezugssystems unabhängig sind) zu *vierdimensionalen Vektoren*. Diese vierdimensionalen Vektoren können durch raum-zeitliche Abstandsvektoren mit den Komponenten x, y, z, t (oder l) „graphisch“ dargestellt werden. Die dreidimensionalen Vektoren ergeben sich dabei als ihre räumlichen und die zugehörigen Skalare als ihre zeitlichen Projektionen.

¹ Man erhält diese Formeln aus den gewöhnlichen Transformationsformeln der analytischen Geometrie $x' = x \cos \alpha - l \sin \alpha$, $l' = x \sin \alpha + l \cos \alpha$ für eine Drehung in der (x, l) -Ebene. Setzt man hier $\operatorname{tg} \alpha = \frac{v}{ic}$, so wird: $x' = \cos \alpha (x - vt)$ und $l' = \cos \alpha \left(l + \frac{xv}{ic} \right)$ oder $t' = \cos \alpha \left(t - \frac{xv}{c^2} \right)$, wobei $\cos \alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \alpha}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ ist.

Damit die physikalischen Gesetze für Beobachter, die verschiedenen, relativ zueinander bewegten Bezugssystemen angehören, identisch bleiben, müssen sie mathematisch durch Gleichsetzen der entsprechenden Komponenten verschiedenartiger vierdimensionaler Vektorgrößen formuliert werden. Denn solche Gleichungen müssen, wenn sie für ein bestimmtes Koordinatensystem gelten, wegen des gleichen Transformationscharakters aller Komponenten auch für jedes andere Koordinatensystem bestehen bleiben.

Wir können hier auf die Einzelheiten nicht eingehen. Es sei nur bemerkt, daß die Grundgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie (für den leeren Raum) dieser Invarianz- oder „Kovarianzforderung“ der Relativitätstheorie genügen, während die Gleichungen der NEWTONSchen Mechanik und folglich auch der NEWTONSchen korpuskularen Lichttheorie mit dieser Invarianzforderung in Widerspruch stehen. Die Umbildung der klassischen Mechanik im Sinne der Relativitätstheorie, die EINSTEIN 1905 vornahm, legte es nahe, auch die alte Korpuskulartheorie des Lichtes entsprechend umzubilden. Zu dieser Umbildung drängten außerdem neue Erfahrungen, die vielleicht zufällig gerade zu derselben Zeit gemacht wurden und die zur Aufstellung der Quantentheorie führten (PLANCKSche Strahlungsformel, lichtelektrischer Effekt). EINSTEIN hatte den Mut, trotz der glänzenden Erfolge der Wellentheorie während des vorhergehenden Jahrhunderts eine solche Umbildung vorzunehmen; dies führte ihn bekanntlich zur Formulierung der korpuskularen Lichttheorie in einer neuen, verfeinerten und vertieften Gestalt.

§ 4. Die EINSTEINSche Relativitätsmechanik und die Lichtquantenhypothese.

In der EINSTEINSchen Mechanik eines (punktförmigen) materiellen Teilchens werden die Beobachtungszeit sowie die Koordinaten des Beobachtungsortes als abhängige Veränderliche behandelt. Die Rolle der Zeit als unabhängige Veränderliche übernimmt die invariante *Eigenzeit* τ , deren Differential durch die Formel

$$d\tau = \frac{ds}{ic} = \frac{1}{ic} \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2} \quad (6)$$

definiert ist. Dieses Differential ist also gleich dem durch ic dividierten raumzeitlichen Abstand ds zwischen zwei benachbarten „Bewegungsepisoden“. Bezeichnet man die Geschwindigkeit des Teilchens

$$v = \sqrt{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2}$$

mit v , so kann man $d\tau$ in die Gestalt

$$d\tau = dt \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (6a)$$

umformen. Dadurch kommt die Verwandtschaft der Eigenzeit zur gewöhnlichen Zeit (bei $v \ll c$) klar zum Ausdruck.

Die EINSTEINSchen Bewegungsgleichungen lauten dann

$$m_0 \frac{d^2 x}{d\tau^2} = F_x, \quad m_0 \frac{d^2 y}{d\tau^2} = F_y, \quad m_0 \frac{d^2 z}{d\tau^2} = F_z, \quad m_0 \frac{d^2 l}{d\tau^2} = F_l, \quad (7)$$

wo F_x, F_y, F_z, F_l die Komponenten eines Vierervektors bedeuten, den man als die „vierdimensionale Kraft“ definieren kann, und wo m_0 der gewöhnlichen Masse entspricht.

Führt man statt der Eigenzeit die gewöhnliche Zeit als unabhängige Veränderliche ein, so wird nach (6 a):

$$\frac{d}{dt} \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = F_x \frac{d\tau}{dt}, \quad \frac{d}{dt} \frac{m_0 v_y}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = F_y \frac{d\tau}{dt}, \quad \frac{d}{dt} \frac{m_0 v_z}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = F_z \frac{d\tau}{dt} \quad (7a)$$

und

$$\frac{d}{dt} \frac{m_0 i c}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = F_l \frac{d\tau}{dt}. \quad (7b)$$

Die Gleichungen (7a) lassen sich in der vektoriellen Form

$$\frac{d}{dt} \mathfrak{g} = \mathfrak{f} \quad (8)$$

zusammenfassen, wobei der Vektor

$$\mathfrak{g} = \frac{m_0 \mathfrak{b}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (8a)$$

als die *Bewegungsgröße* des Teilchens und der Vektor

$$\mathfrak{f} = \mathfrak{F} \frac{d\tau}{dt} = \mathfrak{F} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

als die gewöhnliche dreidimensionale Kraft zu betrachten ist. Daraus folgt, daß der Vektor \mathfrak{F} die Bedeutung des *Impulses* dieser Kraft pro Einheit der Eigenzeit hat.

Die Gleichung (7b) ist nicht unabhängig von (7a). Man hat nämlich nach (6)

$$\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dl}{d\tau}\right)^2 = -c^2$$

und folglich

$$\frac{dx}{d\tau} \frac{d^2 x}{d\tau^2} + \frac{dy}{d\tau} \frac{d^2 y}{d\tau^2} + \frac{dz}{d\tau} \frac{d^2 z}{d\tau^2} + \frac{dl}{d\tau} \frac{d^2 l}{d\tau^2} = 0,$$

oder gemäß (7)

$$F_x \frac{dx}{d\tau} + F_y \frac{dy}{d\tau} + F_z \frac{dz}{d\tau} + F_l \frac{dl}{d\tau} = 0.$$

Es gilt also

$$-i c F_{\mathcal{L}} = F_x \frac{dx}{dt} + F_y \frac{dy}{dt} + F_z \frac{dz}{dt} = f_x \frac{dx}{d\tau} + f_y \frac{dy}{d\tau} + f_z \frac{dz}{d\tau} = \mathfrak{f} \cdot \mathfrak{v} \frac{dt}{d\tau}.$$

Daraus folgt, daß die Größe $-i c F_i$ die *Arbeit* der Kraft \mathfrak{f} pro Einheit der Eigenzeit bedeutet. Die Gleichung (7b) kann deshalb auch in der Gestalt

$$\frac{d}{dt} \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \mathfrak{f} \cdot \mathfrak{v} \quad (9)$$

geschrieben und die Größe

$$\varepsilon = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (9a)$$

als die *Energie* des Teilchens gedeutet werden. Diese Energie setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie $m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - 1 \right)$,

die bei kleinen Werten von $\frac{v}{c}$ die übliche Gestalt $\frac{1}{2} m_0 v^2$ annimmt, und der „Ruheenergie“ $m_0 c^2$, welche der „Ruhmasse“ m_0 des Teilchens proportional ist. Die Größe

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (10)$$

pfllegt man als die Masse des bewegten Teilchens zu definieren. Mit dieser Definition hat man nach (8a) und (9a)

$$\mathfrak{g} = m \mathfrak{v}, \quad \varepsilon = m c^2. \quad (10a)$$

Das Wesentlichste für uns ist einmal, daß in der Relativitätsmechanik die Bewegungsgröße oder der „Impuls“ \mathfrak{g} und die Energie ε zu einem vierdimensionalen „Impulsenergievektor“ verschmelzen, dessen räumliche und zeitliche Projektion sie bilden (es wäre richtiger, die zeitliche Projektion durch $\frac{i\varepsilon}{c} = m i c$ zu definieren), sodann die eigenartige, durch (10) bestimmte Abhängigkeit dieser Größen von der Bewegungsgeschwindigkeit v .

Aus dieser Gleichung folgt, daß v den kritischen Wert c nicht überschreiten kann. Die Lichtgeschwindigkeit c spielt also in der EINSTEINSCHEN Mechanik die Rolle einer *Grenzggeschwindigkeit*, die nur für ein Teilchen mit *verschwindender Ruhmasse* erreichbar ist. Der Fall $m_0 = 0$ hätte in der NEWTONSCHEN Mechanik gar keinen Sinn. In der EINSTEINSCHEN Mechanik stellt er dagegen diejenigen Teilchen dar, die sich mit Lichtgeschwindigkeit bewegen — vorausgesetzt selbstverständlich, daß solche Teilchen tatsächlich existieren.

Postuliert man die Existenz dieser Teilchen, so muß man sie offenbar als *Lichtkorpuskeln* auffassen und wird auf diese Weise ganz zwanglos zur korpuskularen Theorie des Lichtes geführt. Wie schon bemerkt, kam diese neue EINSTEINSche korpuskulare Lichttheorie gerade zur rechten Zeit, um einige neue Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Forschung zu erklären und manche andere „quantenhafte“ Erscheinungen vorherzusagen. Dagegen blieben die Interferenz und Beugung des Lichtes, die durch die Wellentheorie so einfach erklärt wurden, von dem neuen Standpunkte aus vollkommen unbegreiflich.

Die EINSTEINSche Lichttheorie unterscheidet sich von der NEWTONschen hauptsächlich dadurch, daß die Geschwindigkeit der Lichtkorpuskeln nicht nur im leeren Raum, sondern auch in den materiellen Körpern (die dabei als punktförmige Materieteilchen enthaltendes Vakuum anzusehen sind) denselben Wert c hat. Die Brechung des Lichts an der Grenzfläche zweier verschiedener Körper ist also bei EINSTEIN auf eine ganz andere Weise zu erklären als bei NEWTON, und zwar durch Absorption und Remission der Lichtkorpuskeln durch die Körperatome — entsprechend der Superposition der primären und sekundären Elementarwellen in der elektromagnetischen Lichttheorie.

Außerdem existieren die EINSTEINSchen Lichtkorpuskeln oder *Lichtquanten* nur dann, wenn sie sich mit der Geschwindigkeit c bewegen. Da sie keine „materielle“ Grundlage, die durch einen von Null verschiedenen Wert der Ruhmasse charakterisiert werden müßte, besitzen, verschwinden sie in dem Augenblick, wo sie zur Ruhe kommen (oder schon, wenn ihre Geschwindigkeit kleiner als c wird). Dies geschieht z. B. bei der Absorption eines Lichtquanten durch ein materielles Atom. Das Lichtquant bleibt dabei im Atom nicht stecken wie ein Lichtkorpuskel der NEWTONschen Theorie, sondern *verschwindet vollkommen*. Es verschwinden gleichzeitig die damit verknüpfte Energie ε und die Bewegungsgröße g , die offenbar auf das absorbierende Atom übertragen werden müssen.

Nach (10a) hat man

$$g = \varepsilon \frac{v}{c^2}. \quad (11)$$

In dem Grenzfall $v = c$ muß also zwischen der Bewegungsgröße und der Energie die Beziehung

$$g = \frac{\varepsilon}{c} \quad (11a)$$

bestehen.

Außerhalb dieser Beziehung bleiben die beiden Größen unbestimmt, da sie nach (8a) und (9a) bei $m_0 = 0$ und $v = c$ die Gestalt $\frac{0}{0}$ annehmen.

Neben Energie und Bewegungsgröße kann den EINSTEINSchen Lichtquanten noch die *Masse* $m = \frac{\varepsilon}{c^2} = \frac{g}{c}$ zugeschrieben werden. Von

diesen drei Eigenschaften betrachtet man gewöhnlich die *Energie* ε als die sozusagen „primäre“ und wesentlichste. Man pflegt deshalb die Lichtquanten als „Energiequanten“ zu bezeichnen. Diese Ausdrucksweise läßt sich grundsätzlich nicht rechtfertigen, da die Bewegungsgröße eine ebenso wesentliche Eigenschaft ist wie die Energie und von dieser nicht getrennt werden darf. Die Bevorzugung der Energie auf Kosten der Bewegungsgröße läßt sich aber aus der Entstehungsgeschichte der EINSTEINSchen Lichtquantenhypothese verstehen.

Diese Hypothese wurde nämlich nicht nur aus der EINSTEINSchen Relativitätstheorie entwickelt, sondern wurde durch die PLANCKschen Arbeiten über die Theorie der Wärmestrahlung vorbereitet. Zur Erklärung der beobachteten Intensitätsverteilung im Spektrum dieser Strahlung mußte PLANCK bekanntlich annehmen, daß die Strahlungsenergie von den Atomen nicht kontinuierlich absorbiert oder emittiert wird, sondern *sprungweise* in ganz bestimmten endlichen Mengen oder „Energiequanten“. PLANCK wollte diese Energiequanten gar nicht mit einer diskontinuierlichen, korpuskularen Struktur der Strahlung verknüpfen. Er stellte sich vor, daß sie in der üblichen, der elektromagnetischen Lichttheorie entsprechenden Form zu- bzw. ausgestrahlt würden. Das absorbierende und emittierende Atom betrachtete er als einen harmonischen Oszillator mit einer bestimmten Schwingungsfrequenz ν , die mit der Frequenz der absorbierten oder emittierten elektromagnetischen Wellen zusammenfallen sollte. PLANCK fand dabei, daß die Größe seiner Energiequanten mit dieser Frequenz durch die Beziehung

$$\varepsilon = h \nu \quad (12)$$

verknüpft ist, wo $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ die nach ihm benannte Konstante bedeutet.

Fünf Jahre später versuchte EINSTEIN, durch die Relativitätstheorie geleitet, die PLANCKsche Theorie durch die Vorstellung zu verschärfen, daß die PLANCKschen Energiequanten nicht als Kugelwellen, sondern als quasi-materielle Korpuskeln vom Atom nach einer bestimmten Richtung ausgeschleudert werden. Diesen Lichtkorpuskeln oder Lichtquanten schrieb er neben der Energie noch die nach (11a) bestimmte Bewegungsgröße zu; daraus folgte nach dem Satz von der Erhaltung der Bewegungsgröße, daß das Atom bei Lichtausstrahlung einen *Rückstoß* erfahren muß — genau wie ein Gewehr beim Schießen.

Beim Zusammenstoß mit einem anderen Atom (oder Elektron) sollte das Lichtquant entweder reflektiert („gestreut“) oder absorbiert werden; im letzten Falle sollte es auf das Atom neben seiner Energie auch seine Bewegungsgröße übertragen, wodurch man den Mechanismus des Lichtdruckes erklären könnte.

Diese kühnen Gedanken EINSTEINS erhielten bald eine Reihe von glänzenden experimentellen Bestätigungen. Es sei hier nur auf den

lichtelektrischen Effekt und den *Comptoneffekt* hingewiesen. Wir wollen auf diese bekannten Erscheinungen nicht näher eingehen. Nur dieses eine sei hervorgehoben: In der Anwendung der EINSTEINSCHEN Lichtquantentheorie auf diese und andere Erscheinungen war von dem *Mechanismus* der Wechselwirkung zwischen den Atomen (oder Elektronen) und den Lichtquanten *keine Rede*. Man konnte sich keine bestimmten Vorstellungen machen von dem Vorgang der Emission und der Absorption eines Lichtquanten oder seiner Streuung durch ein freies Elektron (beim Comptoneffekt). Um diese Erscheinungen im üblichen mechanischen Sinne zu beschreiben, hätte man bestimmte Wechselwirkungskräfte zwischen Materieteilchen und Lichtquanten einführen und den Zeitablauf der betrachteten Vorgänge gemäß den relativistischen Bewegungsgleichungen verfolgen müssen. Dies wurde aber niemals durchgeführt. Man behandelte vielmehr diese Vorgänge als „*momentane*“ oder besser als „*vollendete*“ Akte (wie z. B. die Stoßvorgänge der gewöhnlichen Mechanik) und begnügte sich damit, die *Endergebnisse* nach den Sätzen der Erhaltung der Energie und der Bewegungsgröße für das Gesamtsystem (Atom oder Elektron + Lichtquant) einerseits und der PLANCKSchen Beziehung (12) zwischen Energie und Frequenz andererseits zu bestimmen.

Diese Beziehung erhielt in der EINSTEINSCHEN Theorie einen ganz neuen, rein *symbolischen* oder „*korrespondenzmäßigen*“ Sinn. Es handelt sich nicht um Energiequanten, die in der Gestalt von Wellen zu- und ausgestrahlt werden, wie bei PLANCK, sondern um Energie- und Bewegungsgröße einzelner quasi-materieller Korpuskeln. Der Begriff der Schwingungsfrequenz schien hier vollkommen unangemessen zu sein. Und doch war dieser Begriff unvermeidlich, da man die Energie der EINSTEINSCHEN Lichtquanten nur auf Grund von Wellenlängenbestimmungen für das betreffende Licht durch Interferenz- oder Beugungsversuche ermitteln kann.

§ 5. Die relativistische Formulierung des wellen-korpuskularen Parallelismus.

Während der ersten Etappe des Streites zwischen der Wellen- und der Korpuskulartheorie des Lichtes — bei NEWTON und HUYGENS — erschienen beide Gesichtspunkte in der Gestalt einer Alternative; sie schlossen sich gegenseitig aus. Die neue Etappe dieses Streites, die mit EINSTEINS Name verknüpft ist, ist durch eine ganz andere Beziehung der beiden Theorien zueinander charakterisiert, und zwar durch eine eigenartige gegenseitige Verbindung und Ergänzung. Eine Reihe von optischen Erscheinungen, wie die Interferenz und Beugung des Lichtes, lassen sich *nur* auf Grund der Wellentheorie erklären; eine Reihe anderer Erscheinungen, wie der lichtelektrische und der Comptoneffekt, *nur* auf Grund der Korpuskulartheorie. Dasselbe Licht, das sich in den

Vorgängen der ersten Reihe als monochromatische Wellen mit einer Frequenz ν offenbart, erscheint in den Vorgängen der zweiten Gruppe als homogene korpuskulare Strahlung, wobei die Energie ε jedes Teilchens gleich $h\nu$ ist.

Die Frequenz der Lichtwellen wird bekanntlich nicht direkt gemessen, sondern aus der Interferenz bestimmter Wellenlängen nach der Formel $\nu = \frac{c}{\lambda}$ berechnet. Vergleicht man diese Beziehung mit der Beziehung $\varepsilon = gc$ zwischen der Energie und der Bewegungsgröße eines Lichtquantens, so erhält man neben der PLANCKSchen Formel $\varepsilon = h\nu$ noch die folgende

$$g = \frac{h}{\lambda}. \quad (13)$$

Die Wellenlänge λ , die man als räumliche Schwingungsperiode definieren könnte, entspricht der zeitlichen Schwingungsperiode $\tau = \frac{1}{\nu}$. Der Schwingungsfrequenz ν , d. h. der Anzahl der Schwingungen in der Zeiteinheit entspricht die sogenannte *Wellenzahl* $k = \frac{1}{\lambda}$, d. h. die Anzahl der Wellen in der Längeneinheit (für einen gegebenen Augenblick t). Da g den Betrag eines (dreidimensionalen) Vektors \mathfrak{g} darstellt, so liegt es nahe, k als den Betrag eines gleichgerichteten Vektors \mathfrak{k} , welcher die Fortpflanzungsrichtung der Lichtwellen bestimmt, aufzufassen und die Beziehung (13) durch die vollständigeren Beziehungen

$$g_x = h k_x, \quad g_y = h k_y, \quad g_z = h k_z \quad (13a)$$

zu ersetzen. Es wird dabei der Zusammenhang zwischen der Korpuskular- und der Wellentheorie des Lichtes in dem Sinne verschärft, daß die Bewegungsrichtung der Lichtquanten an jeder Stelle gleich der Fortpflanzungsrichtung der Wellen wird.

Die PLANCKSche Relation $\varepsilon = h\nu$ erscheint zunächst von prinzipiellem Standpunkte aus als vollkommen unbegründbar. Wenn wir auch die dualistische Natur des Lichtes als eine Erfahrungstatsache ohne weiteres annehmen, so erhebt sich doch die Frage: Warum muß die Energie der Lichtkorpuskeln gerade der Schwingungsfrequenz der Wellen proportional sein und nicht z. B. der Wellenlänge oder irgend-einer anderen komplizierteren Funktion von ν oder λ ?

Diese Frage läßt sich auf Grund der Relativitätstheorie erschöpfend beantworten. Man kann leicht zeigen, daß die durch die Formeln (12) und (13a) definierte Zuordnung der Korpuskulargrößen und der Wellengrößen die *einzigste* ist, die der Invarianzforderung der Relativitätstheorie genügt.

Zu diesem Zwecke betrachten wir die Gleichung eines Systems ebener Sinuswellen mit der Länge λ , der Frequenz ν und einer Fort-

pflanzungsrichtung, die mit den Koordinatenachsen die Winkel α, β, γ bildet. Diese Gleichung hat bekanntlich die Gestalt

$$\psi = \psi_0 \cos 2\pi \left(\frac{x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma}{\lambda} - \nu t \right), \quad (14)$$

wo ψ die schwingende Größe und ψ_0 ihre Amplitude bedeutet. Führt man nun den „Wellenvektor“ \mathfrak{k} mit den Komponenten

$$k_x = \frac{1}{\lambda} \cos \alpha, \quad k_y = \frac{1}{\lambda} \cos \beta, \quad k_z = \frac{1}{\lambda} \cos \gamma$$

ein, so wird

$$\psi = \psi_0 \cos 2\pi (k_x x + k_y y + k_z z - \nu t). \quad (14a)$$

Die *Schwingungsphase* $\varphi = 2\pi (k_x x + k_y y + k_z z - \nu t)$ muß ihrer physikalischen Bedeutung nach eine *invariante Größe*, d. h. einen echten vierdimensionalen Skalar darstellen. Da aber x, y, z, ict die Komponenten eines Vierervektors sind, so müssen es auch die Größen $k_x, k_y, k_z, \frac{i}{c} \nu$ sein; denn unter dieser — und *nur* unter dieser — Bedingung transformiert sich die Summe $x k_x + y k_y + z k_z - t \nu$ wie die Summe

$$x^2 + y^2 + z^2 + (ict)^2;$$

letztere bleibt aber invariant bei einem Übergang von dem ursprünglichen Koordinatensystem zu einem „gestrichenen“ (bewegten); infolgedessen muß auch die erstere dabei in die gleichartige und *gleichwertige* Summe $x' k'_x + y' k'_y + z' k'_z - t' \nu'$ übergehen.

Ein ebener harmonischer Wellenzug ist also hinsichtlich der Schwingungsphase durch einen Vierervektor

$$k_x, k_y, k_z, \frac{i}{c} \nu$$

charakterisiert.

Wir haben andererseits in § 2 gesehen, daß die Größen

$$m v_x = g_x, \quad m v_y = g_y, \quad m v_z = g_z, \quad m i c = \frac{i}{c} \varepsilon$$

einen Vierervektor bilden, der die Bewegungsgröße und die Energie eines punktförmigen Teilchens bestimmt [vgl. (7a) und (7b)]. Wenn also zwischen diesen korpuskulartheoretischen und den obigen wellentheoretischen Größen überhaupt eine Beziehung besteht, so kann sie nur die Gestalt

$$\frac{g_x}{k_x} = \frac{g_y}{k_y} = \frac{g_z}{k_z} = \frac{\varepsilon}{\nu} = h \quad (15)$$

haben. Sonst würde die Beziehung von der Wahl des Koordinatensystems abhängen, was offenbar unmöglich ist.

Das in (15) mit h bezeichnete Verhältnis der mechanischen und optischen Größen könnte noch prinzipiell eine beliebige Funktion der

invarianten Größen

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 - \frac{\nu^2}{c^2} \quad \text{und} \quad g_x^2 + g_y^2 + g_z^2 - \frac{\varepsilon^2}{c^2}$$

sein. Es folgt aber aus den Formeln $\nu = c\lambda$ und $\varepsilon = hc$, daß diese beiden Invarianten gleich Null sind. Die Größe h muß folglich eine *Konstante* sein. Damit ist unser Eindeutigkeitsbeweis erbracht.

Hätte also EINSTEIN vor den PLANCKSchen Arbeiten zur Quantentheorie seine Relativitätstheorie entwickelt und die damit verknüpfte neue Lichtquantentheorie geschaffen, so hätte er die PLANCKSche Beziehung zwischen Energie und Frequenz theoretisch vorhersagen können.

Die Verknüpfung zwischen den Lichtquanten und den Lichtwellen ist in den Beziehungen (15) noch nicht erschöpft. Diese Beziehungen enthalten nur solche Größen, die nach beiden Vorstellungen allein die *Qualität* des Lichtes, nicht aber seine *Quantität* bestimmen. Nach der Korpuskulartheorie muß die „Quantität“ oder die „Intensität“ des Lichtes durch die *Anzahl* der Korpuskeln bestimmt werden, die in der Zeiteinheit durch eine zu ihrer Bewegungsrichtung (Strahlungsrichtung) senkrechte Flächeneinheit hindurchgehen. Nach der Wellentheorie wird andererseits die Lichtintensität durch das Quadrat der Schwingungsamplitude an der betreffenden Stelle bestimmt. Die Korrespondenz zwischen den beiden Auffassungen hinsichtlich der Intensität läßt sich also folgendermaßen formulieren:

$$(\text{Anzahl der Korpuskeln}) N \sim \psi_0^2 \quad (\text{Amplitudenquadrat}). \quad (16)$$

Wir können hier unter N die durchschnittliche Anzahl der Korpuskeln in der Volumeinheit (d. h. die „Quantenkonzentration“) verstehen. Die Anzahl der Korpuskeln, die in der Zeiteinheit durch eine zu ihrer Bewegung senkrechte Flächeneinheit hindurchgehen, ist einfach gleich dem Produkte von N mit der Lichtgeschwindigkeit c . Dieses Produkt kann man als den Betrag eines Vektors \mathfrak{S} betrachten, den wir als „Stromdichte“ bezeichnen. Die Produkte seiner Komponenten J_x, J_y, J_z mit der Energie ε oder mit den Komponenten der Bewegungsgröße g_x, g_y, g_z einer einzelnen Korpuskel stellen dabei das Maß der Energie oder der Bewegungsgröße dar, die von den Lichtstrahlen pro Zeit- und Flächeneinheit nach verschiedenen Richtungen übertragen werden.

Nach der Relativitätstheorie muß man zu den drei räumlichen Projektionen der Stromdichte noch eine (vierte) zeitliche Projektion J_t hinzufügen. Diese läßt sich aber, wie leicht einzusehen ist, einfach als die oben eingeführte Zahl N definieren. Man hat also in quantitativer Hinsicht zur vollständigen Bestimmung des Lichtes nach der Korpuskulartheorie 16 Größen, die sich durch Multiplikation der Komponenten von zwei vierdimensionalen Vektoren J_x, J_y, J_z, J_t und $g_x, g_y, g_z, \varepsilon$ ergeben und die man als einen *Tensor* (zweiten Ranges) auffaßt.

Diesen 16 Größen der Korpuskulartheorie entsprechen in der elektromagnetischen Theorie 16 Größen, die man durch Multiplikation der Komponenten der elektrischen und der magnetischen Feldstärke (oder genauer deren Amplituden) erhält und die sich bei einer Koordinatentransformation in genau derselben Weise transformieren wie die Produkte $J_x g_x, J_x g_y$ usw. Die Gesamtheit dieser Größen bezeichnet man als den *Energietensor* oder den Energiespannungstensor. Die Volumdichte der elektromagnetischen Energie z. B. wird durch den bekannten Ausdruck

$$\frac{1}{8\pi} (E^2 + H^2) = \frac{1}{8\pi} (E_x^2 + E_y^2 + E_z^2 + H_x^2 + H_y^2 + H_z^2)$$

bestimmt, wo \mathfrak{E} die elektrische und \mathfrak{H} die magnetische Feldstärke bedeuten. Diesem „Wellenausdruck“ entspricht in der Korpuskulartheorie das Produkt $J_t g_t = N \varepsilon$. Die beiden Ausdrücke transformieren sich bei einem Übergange von dem ursprünglichen „ruhenden“ Koordinatensystem zu einem „relativ bewegten“ wie das Quadrat der Zeitkoordinate (t^2). Die Korrespondenz zwischen Korpuskular- und Wellentheorie des Lichtes hinsichtlich seiner *Quantität* oder Intensität kann also in relativistisch invarianter (oder „kovarianter“) Form ausgedrückt werden durch die Gleichung

$$N \varepsilon = \frac{1}{8\pi} (E^2 + H^2) \quad (16a)$$

und 15 weitere Gleichungen derselben Art zwischen den übrigen Korpuskulargrößen $J_x g_x, J_x g_y$ usw. einerseits und den entsprechenden quadratischen Größen der elektromagnetischen Lichttheorie andererseits. Wir wollen hier noch die folgenden drei Gleichungen

$$\begin{aligned} J_x \varepsilon &= \frac{c}{4\pi} (E_y H_z - E_z H_y), & J_y \varepsilon &= \frac{c}{4\pi} (E_z H_x - E_x H_z), \\ J_z \varepsilon &= \frac{c}{4\pi} (E_x H_y - E_y H_x) \end{aligned} \quad (16b)$$

für die Komponenten des (dreidimensionalen) Energieströmungsvektors (oder POYNTINGschen Vektors) anmerken.

Die oben angeführte Formel (16) ist, streng genommen, nicht invariant (im Sinne der Relativitätstheorie) und kann deshalb nur eine angenäherte Gültigkeit beanspruchen.

§ 6. Übertragung des wellen-korpuskularen Parallelismus auf die Materie.

Vor EINSTEIN war man mit einer reinen Wellentheorie des Lichtes und einer rein korpuskularen Theorie der Materie zufrieden. Durch seine Lichtquantentheorie hat EINSTEIN die korpuskulare Auffassung der Materie auf das Licht übertragen und einen bisher ungeahnten Dualismus oder „Parallelismus“ in die Lichtlehre eingeführt. Nach diesem

ersten Schritt in der Annäherung der Lehre vom Licht und von der Materie oder der *Optik* und der *Mechanik* tat zwanzig Jahre später der französische Physiker LOUIS DE BROGLIE den zweiten, sozusagen „komplementären“ Schritt in der entgegengesetzten Richtung — einer *Übertragung der Wellenauffassung des Lichtes auf die Materie*. Auf diese Weise entstand im Jahre 1924 — zum erstenmal in der Geschichte der Physik — der Begriff der „Materiewellen“, die mit bewegten Materieteilchen verknüpft sind.

In seiner Verallgemeinerung des EINSTEINSchen wellen-korpuskularen Parallelismus ließ sich DE BROGLIE durch rein formale Betrachtungen leiten. Wie wir oben gesehen haben, drückt sich dieser Parallelismus in der EINSTEINSchen Lichttheorie, sofern es sich um die *Qualität* des Lichtes handelt, durch die Beziehungen (15) aus. Diese Beziehungen sind von EINSTEIN für Korpuskeln mit verschwindender Ruhmasse aufgestellt worden. Sie bleiben aber formal, d. h. vom Standpunkte der relativistischen Invarianzforderung aus, auch für Korpuskeln mit *nichtverschwindender Ruhmasse* richtig. DE BROGLIE versuchte zunächst, dementsprechend die Lichtquanten als materielle Teilchen mit einer außerordentlich kleinen, aber doch von Null verschiedenen Ruhmasse zu behandeln. Trotz gewisser methodischer Vorteile einer solchen Behandlungsweise erwies sie sich als prinzipiell unhaltbar. Dieser Versuch führte aber DE BROGLIE in ganz natürlicher Weise zu dem bahnbrechenden Gedanken, die EINSTEINSchen Relationen (15) auf *gewöhnliche Materieteilchen*, zunächst auf die Elementarteile der Materie, d. h. die Elektronen und Protonen, zu übertragen. Mit diesem kleinen Schritt in der Richtung, in der bisher kein Physiker — auch EINSTEIN selbst nicht — vorzudringen versucht hatte, gelangte DE BROGLIE an die Grenze der alten makroskopischen Mechanik und entdeckte das neue, so naheliegende und trotzdem so lange verborgen gebliebene Land der *mikroskopischen* oder *Wellenmechanik*.

DE BROGLIE vermochte aber nicht weit in dieses neue Land einzudringen. Wegen einer irreführenden Vorstellung von der Verknüpfung zwischen seiner „Materie-“ oder „Phasenwellen“ und den entsprechenden Teilchen mußte er fast an der Schwelle stehen bleiben. Nach seiner ursprünglichen Vorstellung sollte jedes *einzelne* Teilchen, z. B. ein einziges sich bewegendes Elektron, mit einem System von „Phasenwellen“ verknüpft sein, derart, daß die Bahn dieses Teilchens mit einem Strahl des zugehörigen Wellensystems übereinstimme. Er dachte sich dabei, daß die Wellen das betrachtete Teilchen sozusagen „mitführen“, und daß dementsprechend jedes Teilchen seinen eigenen Wellenzug besitzen müßte.

Der eigentliche Zugangsweg zu dem neu entdeckten Gebiet der Wellenmechanik (dieser Ausdruck rührt von DE BROGLIE her) lag aber in ganz anderer Richtung, und zwar in derjenigen, die durch die oben

angeführten Beziehungen (16a, b) für die Wellenmechanik der Lichtquanten angezeigt wird. Diese Beziehungen mußten jetzt, vielleicht in etwas verallgemeinerter Form, auf Materieteilchen und Materiewellen angewandt werden.

In der dualistischen Lichttheorie wird einem harmonischen Wellenzug nicht *ein* Quant, sondern eine *Menge* von Quanten zugeordnet, die im Raume mit einer dem Quadrat der Wellenamplitude proportionalen Konzentration verteilt sind. In ähnlicher Weise mußte man einem harmonischen System von DE BROGLIESchen Wellen, die sich in einer bestimmten Richtung fortpflanzen, einen homogenen Strom von gleichartigen materiellen Teilchen mit einer dem Amplitudenquadrat proportionalen Dichte zuordnen. Die auf den ersten Blick einander so fremden Begriffe, wie die der Teilchen und der Wellen, werden dabei miteinander durch den gemeinsamen Begriff der *Strahlen* verknüpft. Diese Strahlen, die vom korpuskularen Standpunkt aus als die *Bahnen* der Teilchen und vom wellentheoretischen Standpunkt aus als die *Fortpflanzungsrichtungen* der Wellen zu verstehen sind, müssen in der Weise gezogen werden, daß die Anzahl der Strahlen, welche durch die dazu senkrechte Flächeneinheit hindurchgehen, dem Quadrat der Wellenamplitude an der betreffenden Stelle proportional ist.

Einem System ebener sinusförmiger DE BROGLIEScher Wellen, die im ganzen Raume durch die Formel (14a) dargestellt werden, entspricht ein in der Längs- und Querrichtung unbegrenzter homogener Strom gleichartiger materieller Teilchen mit derselben Bewegungsgröße $g = h\mathfrak{k}$ und derselben Energie $\varepsilon = h\nu$. Die Konzentration N dieser Teilchen muß im ganzen Raume denselben der Größe ψ_0^2 proportionalen Wert haben. — Die Wellenfunktion ψ hat im allgemeinen für Teilchen mit nicht verschwindender Ruhmasse einen ganz anderen physikalischen Sinn als für Lichtquanten: mit der elektrischen oder magnetischen Feldstärke, die das Lichtwellenfeld charakterisieren, hat sie im allgemeinen gar nichts zu tun.

Es sei ferner besonders hervorgehoben, daß die Kenntnis der *mittleren* Anzahl der Teilchen pro Volumeinheit (nach der Beziehung $N \sim \psi_0^2$) keineswegs erlaubt, den Ort der einzelnen Teilchen genau zu bestimmen und sie in ihrer Bewegung zu verfolgen. Eine solche genaue Ortsbestimmung *diskreter* punktförmiger Dinge auf Grund einer im Raume *kontinuierlich* verteilten Größe (wie z. B. die genaue Bestimmung der Lage der zur graphischen Darstellung eines kontinuierlichen Kraftfeldes dienenden „Kraftlinien“) ist offenbar prinzipiell unmöglich.

Ist die Länge der DE BROGLIESchen Wellen $\lambda = \frac{1}{k}$ und ihre Schwingungsfrequenz ν bekannt, so kann man die Ruhmasse der entsprechenden Teilchen folgendermaßen bestimmen:

Durch Elimination der Bewegungsgeschwindigkeit v aus den Aus-

drücken
$$g = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (17)$$

erhalten wir die Beziehung

$$g^2 - \frac{\varepsilon^2}{c^2} = -m_0^2 c^2. \quad (17a)$$

Daraus folgt, wegen $g = \hbar k$ und $\varepsilon = \hbar \nu$,

$$k^2 - \frac{\nu^2}{c^2} = -\frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \quad (18)$$

oder

$$m_0 = \frac{\hbar}{c} \sqrt{\frac{\nu^2}{c^2} - \frac{1}{\lambda^2}}.$$

Es sei bemerkt, daß die Größe

$$w = \frac{\nu}{k} = \nu \lambda \quad (18a)$$

die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der betrachteten Wellen darstellt. Als Funktion der Wellenlänge ist diese Geschwindigkeit nach (18) durch die Formel

$$w = c \sqrt{1 + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \lambda^2} \quad (18b)$$

gegeben. Bei DE BROGLIESchen Wellen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen ($w = c$), ergibt sich nach (18) $m_0 = 0$, was dem Falle der Lichtquanten entspricht. In diesem Falle kann man die DE BROGLIESchen Wellen mit den elektromagnetischen Wellen identifizieren.

Bei $m_0 > 0$ muß die Geschwindigkeit w nach (18b) *größer* als die Lichtgeschwindigkeit werden. Wir stellen uns z. B. ein paralleles homogenes Bündel von *Kathodenstrahlen* vor. Vom korpuskulartheoretischen Standpunkt aus lassen sie sich auffassen als ein Strom von Elektronen, die vom negativen Pol eines Entladungsrohres ausgehen und sich geradlinig gleichförmig bewegen. Vom wellentheoretischen Standpunkt aus sind diese Strahlen als Fortpflanzungsrichtungen gewisser „Kathodenwellen“ oder „Elektronenwellen“ aufzufassen, wobei die Elektronen hier dieselbe Rolle spielen wie die Lichtquanten im Falle der Lichtwellen.

Setzt man in (18a) $\nu = \frac{\varepsilon}{\hbar}$ und $\lambda = \frac{\hbar}{g}$ ein, so wird

$$w = \frac{\varepsilon}{g}. \quad (19)$$

Daraus folgt nach (17) die merkwürdige Beziehung

$$w = \frac{c^2}{v} \quad (19a)$$

zwischen Wellen- und Korpuskulargeschwindigkeit.

Da v , die Bewegungsgeschwindigkeit der Elektronen, immer kleiner als c ist, muß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Kathodenwellen, wie schon oben bemerkt, stets größer als die Lichtgeschwindigkeit sein, und zwar um so größer, je kleiner v ist. Ruhenden Elektronen entsprechen Wellen, die sich mit unendlicher Geschwindigkeit fortpflanzen, d. h. Schwingungen mit einer unendlich großen Wellenlänge, die also im ganzen Raum *dieselbe Phase* besitzen. In diesem Fall reduziert sich die Wellengleichung auf die einfachste Form

$$\psi' = \psi'_0 \cos 2\pi \nu' t', \quad (20)$$

wo ν' die Schwingungsfrequenz und t' die Zeit in demjenigen Koordinatensystem bedeuten, wo die Elektronen ruhen. Betrachtet man dieselben Elektronen von einem anderen Koordinatensystem, in bezug auf welches sie sich in der Richtung der x -Achse mit der Geschwindigkeit v bewegen, so muß man im obigen Ausdruck gemäß (5) t' durch

$t - \frac{xv}{c^2}$ ersetzen. Wir erhalten dabei (das Transformationsgesetz der Wellenamplitude wird nicht berücksichtigt)

$$\psi = \psi_0 \cos 2\pi \frac{\nu'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \left(t - \frac{x}{v} \right), \quad (20a)$$

d. h. die Gleichung eines Systems von Wellen mit der Frequenz

$$\nu = \frac{\nu'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

die sich mit der Geschwindigkeit $w = \frac{c^2}{v}$ in die x -Richtung fortpflanzen. Auf diesem Wege hat DE BROGLIE die Formel (19a) zuerst abgeleitet. Die Gleichung $\nu = \frac{\nu'}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ entspricht der Relation

$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ (oder $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$) zwischen den Energien oder Massen eines Elektrons im „ruhenden“ und „mitbewegten“ Koordinatensystem (dabei bedeutet $\nu' = \nu_0$ die „Ruhfrequenz“ der Kathodenwellen).

Die DE BROGLIESCHE Relation zwischen Korpuskular- und Wellengeschwindigkeit erscheint uns nicht ganz neu und unerwartet. Wir haben nämlich im § 2 gesehen, daß der Brechungsindex für irgendwelche Strahlen (die Beschränkung auf Lichtstrahlen ist nicht unbedingt notwendig) nach der Korpuskulartheorie gleich $\frac{\nu'}{v}$ und nach der Wellen-

theorie gleich $\frac{w}{w'}$ ist. Damit die beiden Werte übereinstimmen — was der Äquivalenz der beiden Standpunkte entspricht — muß man

$$\frac{v'}{v} = \frac{w}{w'}$$

setzen. Nimmt man noch an, daß bei $v' = c$ auch $w' = c$ ist, so erhält man die Formel (19a).

Es könnte zunächst scheinen, daß diese Ableitung der Formel (19a), die von der Relativitätstheorie keinen Gebrauch macht, mit dem Grundprinzip der Relativitätstheorie, der Invarianz der Lichtgeschwindigkeit, in Widerspruch steht. Dies wäre aber nur dann richtig, wenn wir im Falle von Lichtstrahlen die scheinbare Fortpflanzungsgeschwindigkeit mit der wahren identifizierten. Bei Kathodenstrahlen kann es nur eine, und zwar die wahre Fortpflanzungsgeschwindigkeit geben, und es ist kein Widerspruch zur Relativitätstheorie, wenn sie in verschiedenen Raumgebieten verschiedene Werte annehmen kann.

§ 7. Gruppengeschwindigkeit der Wellenvorgänge und die Unmöglichkeit einer experimentellen Prüfung der Wellentheorie der Materiestrahlen nach der FIZEAUSCHEN Methode.

Der frühere Streit zwischen Korpuskular- und Wellentheorie des Lichts ist durch den FIZEAUSCHEN Versuch zugunsten der letzteren entschieden worden. Da es sich dabei nicht um die *wahre*, sondern um die *scheinbare* Lichtgeschwindigkeit handelte, konnte das FIZEAUSCHE Resultat nicht als Argument gegen die neue EINSTEINSCHEN Korpuskulartheorie des Lichtes dienen. Für diese Theorie bestand daher die Aufgabe, die wahre Bewegung der Lichtquanten in einem materiellen Körper in Verbindung mit ihrer Absorption und Remission näher zu verfolgen.

Bei Materiestrahlen liegt die Sache etwas anders. Hier kann von einer scheinbaren Wellengeschwindigkeit keine Rede sein. Es wäre deshalb möglich, durch direkte Messung der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen nach der FIZEAUSCHEN Methode und durch Vergleich des Geschwindigkeitsverhältnisses mit dem Brechungsindex die Frage zu entscheiden, ob die Kathodenstrahlen als Wellenstrahlen oder als Korpuskularstrahlen aufzufassen sind.

Man muß aber berücksichtigen, daß auch bei der Annahme der Wellennatur der Strahlen die nach dem FIZEAUSCHEN Verfahren direkt ermittelte Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der echten „Phasengeschwindigkeit“ w der Wellen im allgemeinen verschieden sein muß.

Dieser Umstand, der zuerst von Lord RAYLEIGH bei der Untersuchung von Wasserwellen entdeckt wurde, erklärt sich durch die in

der Wirklichkeit immer vorhandene *Inhomogenität* der Strahlen einerseits und durch ihre *Dispersion*, d. h. die Abhängigkeit der „Phasengeschwindigkeit“ w vollkommen homogener Strahlen von der Schwingungsfrequenz (oder der Wellenlänge) andererseits.

Die praktisch als „homogen“ betrachteten Strahlen sind es tatsächlich nicht, sondern lassen sich als eine „Gruppe“ streng homogener Strahlen behandeln, deren Frequenzen ν und Wellenzahlen k in einem sehr schmalen Bereich $\Delta\nu$ bzw. Δk kontinuierlich verteilt sind. Eine solche Strahlen- oder Wellengruppe kann man analytisch durch das Integral

$$\psi(x, t) = \int_{\nu_0 - \frac{1}{2}\Delta\nu}^{\nu_0 + \frac{1}{2}\Delta\nu} a_\nu \cos 2\pi(kx - \nu t) d\nu \quad (21)$$

darstellen, wo a_ν eine langsam veränderliche Funktion von ν im Intervall $\Delta\nu$ bedeutet. Dabei ist k als eine bestimmte Funktion von ν anzusehen.

Wir wollen das Intervall $\Delta\nu$ so klein annehmen, daß man bei der Ausführung der Integration $a_\nu = \text{const}$ und

$$k = k_0 + \left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 (\nu - \nu_0)$$

setzen darf. Es wird dann mit $\nu - \nu_0 = \xi$

$$\psi = a_\nu \int_{-\frac{1}{2}\Delta\nu}^{\frac{1}{2}\Delta\nu} \cos 2\pi \left[(k_0 x - \nu_0 t) + \left(\left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 x - t\right) \xi \right] d\xi,$$

d. h.

$$\psi = \frac{a_\nu}{2\pi} \frac{\sin 2\pi \left[(k_0 x - \nu_0 t) + \frac{1}{2} \Delta\nu \left(\left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 x - t\right) \right]}{\left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 x - t} - \frac{\sin 2\pi \left[(k_0 x - \nu_0 t) - \frac{1}{2} \Delta\nu \left(\left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 x - t\right) \right]}{\left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 x - t},$$

oder schließlich

$$\psi = \frac{a_\nu}{\pi} \cos 2\pi(k_0 x - \nu_0 t) \cdot \frac{\sin \pi \Delta\nu \left[\left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 x - t \right]}{\left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 x - t}. \quad (21a)$$

Den durch diese Formel dargestellten Schwingungsvorgang kann man als einen homogenen Wellenzug (Frequenz ν_0 , Wellenzahl k_0) mit einer *veränderlichen Amplitude*, die ein starkes Maximum (= $a_\nu \Delta\nu$) bei $\left(\frac{dk}{d\nu}\right)_0 x - t = 0$, d. h. bei $x = \left(\frac{d\nu}{dk}\right)_0 t$ besitzt, auffassen. Dieses Amplitudenmaximum pflanzt sich also fort mit einer von der Phasengeschwindigkeit verschiedenen „Gruppengeschwindigkeit“, die unter

Weglassung des Index 0 durch die Formel

$$w_g = \frac{d\nu}{dk} \quad (22)$$

gegeben ist¹.

Diese und nicht die Phasengeschwindigkeit $w = \frac{\nu}{k}$ wird bei dem FIZEAUSCHEN Versuche beobachtet.

Setzt man in (22) $\nu = w k$, so erhält man

$$w_g = w + k \frac{dw}{dk} = w - \lambda \frac{dw}{d\lambda}. \quad (22a)$$

Der Differentialkoeffizient $\frac{dw}{dk}$ (oder $\frac{dw}{d\lambda}$) charakterisiert die *Dispersion* der Wellen im betrachteten Raumgebiet. Fehlt die Dispersion, so fällt die Gruppengeschwindigkeit mit der Phasengeschwindigkeit zusammen; sonst aber ist sie von ihr verschieden.

Für Lichtstrahlen ist dieser Unterschied im allgemeinen sehr gering, so daß man ihn praktisch vernachlässigen kann (es handelt sich dabei selbstverständlich um die *makroskopische* Theorie der Lichtfortpflanzung in materiellen Körpern und um die *scheinbare* Phasen- bzw. Gruppengeschwindigkeit).

Ganz andere Verhältnisse findet man für die DE BROGLIESCHEN Materiewellen. Die Abhängigkeit der (wahren) Phasengeschwindigkeit von der Wellenlänge drückt sich hier durch die Formel (18b) aus. Dabei hat man gemäß (18):

$$k dk = \frac{\nu d\nu}{c^2},$$

d. h.

$$\frac{d\nu}{dk} = c^2 \frac{k}{\nu} = \frac{c^2}{w}$$

oder nach (19a)

$$w_g = v. \quad (23a)$$

Die Gruppengeschwindigkeit der Materiewellen fällt also mit der Bewegungsgeschwindigkeit der entsprechenden Teilchen zusammen.

Dieses Ergebnis kann man noch folgendermaßen erhalten. Wir ersetzen in der Formel (22) ν und k durch die dazu proportionalen Größen g und ε und betrachten ihre Differentiale als infinitesimale

¹ Dies Ergebnis läßt sich unmittelbar einsehen, wenn man den Umstand beachtet, daß bei Fortpflanzung zweier etwas verstimmtter Schwingungen nicht nur zeitliche, sondern auch *räumliche* Schwebungen entstehen müssen. Ebenso wie die Anzahl der ersteren in der Zeiteinheit gleich $d\nu$ ist, so ist die Anzahl der letzteren in der Längeneinheit gleich dk . Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit dieser raumzeitlichen Schwebungen — d. h. die Gruppengeschwindigkeit — ist offenbar gleich dem Verhältnis $\frac{d\nu}{dk}$.

Änderungen während der Zeit dt . Dann wird

$$d\varepsilon = \frac{dg}{dt} w_g dt.$$

Nun muß $\frac{dg}{dt}$ — die Änderung der Bewegungsgröße in der Zeiteinheit — gleich der auf das Teilchen wirkenden Kraft f sein. Andererseits muß die Änderung der Energie $d\varepsilon$ mit der Arbeit dieser Kraft, d. h. mit dem Produkt $fv dt$ übereinstimmen. Daraus folgt $w_g = v$.

Wir sehen also, daß bei Materiestrahlen, z. B. bei Kathodenstrahlen, die DE BROGLISCHE Wellentheorie zu derselben *beobachtbaren* Fortpflanzungsgeschwindigkeit führt wie die übliche Korpuskulartheorie. Der Versuch von FIZEAU, auf solche Strahlen angewandt, würde also zu einer Entscheidung zwischen beiden Theorien untauglich sein. Dieser Versuch ist in Wirklichkeit nicht ausgeführt worden; doch können wir ziemlich sicher behaupten, daß sein Ergebnis im Einklang mit der Korpuskulartheorie stehen würde. Ein Widerspruch zur Wellentheorie könnte nur bei einer „naiven“ Fassung der letzteren bestehen, d. h. wenn man die beobachtete Geschwindigkeit mit der „Phasengeschwindigkeit“ identifiziert. Führt man dagegen den Begriff der Gruppengeschwindigkeit ein, so wird dieser Widerspruch sofort beseitigt, und beide Theorien ergeben sich als „richtig“.

Die Tatsache, daß beim Licht der FIZEAUSCHE Versuch als „experimentum crucis“ dienen konnte, erklärt sich durch die verhältnißmäßig sehr kleine Dispersion der Lichtwellen und durch die daraus folgende Ununterscheidbarkeit der Phasen- und der Gruppengeschwindigkeit. Es muß aber daran erinnert werden, daß man es hier mit „scheinbaren“ makroskopischen Geschwindigkeiten zu tun hat. Eine konsequente Anwendung der EINSTEINSCHEN Lichtquantentheorie auf die Lichtfortpflanzung in materiellen Körpern müßte — wie schon oben erwähnt — zu denselben Resultaten führen wie die Anwendung der elektromagnetischen Lichttheorie.

§ 8. Interferenz und Beugung der Kathodenstrahlen.

Der FIZEAUSCHE Versuch war nicht das einzige und auch nicht das wesentlichste Argument gegen die NEWTONSCHE Korpuskulartheorie des Lichtes. Die zuerst von NEWTON selbst entdeckten Interferenzerscheinungen („NEWTONSCHE RINGE“) und besonders die von YOUNG und FRESNEL entdeckten und untersuchten Beugungserscheinungen haben den vollständigen und (scheinbar) endgültigen Sieg der Wellentheorie entschieden. Denn vom Standpunkte der Wellentheorie aus ließen sich alle diese Erscheinungen ganz ungezwungen bis in die feinsten quantitativen Einzelheiten erklären, während sie vom Standpunkte der korpuskularen Lichttheorie aus vollkommen unverständlich blieben.

Die Einführung der Relativitätsmechanik statt der NEWTONSchen und die entsprechende Umbildung der NEWTONSchen Korpuskulartheorie des Lichtes durch EINSTEIN änderten an dieser Sachlage nur wenig. Die relativistischen Erhaltungssätze der Energie und der Bewegungsgröße, in Verbindung mit den wellen-korpuskularen Beziehungen $g = \frac{h}{\lambda}$, $\varepsilon = h\nu$ für die Lichtstrahlen, erklärten nur die mit der *Qualität* des Lichtes verknüpften Erscheinungen (Photoeffekt, Comptoneffekt). Zur Erklärung der sich auf die *Quantität* des Lichtes beziehenden Erscheinungen — namentlich der Interferenz und Beugung — und zur Berechnung der damit verknüpften Quantitätsgrößen, z. B. der Intensität der reflektierten und der gebrochenen Strahlen, mußte man von den wellentheoretischen Gesetzen der Lichtfortpflanzung ausgehen und zur Übersetzung der Ergebnisse in die korpuskulare Sprache die wellen-korpuskulare Beziehung $N \sim \psi_0^2$ benutzen. Man könnte also sagen, daß Interferenz und Beugung des Lichtes der Korpuskularauffassung zwar nicht widersprechen, aber doch nur auf Grund der Wellenauffassung quantitativ erklärbar sind.

Die in § 6 vorgenommene Übertragung des wellen-korpuskularen Parallelismus von Licht- auf Materiestrahlen wäre unberechtigt, wenn man sich auf die „Qualitätserscheinungen“ beschränken müßte, die auch schon rein korpuskular gedeutet werden können. Zur Rechtfertigung dieser weitgehenden Verallgemeinerung muß man versuchen, auch bei Materiestrahlen Interferenz- und Beugungserscheinungen, d. h. nur wellentheoretisch erklärbare „Quantitätserscheinungen“, zu beobachten.

Solche Versuche sind in der letzten Zeit mit Kathodenstrahlen tatsächlich ausgeführt worden, und zwar *mit positivem Erfolg in bezug auf beide Gruppen der wellen-korpuskularen Relationen* — d. h. der DE BROGLIESchen „Qualitätsbeziehung“ $g = \frac{h}{\lambda}$ und der „Quantitätsbeziehung“ $N \sim \psi_0^2$.

Es sei zunächst bemerkt, daß die Möglichkeit einer experimentellen Beobachtung der Interferenz von Lichtstrahlen von ihrer *Wellenlänge* abhängt, oder genauer von dem Verhältnis der Wellenlänge zu den Abständen der Elementarteile unserer optischen Apparate. Bei einem Beugungsgitter z. B. muß zur bequemen Beobachtung der Interferenz der Abstand zwischen den elementaren „Beugungsstellen“ von derselben Größenordnung wie die Wellenlänge der untersuchten Strahlen sein.

Bevor man also mit Materiestrahlen Interferenzversuche anstellt, muß man über die Größenordnung der entsprechenden Wellenlängen etwas orientiert sein.

Setzt man in die DE BROGLIESche Formel $\lambda = \frac{h}{mv}$ etwa $m = 1 \text{ g}$, $v = 1 \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$, so erhält man $\lambda \cong h \cong 6 \cdot 10^{-27} \text{ cm}$. Diese Wellenlänge liegt

außerhalb des der Beobachtung zugänglichen Gebietes. Um λ möglichst groß zu machen, müssen wir Teilchen mit der kleinstmöglichen Masse und der kleinstmöglichen Geschwindigkeit nehmen. Die günstigsten Bedingungen finden wir also bei langsamen Kathodenstrahlen. Hier hat man $m = 9 \cdot 10^{-28}$ und folglich $\lambda \cong \frac{7,3}{v}$ cm. Die langsamsten Kathodenstrahlen, mit denen man genaue Experimente ausführen kann, entstehen bei einer Spannungsdifferenz V von der Größenordnung eines Volt. Dies entspricht nach der Formel $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{e V}{300}$ einer Geschwindigkeit $v = 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$ und einer Wellenlänge $\lambda \cong 10^{-7}$ cm. Es gilt im allgemeinen (für nicht zu hohe Spannungsdifferenzen)

$$\lambda = \frac{10^{-7}}{\sqrt{V}} \text{ cm.}$$

Bei gewöhnlich gebräuchlichen Spannungen von 1 bis etwa 10000 Volt haben die Kathodenstrahlen eine Wellenlänge von 10^{-7} bis 10^{-9} cm, d. h. ungefähr dieselbe Wellenlänge wie *Röntgenstrahlen*. Zur Beobachtung der Röntgeninterferenzen dienen bekanntlich *Kristalle*, die hierzu als natürliche dreidimensionale Beugungsgitter betrachtet werden können. Es ist demnach zu erwarten, daß dieselben Kristalle auch als Beugungsgitter für Kathodenstrahlen anwendbar sind und daß dabei ähnliche Interferenzerscheinungen wie bei Röntgenstrahlen auftreten. Besonders geeignet für Interferenzversuche mit Kathodenstrahlen haben sich *Metallkristalle* erwiesen.

Wir wollen hier ganz kurz die wichtigsten Versuche auf diesem neuen Gebiete besprechen.

1. *Die Versuche von DAVISSON und GERMER (1927)*. Ein Bündel von homogenen Kathodenstrahlen¹ mit einer DE BROGLIESchen Wellenlänge von der Größenordnung 10^{-8} cm wurde nach der BRAGGSchen Reflexionsmethode untersucht. Es wurden dabei eine Reihe von Reflexionsmaxima beobachtet und zwar *fast* genau bei denselben Reflexions- (bzw. Einfall-) winkeln, wie im Falle von Röntgenstrahlen derselben Wellenlänge. Die kleinen Abweichungen von der BRAGGSchen Formel

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (24)$$

(d = Abstand zwischen den Gitterebenen, θ = Winkel zwischen diesen Ebenen und den einfallenden oder reflektierten Strahlen, $n = 1, 2, 3 \dots$) lassen sich durch die an der Grenzfläche auftretenden *Brechungserscheinungen* in einer sehr befriedigenden Weise erklären. Bei Röntgenstrahlen ist der Brechungsindex μ praktisch gleich 1. Bei Kathodenstrahlen kann er dagegen von 1 ziemlich weit verschieden sein. Man

¹ Wir sehen hier von der kleinen Inhomogenität, die für die Gruppengeschwindigkeit der Strahlen verantwortlich ist, ab.

muß dabei in der BRAGGSchen Formel (24) den Winkel θ durch den entsprechenden Winkel θ' für die gebrochenen Strahlen und λ durch $\lambda' = \frac{\lambda}{\mu}$ ersetzen. Nun ist

$$\mu = \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{\sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta'\right)} = \frac{\cos\theta}{\cos\theta'}$$

d. h.

$$\sin\theta' = \sqrt{1 - \cos^2\theta'} = \sqrt{1 - \frac{1}{\mu^2} \cos^2\theta}$$

Die berichtigte BRAGGSche Formel

$$2d \sqrt{\mu^2 - \cos^2\theta} = n\lambda \quad (24a)$$

stimmt mit den experimentellen Ergebnissen von DAVISSON und GERMER vollkommen überein. Für den Brechungsindex μ , der dem Übergang der Kathodenstrahlen aus dem Vakuum in verschiedene Metallkristalle entspricht (zunächst ist einkristallisches Nickel untersucht worden), ergeben sich dabei Werte, die größer als 1 sind und sich mit Zunahme der Strahlengeschwindigkeit diesem Grenzwert nähern. Dies bedeutet, daß beim Eintritt in das Metall die Elektronen eine *Beschleunigung* erfahren. Beim Austritt aus dem Metall müssen sie folglich verlangsamt werden (wir sprechen hier selbstverständlich von der Korpuskular- oder Gruppengeschwindigkeit). Dies Ergebnis steht in qualitativer Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die im Metall befindlichen sogenannten „freien Elektronen“ (welche für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind) unter den gewöhnlichen Verhältnissen im Metall gebunden bleiben. Nur bei hohen Temperaturen erhalten sie eine genügend große kinetische Energie, welche ihnen erlaubt, die in der Oberflächenschicht wirkenden Kräfte zu überwinden.

Nach der Korpuskulartheorie drückt sich der Brechungsindex für nicht zu schnelle Kathodenstrahlen durch die Formel $\mu = \sqrt{1 + \frac{U}{\frac{1}{2} m v^2}}$ aus [vgl. (2) § 2]. Hier bedeutet U die beim Eintritt in das Metall durch die erwähnten Kräfte geleistete Arbeit. Wir können diese nach der Beziehung $U = \frac{e V_0}{300}$ in Volt ausdrücken. Es wird also mit $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{e V}{300}$

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{V_0}{V}} \quad (24b)$$

Diese Formel steht in Einklang mit den Ergebnissen von DAVISSON und GERMER und erlaubt, das effektive innere Potential V_0 der verschiedenen Metalle zu bestimmen. Man erhält auf diese Weise Werte zwischen etwa 13 und 20 Volt.

2. *Die Versuche von G. THOMSON (1928).* Ein Bündel von schnellen Kathodenstrahlen wurde durch eine sehr dünne Metallfolie (Al, Au usw.) hindurchgeschickt. Eine solche Folie besteht aus einer Menge von ungeordnet orientierten Kristallen. Beim Durchgang von Röntgenstrahlen erhält man das bekannte DEBYE-SCHERRERSche Diffraktionsbild, das aus einer Anzahl konzentrischer Ringe besteht.

Dasselbe Bild erhielt THOMSON mit Kathodenstrahlen, wobei die aus dem Durchmesser der Interferenzringe bestimmte Wellenlänge mit der DE BROGLIESchen Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{m v}$ genau übereinstimmte. Ähnliche Versuche mit langsameren Kathodenstrahlen sind etwas später von RUPP an einer Reihe von Metallfolien aus verschiedenen Metallen (Al, Cu, Au, Pb, Ni u. a.) ausgeführt worden; das Ergebnis war dasselbe wie bei den Versuchen von THOMSON.

3. Seit einigen Jahren ist es bekanntlich gelungen, die Interferenz der Röntgenstrahlen an einem gewöhnlichen optischen Beugungsgitter zu beobachten. Wegen des großen Abstandes d zwischen den Nachbarstreifen eines solchen Gitters im Vergleich zu der Wellenlänge der Röntgenstrahlen können die Interferenzerscheinungen nur bei sehr schiefer Inzidenz, d. h. sehr kleinen Winkeln θ , beobachtet werden. Ähnliche Versuche hat RUPP im Sommer 1928 mit langsamen Kathodenstrahlen ausgeführt und dabei genau dieselben Resultate wie mit Röntgenstrahlen erhalten. Durch diese Versuche ist die Realität der Kathodenwellen endgültig festgestellt. Die Messung der Wellenlänge ergab Werte, die mit der theoretischen Formel $\lambda = \frac{h}{m v}$ genau übereinstimmten.

Die Entdeckung der Wellennatur der Kathodenstrahlen ist eins der eindruckvollsten Beispiele für die Macht der menschlichen Vernunft und die wunderbare methodische Kraft und Fruchtbarkeit der Relativitätstheorie.

§ 9. Vertiefung der Analogie zwischen Licht- und Materielehre; dualistische Natur jeder Strahlung.

Bei der Entdeckung der Kathodenstrahlen bemerkte man zunächst ihre Analogie zu den Lichtstrahlen. Man sah aber bald, daß diese Analogie (die schon im Worte „Strahlen“ zum Ausdruck kam) sich auf die geradlinige Fortpflanzung beider Strahlenarten bei Fehlen äußerer Kräfte beschränkte. In einem transversalen elektrischen oder magnetischen Feld erfahren die Kathodenstrahlen eine Ablenkung, aus deren Richtung und Größe geschlossen wurde, daß sie in Wirklichkeit ein Strom negativ geladener Korpuskeln mit einer außerordentlich kleinen Masse sind.

Die Realität dieser Korpuskeln — Elektronen — wurde danach durch eine Reihe von „Elementarversuchen“ bewiesen, d. h. durch

Beobachtung solcher „Elementarerscheinungen“, die durch *einzelne* Elektronen bedingt werden. So konnte z. B. C. T. R. WILSON nach seiner bekannten Nebelmethode die Bahnen der einzelnen Elektronen in einem Gas direkt sichtbar machen.

Ferner hat GEIGER einen Apparat konstruiert, der den Eintritt jedes rasch bewegten Elektrons durch eine starke Entladung registriert. Schließlich haben MILLIKAN und JOFFÉ den elementaren lichtelektrischen Effekt an mikroskopischen oder submikroskopischen Teilchen beobachtet, d. h. das Austreten einzelner Elektronen unter der Wirkung des Lichtes. Dieses Verfahren führte bekanntlich MILLIKAN zur exakten Messung der Ladung eines Elektrons, unabhängig von seiner Masse.

Die Zerspaltung der scheinbar kontinuierlichen Wirkung der Kathodenstrahlen in diskontinuierliche Elementarakte, die von den einzelnen Elektronen herrühren, läßt sich selbstverständlich nur bei *außerordentlich kleiner Intensität* der Strahlen, d. h. bei *außerordentlich kleiner Konzentration der Elektronen* beobachten.

Durch diese diskreten Elementarerscheinungen glaubte man die rein korpuskulare Natur der Kathodenstrahlen außer jeden Zweifel gestellt zu haben. Die ursprünglich bemerkte Analogie zwischen ihnen und den Lichtstrahlen betrachtete man als eine oberflächliche Ähnlichkeit, die man nicht tiefer zu verfolgen brauche; denn es galt als selbstverständlich, daß die Lichtstrahlen im Gegensatz zu den Kathodenstrahlen eine rein kontinuierliche Wellenerscheinung darstellen.

Eine Verfeinerung der Methoden der Experimentalphysik führte aber bald zu einer Aufspaltung der scheinbar kontinuierlichen Wirkung der Lichtstrahlen in diskrete Elementarakte von derselben Art wie bei den Kathodenstrahlen. Es sei zunächst auf die oben erwähnten Versuche über den elementaren lichtelektrischen Effekt hingewiesen, die gleichzeitig für die diskontinuierliche Struktur der Kathodenstrahlen *und* der Lichtstrahlen sprechen. Ferner können die kurzwelligen Lichtstrahlen, falls sie *schwach genug* sind, im GEIGERSchen „Elektronenzähler“ dieselben diskontinuierlichen Entladungen wie schwache Kathodenstrahlen hervorrufen, die man offenbar der Wirkung einzelner „Lichtkorpuskeln“ zuschreiben darf. Schließlich lassen sich die Röntgenstrahlen beim Durchgang durch eine WILSONSche Ionisationskammer durch Nebeltropfen sichtbar machen. Im Gegensatz zu den Kathodenstrahlen bilden sie keine Nebellinien, welche die Bahnen der Korpuskeln bezeichnen, sondern einzelne Tropfen. Dies bedeutet, in der Sprache der Lichtquantentheorie, daß ein Lichtkorpuskel bei einem Ionisierungsakt verschwindet, wobei seine Energie sich in die Energie des ausgeschleuderten Photoelektrons verwandelt. Unter gewissen Bedingungen müssen aber auch die Lichtstrahlen in der WILSONSchen Kammer lange Nebelstreifen von derselben Gestalt wie Kathodenstrahlen bilden — und zwar unter solchen Bedingungen, die für den Comptoneffekt viel günstiger

als für den photoelektrischen Effekt wären. Man hätte dann eine Reihe diskreter Ionisierungsakte, die durch ein bestimmtes Lichtquant hervorgerufen werden, unter allmählicher Abnahme seiner Energie¹.

Neben diesen diskontinuierlichen Wirkungen der Lichtstrahlen, die trotz der scheinbar sichergestellten Wellennatur des Lichtes für ihre korpuskulare Struktur sprechen, hat man andererseits bei Kathodenstrahlen trotz ihrer scheinbar sichergestellten korpuskularen Natur Interferenz und Beugungserscheinungen beobachtet, die einer kontinuierlichen Wellenstrahlung entsprechen.

Man sieht also, *unabhängig von irgendwelchen theoretischen Betrachtungen*, daß die bei der Entdeckung der Kathodenstrahlen bemerkte Analogie zu den Lichtstrahlen sehr tief liegt und sich in beiden entgegengesetzten Richtungen — der diskontinuierlichen Korpuskularauffassung und der kontinuierlichen Wellenauffassung — sehr weit erstreckt. Man könnte in der Tat die Lichtstrahlen als einen Grenzfall von Materiestrahlen — von denen die Kathodenstrahlen einen Spezialfall bilden — betrachten. Die Lichtquanten kann man als Elektronen mit verschwindender Ruhmasse und Ladung ansehen und die Kathodenwellen als eine Art von verallgemeinerten Lichtwellen.

Man hat bisher geglaubt, daß es zwei verschiedene Arten von Strahlungen gibt — nämlich korpuskulare und Wellenstrahlungen. Wir müssen jetzt die *Tatsache* anerkennen, daß es in Wirklichkeit *nur eine Art Strahlung gibt, die gleichzeitig als korpuskulare und als Wellenstrahlung aufzufassen ist*.

Es erhebt sich nun die Frage: Wie können zwei so vollkommen verschiedene Vorstellungen — der diskontinuierlichen Korpuskeln und der kontinuierlichen Wellen — miteinander vereinigt werden? Wie können sie derselben Realität entsprechen?

Auf diese Frage gibt es nur zwei mögliche Antworten:

1. Die Vorstellungen der einen Art lassen sich auf die Vorstellungen der anderen Art zurückführen.

2. Beide Vorstellungen lassen sich aufeinander *nicht* zurückführen; sie bilden sozusagen *zwei parallele Reihen*, die miteinander durch eine rein *symbolische Korrespondenz* (wie z. B. die Korrespondenz zwischen den physiologischen Vorgängen in unserem Gehirn und den entsprechenden psychologischen Vorgängen) verknüpft sind.

Wir haben oben bei der Betrachtung der Korrespondenz zwischen der Wellentheorie und der Korpuskulartheorie des Lichtes (§ 5) uns für die zweite Antwort entschieden und diese dann (§ 6) auf Materiestrahlen übertragen. Wir müssen jetzt ihre physikalische Bedeutung genauer bestimmen und zunächst die Gründe betrachten, welche die erste — früher unbeachtete — Antwort ausschließen.

¹ Ein solches Experiment ist bisher noch nicht ausgeführt worden.

§ 10. Die Theorie der Wellenpakete.

Wie schon in § 6 erwähnt wurde, glaubte DE BROGLIE selbst ursprünglich, daß die Fortpflanzung eines Systems von „Phasenwellen“ mit der Bewegung *eines* bestimmten Teilchens verknüpft sei. In diesem Teilchen — Lichtquant oder Elektron — sollte die Energie des ganzen Vorgangs konzentriert sein, während die das Teilchen „mitführenden“ Wellen gar keine Energie besitzen und nur die „Phase“ derjenigen Schwingungen bestimmen sollten, die sich in der Interferenz und Beugung äußern. In seinen folgenden Arbeiten schlug DE BROGLIE vor, die Teilchen nicht als besondere „Zusätze“ zu den davon wesensverschiedenen Wellen zu betrachten, sondern als „singuläre Punkte“ dieser Wellen, d. h. als solche Raumpunkte, an denen die Schwingungsamplitude unendlich wird. Es ist ihm z. B. gelungen, ein System von ebenen harmonischen Phasenwellen mit einer räumlich veränderlichen Amplitude derart zu definieren, daß diese Amplitude in einem bestimmten Raumpunkt unendlich wird, und zu zeigen, daß dieser Raumpunkt sich mit der Geschwindigkeit $v = \frac{c^2}{w}$, wo w die Phasengeschwindigkeit der Wellen in großen Abständen bedeutet, verschiebt.

Mit ähnlichen Vorstellungen begann E. SCHRÖDINGER seine bahnbrechenden Arbeiten zur Wellenmechanik. Ausgehend von der DE BROGLIESchen Relation $v = w_g$ zwischen der Bewegungsgeschwindigkeit eines Teilchens und der Gruppengeschwindigkeit der zugehörigen Wellen schlug SCHRÖDINGER vor, jedes materielle Teilchen als ein *Wellenpaket* aufzufassen, d. h. als ein *sehr kleines* — aber nicht verschwindendes — Raumgebiet, wo die Schwingungsamplitude sehr groß — doch nicht unendlich groß — wird.

Ein solches „Wellenpaket“ läßt sich konstruieren durch Superposition einer Menge von räumlich unbegrenzten sinusförmigen Wellensystemen, deren Frequenzen, Wellenlängen und *Fortpflanzungsrichtungen* innerhalb sehr enger Bereiche kontinuierlich variieren. Ein Wellenpaket stellt also nichts anderes dar als eine „Wellengruppe“ (im Sinne der in § 7 gegebenen Definition), die aber nicht nur hinten und vorn, sondern auch nach allen Seiten begrenzt ist. Dadurch erklärt sich, daß sich ein solches „Paket“ im Raume mit der Gruppengeschwindigkeit fortpflanzt.

Im Mittelpunkt des Wellenpakets erreicht die Schwingungsamplitude einen (endlichen) Maximalwert; nach allen Seiten hin fällt sie allmählich ab, und zwar um so rascher, je größer das Spektralintervall und der Öffnungswinkel der betrachteten Elementarwellen ist.

Die SCHRÖDINGERSchen Wellenpakete entsprechen offenbar der Vorstellung einer endlichen räumlichen Ausdehnung der Elementarteile der Materie, während die DE BROGLIESchen „singulären Punkte“ als

„Kraftzentra“ im üblichen Sinne aufgefaßt werden können. Einen DE BROGLIESchen singulären Punkt kann man als Grenzfall eines SCHRÖDINGERSchen Wellenpakets behandeln. Hinsichtlich der Beziehung zwischen Wellen und Korpuskeln sind also beide Vorstellungen prinzipiell äquivalent. Sie bestehen in der Zurückführung jedes einzelnen Teilchens auf ein Wellensystem mit einem mehr oder minder scharfen Amplitudenmaximum.

Gegen die Vorstellung von solchen Wellensystemen kann man von vornherein gar nichts einwenden. Aber dazu, wozu sie ausgedacht worden sind, nämlich zur Erklärung des dualistischen Verhaltens der Licht- oder Materiestrahlen, sind sie vollkommen unfruchtbar; denn:

Erstens müssen die Linearabmessungen der Wellenpakete, falls diese existenzfähig sein sollen, sich im allgemeinen mit der Zeit ändern (s. § 16), was der Unveränderlichkeit der dadurch dargestellten Teilchen widerspricht.

Zweitens kann die Vorstellung der Wellenpakete den Mechanismus der verschiedenen diskontinuierlichen Elementarvorgänge gar nicht erklären. Der Versuch, solche Vorgänge auf diese Weise verständlich zu machen, erweist sich bei genauerer Betrachtung als vollkommen unmöglich.

Drittens widerspricht die Auffassung der Materie als Wellenpakete den Beobachtungstatsachen über die Interferenz und Beugung. Bei der Reflexion eines durch eine Menge von Wellenpaketen gebildeten Strahlenbündels an einem Beugungsgitter würde man nicht die tatsächlich beobachteten Interferenzmaxima oder -minima erhalten, sondern der Einfluß des Gitters würde sich dabei nur in einer Vergrößerung der Paketdimensionen äußern. In der Tat läßt sich das bei Reflexion der Lichtstrahlen an einem Gitter wirklich beobachtete Interferenzbild nach der Wellentheorie auf Grund der Voraussetzung erklären, daß die einfallenden Strahlen einen rein sinusförmigen Wellenzug mit einer *konstanten Amplitude* bilden (abgesehen selbstverständlich von dem endlichen Querschnitt und Öffnungswinkel des Strahlenbündels). Die Wirkung des Beugungsgitters besteht gerade darin, daß bei der Superposition (Interferenz) von Elementarwellen *derselben* Amplitude, die von den einzelnen Gitterstreifen ausgesandt werden, resultierende Schwingungen entstehen, die sich in verschiedenen Richtungen mit räumlich konstanter, nur von der *Phasendifferenz* abhängiger Amplitude fortpflanzen.

Die diskontinuierlichen Elementarwirkungen der Licht- oder der Materiewellen lassen sich also nicht auf eine korpuskulare Struktur des entsprechenden Wellenfeldes zurückführen; sie müssen auch bei vollkommen homogener Struktur — oder eher bei vollkommener Strukturlosigkeit — dieses Feldes eintreten.

§ 11. Der Wahrscheinlichkeitsbegriff und das Kausalitätsprinzip im wellen-korpuskularen Parallelismus.

Durch die angeführten Betrachtungen scheint die Frage nach der Verknüpfung zwischen Wellen und Korpuskeln endgültig — im Sinne einer symbolischen Korrespondenz oder eines Parallelismus — gelöst zu sein.

Der erste, der diese Tatsache — im Falle der DE BROGLIESchen Wellen — klar erkannt hat, war M. BORN. BORN hat zunächst die oben eingeführte „Quantitätsbeziehung“ $N \sim \psi_0^2$ auf den Fall eines beliebigen, nicht harmonischen Wellenvorgangs verallgemeinert, indem er das Amplitudenquadrat der Wellenfunktion ψ durch ihre „Norm“, d. h. das Quadrat ihres Moduls $|\psi|^2 = \psi\psi^*$ ersetzte¹. Besonders wichtig aber ist, daß BORN diese Beziehung durch Einführung des *Wahrscheinlichkeitsbegriffes* wesentlich vertieft und zur Grundlage einer neuen „wahrscheinlichkeitstheoretischen“ oder „nichtkausalen“ Auffassung des vom korpuskularen Standpunkt aus betrachteten physikalischen Geschehens gemacht hat.

Die Zuordnung der diskontinuierlichen (als punktförmig gedachten) Korpuskeln zum kontinuierlichen Wellenfeld nach der Beziehung

$$N \sim |\psi|^2$$

ist mit einer *Unbestimmtheit hinsichtlich des Ortes* der Korpuskeln verknüpft (ähnliche Verhältnisse trifft man bei der graphischen Darstellung eines Kraftfeldes durch Kraftlinien). Ist $|\psi|^2$ für den ganzen Raum bekannt, so kann man nur die „durchschnittliche“ oder „wahrscheinliche“ Anzahl der in einem gegebenen Volumelement ΔV vorhandenen Korpuskeln berechnen. Das Produkt $|\psi|^2 \cdot \Delta V$, welches diese *wahrscheinliche Teilchenzahl* charakterisiert, kann man dabei als *Wahrscheinlichkeitsmaß* für das Vorhandensein eines bestimmten Teilchens im Volumelement ΔV betrachten und dementsprechend die Größe $|\psi|^2$ als *Wahrscheinlichkeitsdichte* (für das Vorhandensein des Teilchens an der betreffenden Stelle) definieren. Die Funktion ψ ist dabei derart zu normieren, daß das über den ganzen Raum erstreckte Integral $\int |\psi|^2 dV$ gleich 1 wird.

Bei sehr großen Werten von $|\psi|^2$, d. h. bei sehr intensiven Strahlen, braucht man sich um den genauen Ort der Teilchen (Lichtquanten, Elektronen usw.) nicht zu kümmern. Hat man dagegen mit sehr *schwachen* Strahlen zu tun, so wird diese Frage dringend. Sie läßt sich aber nur mittels der angeführten Wahrscheinlichkeitsdefinition lösen.

Die einzelnen Teilchen zeigen sich in diskreten Elementarakten, die unter gewissen Bedingungen zu ihrer „experimentellen“ Lokalisation dienen können (vgl. oben § 9). Die Wellenfunktion ψ erlaubt aber nicht, den Ort dieser Elementarvorgänge genau zu bestimmen.

¹ Die Funktion ψ ist hier als eine komplexe Größe betrachtet (s. unten); dabei bedeutet ψ^* die dazu komplex konjugierte Größe.

Theoretisch kann man nur die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß ein bestimmter Elementarvorgang (lichtelektrischer Effekt, Comptoneffekt, Stoßionisation usw.) im Volumelement $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ eintritt. Diese Wahrscheinlichkeit ist mit $|\psi|^2 \Delta V$ nicht zu verwechseln. Die letztere bezieht sich nur auf das Vorhandensein des betrachteten Teilchens im Volumelement ΔV , ganz unabhängig von irgendwelchen Elementarprozessen, die dort eintreten können. Jeder solche Prozeß läßt sich als ein *Übergang* von einem gegebenen Zustand (1) zu einem anderen (2) auffassen. Die entsprechende *Übergangswahrscheinlichkeit* muß demnach von den speziellen Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 , welche die beiden „Zustände“ charakterisieren, abhängen. Sie muß ferner nicht nur auf ein bestimmtes Raumelement ΔV , sondern auch auf ein bestimmtes Zeitelement Δt bezogen werden. Sieht man von dem Ort des betrachteten Übergangsprozesses ab, so kann man von der „Zeitdichte“ seiner Wahrscheinlichkeit sprechen. Wir werden später sehen, daß die Bestimmung dieser Zeitdichte oder der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit auf die Berechnung eines Integrals von der Gestalt $\int \psi_1^* H' \psi_2 dV$ zurückgeführt werden kann, wo H' eine von dem speziellen Charakter des Elementarprozesses unabhängige Funktion bedeutet.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Unentbehrlichkeit des Wahrscheinlichkeitsbegriffes für die Beschreibung der Elementarprozesse zuerst von EINSTEIN erkannt worden ist. In seiner berühmten Arbeit über die Wechselwirkung von Materie und Strahlung (1917) hat nämlich EINSTEIN zum erstenmal die Übergangswahrscheinlichkeiten im obigen Sinne eingeführt, und zwar für erzwungene und für spontane Elementarprozesse (Lichtabsorption und -emission). Es ist aber nur auf Grund der Wellenmechanik gelungen, diese Übergangswahrscheinlichkeiten tatsächlich zu berechnen. Diese Berechnung soll später angeführt werden (s. § 17, Kap. I, und besonders Kap. III). Wesentlich für uns ist jetzt nur die Tatsache, daß die Verknüpfung zwischen der wellentheoretischen und der korpuskulartheoretischen Betrachtung eines physikalischen Vorgangs nur mit Hilfe des Wahrscheinlichkeitsbegriffes konsequent formuliert werden kann. Will man — wie es BORN und manche andere Forscher tun — den Akzent auf die korpuskulare (diskontinuierliche) Betrachtung legen, d. h. den eigentlichen Inhalt des physikalischen Geschehens in der Bewegung und Wechselwirkung diskreter Korpuskeln sehen, so kann man die korrespondierenden Wellen als bloße „Wahrscheinlichkeitswellen“ betrachten, denen keine unmittelbare physikalische Realität zukommt. Man muß dabei die übliche deterministische oder „kausale“ Auffassung der mechanischen Prozesse durch eine „probabilistische“ oder nicht-kausale ersetzen.

Mir persönlich scheint die entgegengesetzte Behandlungsweise des wellen-korpuskularen Parallelismus befriedigender zu sein, bei welcher

man die Wellen als primär und die Korpuskeln als sekundär ansieht. Es ist sicher unberechtigt, die Lichtwellen, d. h. das elektromagnetische Feld, bloß als ein Wahrscheinlichkeitsfeld für die Lichtquanten zu betrachten. Man denke sich z. B. als den einfachsten Spezialfall des elektromagnetischen Feldes das elektrostatische Feld, wo die Einführung von zugeordneten Korpuskeln überhaupt unmöglich ist. Wegen der tiefliegenden Analogie zwischen Licht- und Materiestrahlen scheint es nötig, auch hier den DE BROGLIEschen Wellen eine unmittelbare physikalische Realität zuzuschreiben.

Wir können und müssen dabei das Kausalitätsprinzip für die Fortpflanzungsgesetze dieser Wellen beibehalten; denn sonst wäre eine genaue Bestimmung der Wellenfunktion ψ (oder des entsprechenden Systems von Funktionen, wie bei der elektromagnetischen Lichttheorie) prinzipiell unmöglich. Die Einführung des Wahrscheinlichkeitsbegriffes geschieht also nur bei der korpuskularen Deutung der Wellenvorgänge und würde dabei etwa dieselbe Bedeutung haben, wie die Einführung des Begriffes der „Willensfreiheit“ bei der psychologischen Deutung der physiologischen Gehirnsvorgänge (die als primär und vollkommen determiniert vorausgesetzt werden). Unabhängig davon, ob man die Materiewellen bloß als Wahrscheinlichkeitswellen ansieht oder ihnen eine physikalische Realität zuschreibt, muß man das physikalische Geschehen, vom korpuskularen Standpunkt betrachtet, als undeterminiert behandeln. Die frühere deterministische Mechanik wußte nur die Wahrscheinlichkeiten 1 und 0. Sie beschäftigte sich mit der Bestimmung derjenigen Ereignisse, deren Wahrscheinlichkeit gleich 1 ist, und zwar durch Integration von gewissen Bewegungsgleichungen mit Rücksicht auf bekannte exakte Anfangsbedingungen. Die neue Mechanik kennt keine exakte Anfangsbedingungen. Die klassische Alternative — entweder notwendig oder unmöglich — kennt sie überhaupt nicht. Für sie *alles* ist als *möglich* anzusehen. Ereignisse mit der Wahrscheinlichkeit 1 oder 0 gibt es für sie nicht; nur intermediäre Wahrscheinlichkeiten — größer als 0 und kleiner als 1 — kommen in Betracht. Dementsprechend beschäftigt sich die neue Mechanik nicht mit der Bestimmung gewisser einzelner Ereignisse, die eine angegebene Wahrscheinlichkeit haben sollen, sondern mit der Bestimmung der Wahrscheinlichkeiten aller denkbaren (d. h. möglichen) Ereignisse. In denjenigen Fällen, wo die Wahrscheinlichkeitsfunktion ein sehr scharfes Maximum erreicht, bildet das entsprechende Ereignis (sowie die davon nur wenig abweichenden Ereignisse) etwas — obwohl *nicht* vollkommen Notwendiges, aber jedenfalls — Höchstwahrscheinliches, das gewöhnlich beobachtet wird.

In denjenigen makroskopischen Vorgängen, die wir gewöhnlich beobachten und wo eine ungeheuer große Anzahl von gleichen Elementarsystemen beteiligt sind, äußert sich dieser „elementare Indeterminis-

mus“ praktisch gar nicht. Es herrscht hier das „Gesetz der großen Zahlen“, welches ebenso wie im Falle der menschlichen Gesellschaft, das „Zufällige“, d. h. das Individuelle und Unkontrollierbare, vollkommen verwischt und Wahrscheinlichkeitsaussagen zu statistischen Gesetzmäßigkeiten macht.

Aus dem scheinbar determinierten Charakter der makroskopischen (d. h. statistischen) Vorgänge glaubte man schließen zu dürfen, daß auch die entsprechenden Elementarprozesse streng determiniert sind. Dies war aber — worauf EXNER noch vor der Entstehung der Wellenmechanik (1919) hingewiesen hatte — ein vollkommen unbegründetes Vorurteil, wovon wir uns nun jetzt zu emanzipieren beginnen.

§ 12. Prinzipielle Unbeobachtbarkeit und HEISENBERGSche Ungenauigkeitsrelationen.

Die Lichtquanten sind ursprünglich eingeführt worden zur Erklärung gewisser diskontinuierlicher Wirkungen des Lichtes auf die Materie, die der Wellentheorie des Lichtes und der *korpuskularen Theorie der Materie* unverständlich erschienen. Die von *Einstein* gegebene Erklärung war aber nicht vollständig, da sie nur die „qualitative“ Seite dieser Wirkungen (im Sinne der Gleichungen $\varepsilon = h\nu$, $g = \frac{h}{\lambda}$) betraf. Zur Bestimmung beider Seiten — der „qualitativen“ und der „quantitativen“, d. h. der *Anzahl* der Elementarvorgänge oder der *Wahrscheinlichkeit* eines Elementarvorganges pro Zeiteinheit — mußte man nicht die Wellentheorie des Lichtes durch die Korpuskulartheorie ersetzen, sondern — merkwürdigerweise — das Umgekehrte hinsichtlich der Theorie über die Materie durchführen. Die räumlich und zeitlich diskontinuierlichen Effekte lassen sich dabei durch die wellen-korpuskularen Beziehungen $\varepsilon = h\nu$, $g = \frac{1}{\lambda}$ und den Wahrscheinlichkeitsbegriff (der die Stelle der „Quantitätsbeziehung“ $N \sim |\psi|^2$ einnimmt) vollständig beschreiben.

In einem wichtigen Punkte bleibt aber diese Beschreibung unvollständig: die Lage eines bestimmten Teilchens zu einer gegebenen Zeit oder der Ort und die Zeit eines bestimmten Elementarprozesses lassen sich so nicht exakt bestimmen. Nur die *Wahrscheinlichkeit* des Vorhandenseins des Teilchens im Volumelement ΔV oder die *Wahrscheinlichkeit* des Auftretens des Prozesses im Zeitelement Δt können theoretisch bestimmt werden.

Es erhebt sich nun die Frage, ob diese Unvollkommenheit der theoretischen Ergebnisse als ein Mangel der Theorie anzusehen ist oder ob sie im Wesen der Sache selbst liegt und aus prinzipiellen Gründen nicht beseitigt werden kann.

HEISENBERG hat (1927) diese Frage durch eine einfache Analyse der Bedingungen, bei welchen die verschiedenen Elementarprozesse

einer direkten experimentellen Beobachtung zugänglich werden, im Sinne der zweiten Möglichkeit entschieden. Dabei ist er von dem Grundsatz ausgegangen, daß eine Theorie nur diejenigen Verhältnisse wiedergeben darf, die man *prinzipiell*, d. h. mit den denkbar besten Hilfsmitteln — unerachtet der Frage nach deren praktischen Realisierbarkeit — beobachten kann.

Der Ort eines Teilchens wird gewöhnlich (im Raume oder auf einer Ebene) durch Beobachtung der von ihm reflektierten, gestreuten oder ausgesandten Lichtstrahlen bestimmt. Eine punktförmige Lichtquelle, mit dem bloßen Auge oder durch ein Mikroskop beobachtet, erscheint dabei als kleiner *Diffractionskreis*, dessen Radius ungefähr gleich der Wellenlänge λ des Lichtes ist. Die Lage des Teilchens wird folglich nur mit einer beschränkten Genauigkeit — bis zur Größenordnung von λ — festgelegt.

Nun kann man aber *prinzipiell* λ beliebig klein wählen, indem man das Teilchen nicht in gewöhnlichem Licht, sondern mit Gammastrahlen beobachtet (die praktische Unmöglichkeit, ein γ -Strahl-Mikroskop zu konstruieren, spielt hier keine Rolle). Das Teilchen mag z. B. ein Elektron sein. Versucht man, den Ort, wo ein bestimmtes Elektron sich befindet, durch Beobachtung der von ihm gestreuten kurzwelligen Lichtstrahlen zu bestimmen, so erhält man einen elementaren *Compton-effekt*, bei welchem sich die Bewegungsgröße des Elektrons während oder besser *infolge* der Beobachtung um einen Betrag von der Größenordnung $\frac{h}{\lambda}$ ändert.

Wollte man also gleichzeitig den Ort *und* die Bewegungsgröße (oder die Geschwindigkeit) des Elektrons mittels irgendwelcher von ihm gestreuter Lichtstrahlen bestimmen, so würde man *niemals exakte Ergebnisse* erhalten: eine Verkleinerung der Wellenlänge hätte eine Verbesserung der Ortsbestimmung, aber gleichzeitig eine Verschlechterung der Geschwindigkeitsbestimmung zur Folge. Das Produkt der „Ungenauigkeiten“ beider Messungen — der Lage und der Bewegungsgröße — ist von der Wellenlänge unabhängig und von der Größenordnung h .

Dieselben Ergebnisse erhält man, wenn man ein Atom nicht in gestreutem, sondern in dem von ihm selbst ausgesandten Licht beobachtet. Wenn das Licht in der Gestalt eines Quants $h\nu$ emittiert wird, muß das Atom einen Rückstoß vom Betrage $\frac{h}{\lambda}$ erleiden. Je genauer der Ort des Atoms bestimmt werden kann, desto ungenauer ergibt sich seine Bewegungsgröße im Moment der Beobachtung; denn die letztere entspricht in Wirklichkeit einem diskontinuierlichen Übergang zwischen dem Anfangs- und Endzustand.

Die angeführte Überlegung beruht auf der dualistischen (wellenkorpuskularen) Natur des Lichtes. Ähnlich kann man auf Grund der

dualistischen Natur der Materiestrahlen den reziproken Satz beweisen, daß eine Zunahme der Genauigkeit in der experimentellen Bestimmung der Bewegungsgröße eines Teilchens¹ mit einer Abnahme der Genauigkeit seiner Ortsbestimmung verknüpft ist. Dabei ergibt sich das Produkt der beiden „Ungenauigkeiten“ ebenfalls von der Größenordnung h .

Man kann ferner leicht zeigen, daß diese *Ungenauigkeitsrelation* für jede Komponente der Bewegungsgröße und die entsprechende Koordinate *einzel*n besteht, so daß

$$\Delta g_x \cdot \Delta x \cong h, \quad \Delta g_y \cdot \Delta y \cong h, \quad \Delta g_z \cdot \Delta z \cong h \quad (25)$$

ist.

Setzt man hier $g = mv$, so wird, unter der Voraussetzung, daß $m = \text{const}$ (d. h. $v \ll c$) ist:

$$\Delta v_x \cdot \Delta x \cong \frac{h}{m}, \quad \Delta v_y \cdot \Delta y \cong \frac{h}{m}, \quad \Delta v_z \cdot \Delta z \cong \frac{h}{m}. \quad (25a)$$

Diese Formeln erklären sehr anschaulich die Tatsache, daß die Abweichungen von der klassischen oder „makroskopischen“ Korpuskularmechanik nur für die elementaren Materieteilchen — also im Gebiete der Mikromechanik — wesentlich werden. Setzt man nämlich $m = 1 \text{ g}$ und $\Delta x \cong 10^{-5} \text{ cm}$, so wird nach (25a) $\Delta v_x \cong 6 \cdot 10^{-22} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$. Die mit der Bewegung der makroskopischen Teilchen verknüpfte *kinematische Ungenauigkeit* kann also vollkommen unbeachtet bleiben. Ganz andere Verhältnisse finden wir dagegen bei Protonen und Elektronen. Für die letzteren gilt speziell wegen $m = 9 \cdot 10^{-28}$: $\Delta v_x \cdot \Delta x \cong 1$ usw. Dies gibt bei $\Delta x \cong 10^{-13}$ („Radius des Elektrons“ in der elektromagnetischen Theorie der Masse) $\Delta v_x \cong 10^{13} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$.

Bei dem Versuche, die Bewegung eines elementaren Materieteilchens experimentell zu verfolgen, stößt man also auf die folgende, in der makroskopischen Mechanik unbekannte Schwierigkeit:

Die Bewegung wird durch die Beobachtung gestört, und zwar so, daß jeder Beobachtungsakt entweder die Lage oder die Geschwindigkeit des Teilchens gemäß der Relationen (25) ändert. Es ist dabei unter Δx (oder Δv_x) usw. die Meßgenauigkeit der betreffenden Größe zu verstehen und unter Δv_x (oder Δx) die durch die Messung bedingte Änderung der damit kinematisch konjugierten Größe. Eine Bestimmung einer vom Beobachter ungestörten Bewegung erweist sich — im Gegensatz zu den gewöhnlichen Vorstellungen — als prinzipiell unmöglich. Die Größe h oder $\frac{h}{m}$ erhält dabei die Bedeutung des kinematischen Unbestimmtheitsmaßes.

¹ Durch Interferenzversuche mittels der entsprechenden Materiestrahlen.

Will man nun eine theoretische Mikromechanik schaffen, welche nur dasjenige beschreibt und vorhersagt, was prinzipiell beobachtbar ist, so muß man auf eine streng deterministische Beschreibung der Bewegung eines Teilchens, als einer stetigen Änderung seiner Lage, verzichten; denn eine solche Beschreibung setzt eine *genaue* Kenntnis der Geschwindigkeit für jede Lage voraus. Nach den HEISENBERG-schen Ungenauigkeitsrelationen ist nur eine „probabilistische“ Beschreibung der Bewegung möglich, welche nur die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein des Teilchens an einem bestimmten Ort und zu einer bestimmten Zeit angibt.

Nach BORN ist diese Wahrscheinlichkeit durch die DE BROGLIE-SCHRÖDINGERSche Wellenfunktion ψ bestimmt. Die wahrscheinlichkeitstheoretische Mikromechanik läßt sich also als Mechanik dieser Wellen oder *Wellenmechanik* formulieren.

Die Gleichungen (25) ergeben sich in der Tat (wie von BOHR hingewiesen wurde) als unmittelbare Folge der wellentheoretischen Beziehungen

$$\Delta k_x \cdot \Delta x \leq 1, \quad \Delta k_y \cdot \Delta y \leq 1, \quad \Delta k_z \cdot \Delta z \leq 1 \quad (26)$$

mit Rücksicht auf die Beziehung $g = h k$.

Die Beziehungen (26) lassen sich folgendermaßen ableiten:

Wir haben in § 7 gesehen, daß eine Wellengruppe, die man durch Superposition von harmonischen Wellensystemen mit derselben Fortpflanzungsrichtung und konstanten Amplituden, aber mit verschiedenen, in den Intervallen $\Delta \nu$, Δk stetig veränderlichen Frequenzen und Wellenzahlen erhält, sich wie ein harmonischer Wellenzug mit einer mittleren Frequenz ν_0 und Wellenzahl k_0 und mit einer veränderlichen, durch den Ausdruck

$$A = \frac{\sin \pi \Delta \nu \left[\left(\frac{d k}{d \nu} \right)_0 \cdot x - t \right]}{\Delta \nu \left[\left(\frac{d k}{d \nu} \right)_0 \cdot x - t \right]} = \frac{\sin \pi (\Delta k \cdot x - \Delta \nu \cdot t)}{\Delta k \cdot x - \Delta \nu \cdot t}$$

bestimmten Amplitude fortpflanzt [vgl. Formel (22)].

Bei einem festgehaltenen Wert von t , z. B. $t = 0$, stellt A^2 eine Funktion von x dar, die bei $x = 0$ ihr Hauptmaximum erreicht. Außerhalb der beiden ersten Nullstellen hat A^2 eine Reihe sekundärer Maxima, die man aber praktisch im Vergleich zu dem Hauptmaximum vernachlässigen darf. Die effektive *Länge* Δx des resultierenden Wellenzuges, d. h. die Dichte derjenigen Schicht, wo A^2 einen von Null beträchtlich verschiedenen Wert hat, ist also durch die Beziehung $\Delta x \cdot \Delta k \leq 1$ gegeben. Das ist aber nichts anderes als die erste der Relationen (26). Ihre korpuskulartheoretische Bedeutung ergibt sich, wenn man A^2 als das Wahrscheinlichkeitsmaß für das Vorhandensein des korrespondierenden Teilchens am betreffenden Ort und $h k$ als seine Bewegungsgröße deutet.

Um gleichzeitig die beiden anderen Beziehungen zu erhalten, muß man die Wellengruppe durch ein *Wellenpaket* ersetzen, welches durch Superposition von harmonischen Wellensystemen mit etwas verschiedenen, stetig veränderlichen Fortpflanzungsrichtungen gebildet werden kann. Ein solches Paket ist dabei nicht mit dem entsprechenden Teilchen zu identifizieren — wie dies in § 10 versucht worden ist —, sondern es muß bloß als „Wahrscheinlichkeitspaket“ behandelt werden.

Betrachtet man den obigen Ausdruck A (oder den entsprechenden Ausdruck für die effektive Amplitude eines Wellenpakets) als Funktion der *Zeit* bei festgehaltenem Wert von x (und den beiden anderen Koordinaten), so erhält man noch eine Beziehung

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \cong 1, \quad (26a)$$

welche die „Dauer“ der Gruppe (oder des Pakets) mit seiner in Frequenzeinheiten gemessenen Spektralbreite $\Delta \nu$ verknüpft. Führt man hier statt der Frequenz ν die Energie des korrespondierenden Teilchens $\varepsilon = h\nu$ ein, so ergibt sich die vierte HEISENBERG'sche Ungenauigkeitsrelation

$$\Delta \varepsilon \cdot \Delta t \cong h. \quad (26b)$$

Nach dem vorher Gesagten braucht der physikalische Sinn dieser Relation nicht näher erörtert zu werden.

Bei der Ableitung der Beziehungen (26) und (26a) sind wir von der gegebenen Spektralbreite Δk oder $\Delta \nu$ ausgegangen und haben die effektive Raum- bzw. Zeitbreite der Wellengruppe (oder des Wellenpakets) abgeschätzt. Die vollkommene Symmetrie dieser Relationen in bezug auf die zugehörigen Größenpaare weist darauf hin, daß sie auch in der umgekehrten Richtung abgeleitet werden können, indem man eine Wellengruppe (oder ein Wellenpaket) mit gegebener räumlicher und zeitlicher Breite zugrunde legt und die zugehörigen Spektralbreiten in Wellenzahlen und Frequenzen abschätzt.

In der Tat, betrachtet man einen sich in Richtung der x -Achse fortpflanzenden Wellenzug, so kann man ihn nur dann als ein harmonisches Wellensystem behandeln, wenn seine Amplitude im ganzen Raum denselben Wert hat. Ist dagegen diese Amplitude nur in einer Schicht mit der endlichen Dicke Δx von Null verschieden, so hat man, streng genommen, keinen harmonischen Wellenzug vor sich, wie groß Δx auch sein mag. Nach dem FOURIERSchen Integralsatz kann man aber einen solchen endlichen Wellenzug als Superposition von unendlichen, also streng harmonischen Wellenzügen mit allen möglichen Wellenzahlen von $k = 0$ bis $k = \infty$ darstellen.

Es gilt nämlich für jede beschränkte, stückweise stetige Funktion $f(x)$ die Darstellung:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} A_k e^{2\pi i k x} dk,$$

wo der Amplitudenkoeffizient A_k als Funktion von k durch die Formel

$$A_k = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-2\pi i k x} dx$$

gegeben ist.

Wendet man diese Formel auf eine Funktion $f(x)$ an, die gleich $e^{2\pi i k_0 x}$ für $|x| < \frac{\Delta x}{2}$ und gleich Null für $|x| > \frac{\Delta x}{2}$ ist, so erhält man

$$A_k = \int_{-\frac{1}{2}\Delta x}^{+\frac{1}{2}\Delta x} e^{2\pi i (k_0 - k)x} dx = \frac{\sin \pi (k - k_0) \frac{\Delta x}{2}}{\pi (k - k_0)}$$

Dieser Ausdruck erreicht sein Hauptmaximum (Δx) bei $k = k_0$; bei $(k - k_0) \cdot \Delta x = \pm 1$ wird er gleich Null und kann außerhalb des Intervalls $|k - k_0| = \frac{1}{\Delta x}$ vernachlässigt werden. Die effektive Spektralbreite Δk des betrachteten endlichen Wellenzuges ist folglich mit seiner Länge Δx durch dieselbe Relation $\Delta k \cdot \Delta x \cong 1$ verknüpft, die wir schon oben aufgestellt haben. Die beiden Ableitungen folgen auseinander durch eine Vertauschung der Größen x und k . Vom korpuskularen Standpunkt aus entspricht dieser Vertauschung die Vertauschung von Lage und Geschwindigkeit als der mit der gegebenen Genauigkeit zu messenden Größen.

Es sei zum Schluß noch auf folgendes hingewiesen. Wenn man die Bewegung eines Teilchens in einem gegebenen Kraftfeld nach der klassischen Mechanik verfolgen will, so genügt es, ihre ursprüngliche Lage und Geschwindigkeit anzugeben. Dabei kann man die Bahn des Teilchens berechnen oder auch graphisch konstruieren, indem man von seiner jeweiligen Lage eine unendlich kleine Strecke zieht, die ihrer Geschwindigkeit parallel und proportional ist.

In der neuen Mechanik ist ein solches Verfahren schon aus dem Grunde prinzipiell unmöglich, daß man die ursprüngliche Lage des Teilchens nicht exakt definieren kann. Man kann lediglich ein kleines (doch endliches!) Raumgebiet angeben, wo es sich ursprünglich befindet, d. h. ein Wahrscheinlichkeitspaket der entsprechenden Dimensionen konstruieren. Dabei aber darf man auch die Geschwindigkeit nur ungenau definieren, und zwar mit einer Ungenauigkeit, die der Ungenauigkeit der Ortsbestimmung umgekehrt proportional ist. — Dies ist auf der Abb. 3 durch den Kreis 0 angedeutet, dessen Radius gleichzeitig die beiden Ungenauigkeiten mißt. Die mittlere Geschwindigkeit sei gleich der Strecke vom Mittelpunkt dieses Kreises zum Mittelpunkt des

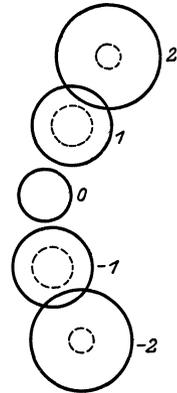


Abb. 3.

Kreises I . Dann muß sich das betrachtete Teilchen nach einer Zeiteinheit irgendwo innerhalb dieses Kreises I (von doppelt so großem Radius wie O) befinden. — Will man die Bewegung des Teilchens weiter verfolgen, so muß man zunächst die dem Kreise I zugeordnete Ungenauigkeit der Geschwindigkeit bestimmen. Wegen der größeren Abmessungen von I gegenüber O muß in diesem Fall gemäß der Beziehung (25) der punktierte Geschwindigkeitskreis (oder genauer die „Geschwindigkeitskugel“) kleiner ausfallen. Dieses Konstruktionsverfahren kann man weiter fortsetzen — nach vorn, sowie nach hinten — und als ein Zerfließen des Wellenpakets ansehen, das das Verhalten des Teilchens charakterisiert. Besonders muß man hervorheben, daß dieses Zerfließen ein vollkommen *reversibler* Vorgang ist, d. h. sich ebensogut beim Fortschreiten in die Zukunft wie in die Vergangenheit ergibt (vgl. unten § 16).

§ 13. BOHRsche Quantentheorie der Atome und stehende Kathodenwellen.

Wir haben bisher die von BOHR 1913 begründete Quantentheorie der Atome ganz außer acht gelassen. Aber gerade auf diesem Gebiet hat die Wellentheorie der Materie ihre ersten Erfolge errungen. Es ist nämlich DE BROGLIE und insbesondere SCHRÖDINGER gelungen, die BOHRschen „stationären Zustände“ als *Eigenschwingungen* oder als *stehende Kathodenwellen* zu deuten.

Es sei daran erinnert, daß der Begriff der stationären Zustände der Atome sowie anderer mechanischen Systeme historisch im Zusammenhang mit der Quantentheorie des Lichtes entstanden ist. Aus der Tatsache, daß die Atome die Energie nur in bestimmten Quanten von endlicher Größe durch Ausstrahlung verlieren oder durch Strahlungsabsorption gewinnen, hat BOHR den Schluß gezogen, daß die Vorgänge der Lichtemission und -absorption diskrete Elementarakte sind, die das Atom aus einem strahlungslosen Zustand in einen anderen, ebenfalls strahlungslosen Zustand überführen. Diese strahlungslosen, stationären oder „gequantelten“ Bewegungszustände sind durch bestimmte diskrete Werte der Energie W_1, W_2, W_3, \dots charakterisiert. Beim Übergang vom n -ten zum m -ten Zustand wird die Energiedifferenz $W_n - W_m$ als monochromatisches Licht mit der Frequenz.

$$\nu = \frac{W_n - W_m}{h}$$

aus- oder zugestrahlt. BOHR ließ dabei die Frage nach der Struktur des Lichtes offen. EINSTEIN hat dann später (1917) gezeigt, daß der BOHRsche Mechanismus der Lichtemission und -absorption der üblichen Wellentheorie des Lichtes widerspricht und in vollkommener Harmonie mit der korpuskularen Lichtquantentheorie steht. Aus der Betrachtung

des Wärmegleichgewichtes zwischen Atomen und Strahlung konnte EINSTEIN nämlich beweisen, daß bei jedem Emissions- oder Absorptionsakt das Atom neben der Energieänderung $W_n - W_m = h\nu$ einen „Stoß“, d. h. eine Änderung der Bewegungsgröße vom Betrage $\frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$ erfährt.

BOHR hat ferner die einfachste „Quantenbedingung“ aufgestellt, die im Falle des Wasserstoffatoms die „gequantelten“ Zustände bestimmt. Faßt man nämlich nur die kreisförmigen Bahnen des Elektrons um den (als ruhend betrachteten) Kern ins Auge, so lautet die ursprüngliche BOHRsche Quantenbedingung

$$r m v = n \frac{h}{2\pi}, \quad (27)$$

wo r den Bahnradius, mv die Bewegungsgröße des Elektrons und n eine positive ganze Zahl bedeutet.

Diese Quantenbedingung ist später von SOMMERFELD verallgemeinert und auf die Gestalt

$$\oint p_1 dq_1 = n_1 h, \quad \oint p_2 dq_2 = n_2 h, \quad \dots, \quad \oint p_f dq_f = n_f h \quad (27a)$$

gebracht worden. q_1, q_2, \dots bedeuten hier die sogenannten „separierbaren“ Koordinaten des betrachteten mechanischen Systems, d. h. diejenigen verallgemeinerten Koordinaten, bei welchen jeder der zugehörigen „Impulse“ p_1, p_2, \dots als Funktion der betreffenden Koordinate allein ausgedrückt werden kann. Die Impulse definiert man bekanntlich im allgemeinen durch die Formeln $p_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k}$, wo T die kinetische Energie des Systems als Funktion der Geschwindigkeiten $\dot{q}_k = \frac{dq_k}{dt}$ und der Koordinaten q_k bedeutet. Bei Existenz von „Separationskoordinaten“ lassen sich die Quantenbedingungen (27a) nur dann formulieren, wenn die Funktionen $p_n(q_n)$ periodisch sind oder wenn sie nur in gewissen Grenzen liegende Werte der Argumente zulassen. Die Intergrationen in (27a) sind für diese Perioden oder für das Hin- und Herschwanke des Arguments in den betreffenden Grenzen auszuführen.

Die BOHR-SOMMERFELDSchen Quantenbedingungen ließen vom Standpunkte der gewöhnlichen korpuskularen Vorstellungen über das Wesen der Materie keine vernünftige Deutung zu. Vor dem Erscheinen der DE BROGLIESchen Theorie waren sie halbempirisch gefundene und nur durch ihre Übereinstimmung mit den Erfahrungstatsachen gestützte Regeln. EHRENFEST konnte sie später auf Grund des „Prinzips der adiabatischen Invarianz“ und BOHR auf Grund des „Korrespondenzprinzips“ gewissermaßen prinzipiell rechtfertigen. Die Verschärfung des Korrespondenzprinzips erlaubte HEISENBERG 1925, die exakte mathematische Theorie der mikromechanischen Vorgänge

aufzustellen, die sich bald darauf mit der fast gleichzeitig und unabhängig davon entstandenen DE BROGLIE-SCHRÖDINGERSCHEN Wellenmechanik als formal äquivalent erwies (s. Kap. III). Aber der von HEISENBERG verfolgte Weg ist ein *Umweg*. Auf den geraden Weg zum Verständnis der Quantengesetze der Atommechanik hat DE BROGLIE durch seinen noch sehr unklaren Begriff der Phasenwellen hingewiesen.

Führt man in die BOHRsche Quantenbedingung (27) die der Bewegungsgröße $g = mv$ entsprechende DE BROGLIEsche Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{mv}$ ein, so nimmt diese Bedingung die folgende sehr einfache und anschauliche Gestalt an: *in den gequantelten Bewegungszuständen des Wasserstoffatoms ist die Länge der kreisförmigen Elektronenbahnen ($2\pi r$) gleich einem ganzen Vielfachen der zugehörigen Wellenlänge.*

Diese Deutung läßt sich leicht auf geschlossene Bahnen allgemeinerer Gestalt, z. B. auf die Ellipsenbahnen, erweitern. Addiert man die Gleichungen $\oint p_1 dq_1 = n_1 h$ und $\oint p_2 dq_2 = n_2 h$, die einer periodischen Keplerbewegung des Elektrons um einen positiven Kern entsprechen, so wird mit Rücksicht auf die Relation $p_1 \dot{q}_1 + p_2 \dot{q}_2 = 2T$ (T = kinetische Energie):

$$\oint (p_1 dq_1 + p_2 dq_2) = \oint 2T dt = \oint mv^2 dt = \oint mv ds,$$

wo $ds = v dt$ das Bogenelement der Bahn bedeutet. Ersetzt man hier mv durch $\frac{h}{\lambda}$, so wird:

$$\oint \frac{ds}{\lambda} = n \quad (= n_1 + n_2). \quad (27b)$$

In diesem Integral ist die Wellenlänge λ als eine veränderliche Größe anzusehen, die von der Lage des Elektrons auf seiner Bahn abhängt.

Die von DE BROGLIE gegebene Deutung der Quantenbedingungen war ursprünglich das erste, sozusagen empirische Argument für seine Vorstellung der Phasenwellen. Die prinzipielle Möglichkeit, diese Vorstellung durch Übertragung der EINSTEINSCHEN Lichtquantenrelationen $\varepsilon = h\nu$ und $g = \frac{h}{\lambda}$ auf Korpuskeln mit nichtverschwindender Ruhmasse durchzuführen, erschien damals als sehr fragwürdig, insbesondere bei derjenigen „naiven“ Auffassung der Verknüpfung zwischen Wellen und Korpuskeln, die von DE BROGLIE vorgeschlagen war. Diese Auffassung hatte eine sehr empfindliche Unklarheit in der erwähnten Deutung zur Folge. Für kreisförmige Elektronenbahnen definierte DE BROGLIE seine Wellenlänge nach der Formel $2\pi r = n\lambda$ nur für solche Raumpunkte, welche auf diesen Bahnen liegen. Die Frage nach der Länge und nach dem allgemeinen Charakter des Wellenvorgangs *außerhalb* der von dem Elektron beschriebenen gequantelten Bahn

blieb bei DE BROGLIE offen; selbst die Existenz eines solchen Vorgangs im umgebenden Raum wurde kaum in Betracht gezogen.

Zwei Jahre später erhielten die Grundgedanken der DE BROGLIEschen Theorie eine weitgehende Entwicklung und Vertiefung in den Arbeiten von E. SCHRÖDINGER. Dieser ließ sich zunächst durch die falsche Vorstellung der Wellenpakete leiten. Diese Vorstellung erwies sich aber als methodisch sehr fruchtbar, denn sie gab SCHRÖDINGER den Anstoß, die Gesetze der Fortpflanzung der DE BROGLIEschen Wellen *als solchen*, unabhängig von den damit verknüpften Teilchen, zu untersuchen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war die Entdeckung der „Wellengleichung“, welche die verschiedenen in einem gegebenen äußeren Kraftfeld zulässigen Schwingungsvorgänge bestimmt.

Bevor wir diese Gleichung aufstellen, wollen wir die Grundgedanken der SCHRÖDINGERSchen Theorie der BOHRschen Quantenzustände erläutern. Bei Lichtwellen wie auch bei jedem anderen Wellenvorgang in einem kontinuierlichen Medium unterscheidet man zwei Arten von Wellen — nämlich *laufende* und *stehende* Wellen. Ein stehendes Wellensystem läßt sich immer durch Superposition zweier laufender Wellenzüge von demselben Typus mit entgegengesetzten Fortpflanzungsrichtungen erhalten. Die freien elastischen Schwingungen oder „Eigenschwingungen“ einer Seite, einer Membran oder Platte, allgemein jedes elastischen Körpers von *endlichen* Abmessungen entstehen durch Reflexion der einfallenden Wellen an den betreffenden Endpunkten, Rändern oder Flächen, die als *Schwingungsknoten* dienen. Ähnliche Knotenpunkte, -linien oder -flächen können sich auch innerhalb des Körpers bilden. Die verschiedenen Schwingungstypen lassen sich dabei durch die Angabe der *Knotenzahlen*, d. h. der Anzahl der Knoten derselben Art, vollständig charakterisieren.

Ähnliche Verhältnisse findet man bei stehenden Lichtwellen, die in einem Hohlraum mit vollkommen reflektierenden Wänden eingeschlossen sind. Bei einem würfelförmigen Hohlraum sind die Knotenflächen äquidistante Ebenen, die die Würfelkanten a_1, a_2, a_3 in gleichen Strecken $\frac{a_1}{n_1}, \frac{a_2}{n_2}, \frac{a_3}{n_3}$ teilen ($n_1, n_2, n_3 =$ ganze Zahlen). Die verschiedenen Schwingungstypen oder Eigenschwingungen eines solchen Hohlraums können also durch die Zahlentripel (n_1, n_2, n_3) charakterisiert werden.

Der Abstand zwischen zwei Knotenebenen einer bestimmten Art ist bekanntlich gleich dem halben Wert der entsprechenden Wellenlänge λ . Bezeichnet man die Winkel der beiden in Betracht kommenden Fortpflanzungsrichtungen mit den Würfelkanten als $\pm \alpha_1, \pm \alpha_2, \pm \alpha_3$, so hat man offenbar

$$\frac{1}{2} \lambda = \frac{a_1}{n_1} \cos \alpha_1 = \frac{a_2}{n_2} \cos \alpha_2 = \frac{a_3}{n_3} \cos \alpha_3$$

und folglich

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\lambda} \cos \alpha_1 \equiv k_1 = \frac{n_1}{2a_1}, \quad \frac{1}{\lambda} \cos \alpha_3 \equiv k_2 = \frac{n_2}{2a_2}, \\ \frac{1}{\lambda} \cos \alpha_3 \equiv k_3 = \frac{n_3}{2a_3}, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

wo k_1, k_2, k_3 die Komponenten des die Wellenlänge und zugleich die Fortpflanzungsrichtung charakterisierenden Vektors \mathfrak{k} bedeuten.

Führt man nun statt \mathfrak{k} den korrespondierenden korpuskularen Vektor, d. h. die *Bewegungsgröße* eines Lichtquants $g = h\mathfrak{k}$ ein und bezeichnet seine Komponenten mit g_1, g_2, g_3 , so wird nach (28)

$$g_1 \cdot 2a_1 = n_1 h, \quad g_2 \cdot 2a_2 = n_2 h, \quad g_3 \cdot 2a_3 = n_3 h. \quad (28a)$$

Diese Gleichungen sind aber, wie man leicht einsieht, gerade die BOHR-SOMMERFELDschen Quantenbedingungen (27a) für den betrachteten Fall, d. h. für den Fall eines „gequantelten Bewegungszustands“ des im betrachteten würfelförmigen Gefäß eingeschlossenen Lichtquanten oder einer beliebigen Anzahl solcher „Quanten“.

Stellt man sich nun statt der Lichtquanten irgendwelche materielle Teilchen — z. B. Elektronen — vor, so kann man umgekehrt die für diese Teilchen — oder für das aus ihnen gebildete ideale Gas — bestehenden „Quantenbedingungen“ (28a) als korpuskulartheoretische Äquivalente der Beziehungen (28) für die korrespondierenden Kathodenwellen (oder im allgemeinen DE BROGLIESchen Wellen) deuten. Die BOHR-SOMMERFELDschen Quantenzahlen erscheinen dabei als die Knotenzahlentripel der betreffenden DE BROGLIESchen „Hohlraumeigenschwingungen“.

Ähnliche „Hohlraumeigenschwingungen“ können nach SCHRÖDINGER unter gewissen Bedingungen auch im unendlichen Raum stattfinden. Die von den Gefäßwänden dargestellte Begrenzung darf nicht als geometrische Fläche, sondern muß als dynamische Oberflächenschicht aufgefaßt werden. Man kann sich nämlich vorstellen, daß beim Durchgang durch diese Schicht die potentielle Energie eines Teilchens auf einen bestimmten, genügend großen (streng genommen unendlichen) Betrag wächst. Denkt man sich nun die Schichtdicke allmählich vergrößert, bis man ein im ganzen Raume verteiltes Kraftfeld — wie z. B. das COULOMBSche Kraftfeld um einen positiven Kern — erhält, so dürfen die betrachteten Eigenschwingungen *nicht aufhören*, sondern müssen bloß ihren Charakter allmählich ändern.

Die ursprüngliche Randfläche verschiebt sich dabei ins Unendliche, während die anderen Knotenflächen ihre Gestalt stetig ändern; die *Anzahl* der Knotenflächen für jede Eigenschwingung bleibt dabei offenbar konstant. Daraus sieht man, daß die *Anzahl* verschiedener Eigenschwingungen, wo sie überhaupt möglich sind, *immer*, d. h. für jedes nach außen bremsende Kraftfeld, *unendlich groß sein muß*.

§ 14. Die SCHRÖDINGERSche Wellengleichung und die Ergebnisse ihrer Anwendung auf das Wasserstoffatom.

Eine exakte Bestimmung der für ein gegebenes Kraftfeld charakteristischen SCHRÖDINGERSchen Eigenschwingungen läßt sich selbstverständlich nur auf Grund einer Gleichung durchführen, die die Fortpflanzung der DE BROGLIESchen Wellen in diesem Kraftfeld bestimmt. Um diese SCHRÖDINGERSche Wellengleichung aufzustellen, wollen wir annehmen, daß sie sich in der allgemeinen, für beliebige Wellenvorgänge charakteristischen Gestalt schreiben läßt

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{w^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0, \quad (29)$$

wo ψ die DE BROGLIESchen Schwingungsfunktion und w die Phasengeschwindigkeit der DE BROGLIESchen Wellen an der betreffenden Stelle (x, y, z) bedeutet.

Wir wollen uns zunächst auf solche Schwingungsvorgänge beschränken, die in der Zeit harmonisch sind, für die also die Abhängigkeit der Funktion ψ von der Zeit durch den Faktor $e^{-2\pi i \nu t}$ dargestellt werden kann¹. Es wird dabei $\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = -4\pi^2 \nu^2 \psi$, und folglich wegen $\frac{\nu}{w} = k = \frac{1}{\lambda}$,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0. \quad (29a)$$

Wir können hier die DE BROGLIESche Wellenlänge durch die Geschwindigkeit v ausdrücken, die ein Teilchen der betrachteten Art — z. B. ein Elektron — an der betreffenden Stelle haben würde, falls es sich mit der Gesamtenergie $\varepsilon = h\nu$ bewegte. Für nicht zu große Werte von v kann man die Relativitätskorrekturen vernachlässigen und ε in der Gestalt

$$\varepsilon = m_0 c^2 + \frac{1}{2} m_0 v^2 + U(x, y, z) = m_0 c^2 + W$$

darstellen, wo $W = \frac{1}{2} m_0 v^2 + U$ der üblichen nichtrelativistischen Definition der Energie (ohne „Ruhenergie“) entspricht. Man hat ferner, mit derselben Vernachlässigung, gemäß der DE BROGLIESchen Formel, $\frac{1}{\lambda} = \frac{m_0 v}{h}$. Es wird also²

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{2m_0(W - U)}{h^2}$$

¹ Man könnte statt dessen den reellen Faktor $\cos 2\pi \nu t$ einführen. Es ist aber zweckmäßiger, ψ als eine komplexe Größe von der Form $\psi(x, y, z, t) = \psi^0(x, y, z) e^{-2\pi i \nu t}$ mit einer komplexen Amplitudenfunktion ψ^0 zu behandeln; denn in dieser Form lassen sich sowohl laufende als auch stehende Wellen darstellen.

² In Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen über die Interferenz von Kathodenstrahlen, welche die theoretische Beziehung zwischen Wellenlänge und potentieller Energie (Spannungsdifferenz) direkt bestätigen.

und folglich nach (29 a)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (W - U) \psi = 0. \quad (30)$$

Das ist die oben erwähnte, von SCHRÖDINGER aufgestellte Differentialgleichung der DE BROGLIESchen Wellen. Das die Fortpflanzung dieser Wellen bestimmende Kraftfeld wird durch die Potentialfunktion $U(x, y, z)$, d. h. durch die potentielle Energie eines in diesem Kraftfeld befindlichen Teilchens der betrachteten Art charakterisiert. Die Schwingungsfrequenz bei gegebenem Wert der Energie W ist durch die Formel

$$\nu = \frac{m_0 c^2 + W}{h}$$

bestimmt.

Will man die Relativität (d. h. die Veränderlichkeit der Masse) berücksichtigen, so muß man $\frac{1}{\lambda} = \frac{g}{h}$ setzen und die Bewegungsgröße g durch die Eigenenergie $mc^2 = \varepsilon - U$ gemäß der Formel

$$g^2 = -m_0^2 c^2 + \frac{(\varepsilon - U)^2}{c^2}$$

ausdrücken. Man erhält dabei statt (30) die Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi^2}{h^2} [(\varepsilon - U)^2 - m_0^2 c^4] \psi = 0. \quad (30a)$$

Bei der Voraussetzung, daß die „kinetische Energie“ des Teilchens $W - U$ klein im Vergleich zur Ruhenergie $m_0 c^2$ ist, hat man in erster Näherung

$$\frac{1}{c^2} (\varepsilon - U)^2 - m_0^2 c^2 = \frac{1}{c^2} (m_0 c^2 + W - U)^2 - m_0^2 c^2 \approx 2 m_0 (W - U).$$

Die Gleichung (30a) reduziert sich dabei auf (30).

SCHRÖDINGER hat die Gleichung (30) zunächst auf das Wasserstoffatom angewandt. Dazu muß man für U den üblichen COULOMBSchen Wert $U = -\frac{e^2}{r}$ einsetzen, wo $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ den Abstand von dem als unbewegt gedachten punktförmigen positiven Kern bedeutet. Die vollständige Lösung dieses Problems werden wir in Kap. IV, §§ 1 und 2 betrachten. Hier wollen wir nur die Hauptergebnisse erwähnen und sie an einem einfachen Beispiel veranschaulichen.

Es ergibt sich nämlich, daß man zwei Fälle unterscheiden muß, je nachdem $W > 0$ oder $W < 0$ ist. Im ersten Fall, der einem *ionisierten* Atom entspricht, erhält man für jeden Wert von W eine im ganzen Raum *reguläre* Lösung der Gleichung (30), d. h. eine eindeutige, endliche und stetige Schwingungsfunktion $\psi = \psi^0(x, y, z) e^{-2\pi i \nu t}$, die offenbar der Hyperbelbewegung eines Elektrons entsprechen muß. Im zweiten Fall dagegen ergeben sich reguläre Lösungen der Wellen-

gleichung nur für ganz bestimmte Werte von W , die mit den „gequantelten“ Energiewerten der BOHRschen Theorie

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^2 n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (31)$$

genau übereinstimmen.

Die zugehörigen „Eigenfunktionen“ $\psi_n = \psi_n^0(x, y, z) e^{-\frac{2\pi i}{h}(m_0 e^2 + W_n)t}$ entsprechen den gequantelten BOHR-SOMMERFELDschen Ellipsenbahnen. Vom wellentheoretischen Standpunkt aus bestimmen sie die verschiedenen möglichen Eigenschwingungen. Die BOHRsche „Hauptquantenzahl“ n bedeutet dabei die Gesamtzahl der Knotenflächen. Diese sind zum Teil Kugelflächen (deren eine im Unendlichen liegt), zum Teil Kegelflächen mit einer bestimmten Achse oder durch diese Achse gehenden äquidistanten Meridionalebene. Die Schwingungsfrequenz ν (d. h. die Energie) ist aber für die verschiedenen Eigenschwingungen mit derselben gesamten Knotenzahl gleich („Entartung“).

Bei genügender Entfernung vom positiven Kern, d. h. vom Mittelpunkt des Kraftfeldes, fallen alle Eigenfunktionen exponentiell ab; es gilt nämlich für große r die asymptotische Formel

$$\psi_n^0 = c e^{-\frac{r}{na}}, \quad (31a)$$

wo c nur von der Richtung des Radiusvektors \mathbf{r} abhängt und

$$a = \frac{e^2}{2|W_1|} = \frac{h^2}{4\pi^2 m_0 e^2} \quad (31b)$$

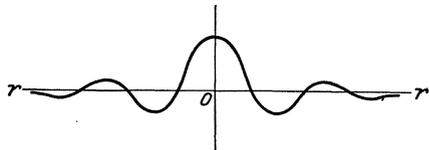


Abb. 4.

den Radius der BOHRschen einquantigen Bahn bedeutet (der Radius der n -quantigen Bahn der BOHRschen Theorie ist n^2 -mal größer).

Die Abhängigkeit der Amplitudenfunktion ψ_n^0 von der Entfernung r ist für den Fall $n = 4$ auf der angeführten Figur (Abb. 4) dargestellt.

Bei dieser Ableitung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung haben wir die Geschwindigkeit v und die damit verknüpfte Wellenlänge λ als reelle Größen betrachtet. Dementsprechend sollte die Größe $\frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2}(W - U)$, d. h. die Differenz $W - U$ positiv sein. Diese für die gewöhnliche Korpuskularmechanik ganz selbstverständliche Beschränkung verliert in der Wellenmechanik jeden Sinn. Die Funktionen ψ_n bleiben in der Tat auch für solche Raumpunkte von Null verschieden, wo die „kinetische Energie“, definiert als die Differenz $W - U(x, y, z)$, negative Werte annimmt, was nach der Formel $\frac{1}{2} m_0 v^2 = W - U$ imaginären Werten der Geschwindigkeit und der Wellenlänge entspricht.

Darf man also das Amplitudenquadrat von ψ_n als das Wahrscheinlichkeitsmaß für das Vorhandensein des Teilchens an der betreffenden Stelle deuten und zugleich $W - U$ als seine kinetische Energie be-

trachten, so muß man neben den reellen auch *imaginäre Bewegungsgeschwindigkeiten zulassen*.

Solche imaginäre Bewegungsgeschwindigkeiten haben selbstverständlich vom korpuskularen Standpunkt aus gar keinen Sinn¹.

Die ihnen entsprechenden imaginären Wellenlängen sind dagegen etwas ganz Natürliches, was man bei allen Wellenvorgängen trifft. Der einfachste und bekannteste Fall des Auftretens von imaginären Wellenlängen findet sich bei der *Totalreflexion* des Lichtes. Es läßt sich nach der elektromagnetischen Lichttheorie leicht zeigen, daß auch bei der Totalreflexion die einfallenden Lichtwellen in das zweite Medium eindringen, wobei sich aber ihre Amplitude mit Vergrößerung des Abstandes x von der Trennungsfäche nicht harmonisch ändert, sondern exponentiell abnimmt. Die durch den Faktor $e^{-\alpha x}$ dargestellte Abnahme läßt sich aber auf einen imaginären Wert der Wellenlänge oder genauer einer zur Grenzfläche senkrechten Komponente des Wellenvektors k_x zurückführen, wenn man $k_x = i \frac{\alpha}{2\pi}$, d. h. $e^{-\alpha x} = e^{2\pi i k_x x}$ setzt.

Man kann also die durch die Formel (31a) dargestellte Abnahme der Schwingungsamplitude als Folge einer Art von *Totalreflexion* der auslaufenden DE BROGLIESchen Wellen auffassen, nicht an einer bestimmten Grenzfläche, wo $W - U$ negativ wird, sondern in einer unscharf begrenzten Kugelschale. Die stehenden Wellen, die man innerhalb dieser Schale findet und die die betrachteten Eigenschwingungen bilden, können dabei als Folge der Interferenz der auslaufenden („einfallenden“) und zurücklaufenden („reflektierten“) Kugellwellen betrachtet werden.

§ 15. SCHRÖDINGERSche Wellen bei Potentialsprüngen; Anwendungen auf die Elektronentheorie der Metalle.

Zur Erläuterung dieser Überlegungen wollen wir das schon berührte Problem der kräftefreien Bewegung eines Teilchens (oder einer Menge gleichartiger, nicht aufeinander wirkender Teilchen) innerhalb eines würfelförmigen Kastens etwas näher untersuchen. Damit die Kastenwände als Knotenflächen dienen können, muß die potentielle Energie auf diesen Wänden sprunghaft *unendlich* werden. Nimmt man dagegen an, daß beim Austritt aus dem Kasten die potentielle Energie nur um einen endlichen Wert $\Delta U = U_1 - U_0 > 0$ springt, so erhält man als Lösungen der SCHRÖDINGERSchen Gleichung gewisse stehende Wellensysteme, deren äußere Knotenflächen im Unendlichen liegen. Außer-

¹ Nach den Betrachtungen in § 12 läßt sich diese Schwierigkeit folgendermaßen lösen: Wenn wir das Elektron an einem ganz bestimmten Raumpunkt x, y, z , der einem gegebenen Wert der potentiellen Energie U entspricht, betrachten, so schließen wir nach den HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelationen die Möglichkeit aus, seine Geschwindigkeit auch näherungsweise zu bestimmen.

halb des Kastens fällt die Schwingungsamplitude um so rascher ab, je größer ΔU ist.

All dies bezieht sich auf den Fall $W - U_1 < 0$. Dieser Fall entspricht nach der üblichen korpuskularen Mechanik der Bedingung, daß das betrachtete Teilchen aus dem Kasten nicht austreten kann, denn es würde dabei eine negative kinetische Energie haben (seine kinetische Energie innerhalb des Kastens $W - U_0$ setzen wir als positiv voraus). Es sei nochmals daran erinnert, daß nach der Wellenmechanik das Teilchen auch in diesem Falle nach außen dringen kann.

Wir nehmen der Einfachheit halber die Abmessungen des Kastens in die y - und z -Richtung als unendlich an, so daß wir also eine unendliche ebene Platte von der Dicke $a = 2l$ haben. Die Gleichungen der beiden Grenzflächen seien $x = +l$ und $x = -l$. Wir betrachten ferner nur solche Lösungen der SCHRÖDINGERSchen Gleichung, die allein von der x -Koordinate abhängen, die also sich in der positiven oder negativen x -Richtung fortpflanzende Wellen oder sich daraus ergebende stehende Wellen darstellen. Die Gleichung (30) nimmt dabei die einfache „ein-dimensionale“ Form

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (W - U) \psi = 0 \tag{32}$$

an. Für $|x| < \frac{a}{2}$ ist hier $U = U_0 = \text{konst.}$ und für $|x| > \frac{a}{2}$ ist $U = U_1 = \text{konst.}$ einzusetzen. Setzt man zur Abkürzung

$$\frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (W - U_0) = \alpha^2, \quad \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (W - U_1) = -\beta^2, \tag{32a}$$

so wird

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \alpha^2 \psi &= 0 & |x| < l \\ \frac{d^2 \psi}{dx^2} - \beta^2 \psi &= 0 & |x| > l \end{aligned} \right\} \tag{32b}$$

Die allgemeinen Lösungen dieser Gleichung lauten¹

$$\psi_\alpha = A_1 e^{i\alpha x} + A_2 e^{-i\alpha x}, \quad \psi_\beta = B_1 e^{\beta x} + B_2 e^{-\beta x}.$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten A, B hat man erstens die *Endlichkeitsbedingungen* $\psi = 0$ für $x = \pm \infty$ und zweitens die *Stetigkeitsbedingungen*

$$\psi_\alpha = \psi_\beta, \quad \frac{d\psi_\alpha}{dx} = \frac{d\psi_\beta}{dx}$$

für $x = \pm l$. Die letzteren ergeben sich als unmittelbare Folge dessen, daß ψ_α und ψ_β *dieselbe* einer Differentialgleichung zweiter Ordnung (32) genügende Funktion ψ in verschiedenen Raumgebieten darstellen.

¹ Den Zeitfaktor $e^{-2\pi i \nu t}$ lassen wir im folgenden immer weg; die Funktionen ψ_α und ψ_β sollen also die (komplexen) Amplituden von ψ bedeuten.

Setzt man β als positiv voraus, so folgt aus den Endlichkeitsbedingungen

$$\begin{aligned}\psi_\beta &= B_2 e^{-\beta x} \quad \text{für } x > l \\ \psi_\beta &= B_1 e^{+\beta x} \quad \text{für } x < -l.\end{aligned}$$

Man erhält ferner aus den Stetigkeitsbedingungen

$$\begin{aligned}A_1 e^{i\alpha l} + A_2 e^{-i\alpha l} &= B_2 e^{-\beta l} \equiv C_2 \\ A_1 e^{-i\alpha l} + A_2 e^{i\alpha l} &= B_1 e^{-\beta l} \equiv C_1\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}i\alpha (A_1 e^{i\alpha l} - A_2 e^{-i\alpha l}) &= -\beta C_2 \\ i\alpha (A_1 e^{-i\alpha l} - A_2 e^{i\alpha l}) &= +\beta C_1,\end{aligned}$$

d. h. ein System von vier linearen *homogenen* Gleichungen mit vier Unbekannten A_1, A_2, C_1, C_2 . Ihre Lösbarkeitsbedingung läßt sich in der Form

$$\begin{vmatrix} e^{i\alpha l} & e^{-i\alpha l} & 0 & -1 \\ e^{-i\alpha l} & e^{+i\alpha l} & -1 & 0 \\ e^{i\alpha l} & -e^{-i\alpha l} & 0 & \frac{\beta}{i\alpha} \\ e^{-i\alpha l} & -e^{+i\alpha l} & -\frac{\beta}{i\alpha} & 0 \end{vmatrix} = 0$$

schreiben. Sie bestimmt in Verbindung mit (32b) die zulässigen Werte oder die „Eigenwerte“ der Energie W , d. h. die Frequenzen $\nu = \frac{m_0 c^2 + W}{h}$ der verschiedenen SCHRÖDINGERSchen Eigenschwingungen des betrachteten plattenförmigen „Hohlraumes“.

Diese Determinantengleichung läßt sich leicht vereinfachen. Es ist aber vorteilhafter, die Elimination der Unbekannten aus dem vorhergehenden Gleichungssystem etwas anders durchzuführen. Durch Addition und Subtraktion der beiden ersten und der beiden zweiten Gleichungen erhält man:

$$\begin{aligned}2(A_1 + A_2) \cos \alpha l &= (C_1 + C_2), & 2i(A_1 - A_2) \sin \alpha l &= C_2 - C_1 \\ 2i(A_1 - A_2) \cos \alpha l &= -\frac{\beta}{\alpha} (C_2 - C_1), \\ 2(A_1 + A_2) \sin \alpha l &= \frac{\beta}{\alpha} (C_1 + C_2).\end{aligned}$$

Es wird also entweder

$$\operatorname{tg} \alpha l = \frac{\beta}{\alpha}, \quad A_1 = A_2, \quad C_1 = C_2, \quad C = 2A \cos \alpha l \quad (33)$$

oder

$$\operatorname{tg} \alpha l = -\frac{\alpha}{\beta}, \quad A_1 = -A_2, \quad C_1 = -C_2, \quad C = \pm 2iA \sin \alpha l. \quad (33a)$$

Im ersten Falle hat man

$$\left. \begin{aligned} \psi_\alpha &= 2A \cos \alpha x & -l \leq x \leq l \\ \psi_\beta &= 2A \cos \alpha l \cdot e^{-\beta(x-l)} & (x > l) \\ \psi_\beta &= 2A \cos \alpha l \cdot e^{\beta(x+l)} & (x < -l) \end{aligned} \right\}, \quad (34)$$

und im zweiten

$$\left. \begin{aligned} \psi_\alpha &= 2iA \sin \alpha x & -l \leq x \leq l \\ \psi_\beta &= 2iA \sin \alpha l \cdot e^{-\beta(x-l)} & (x > l) \\ \psi_\beta &= -2iA \sin \alpha l \cdot e^{\beta(x+l)} & (x < -l) \end{aligned} \right\}. \quad (34a)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß die Formeln (33) und (34) den Eigenschwingungen von gerader Ordnung, d. h. mit einer geraden Anzahl der Knotenebenen, dagegen die Formeln (33a) und (34a) den Eigenschwingungen von ungerader Ordnung entsprechen (s. Abb. 5). Im

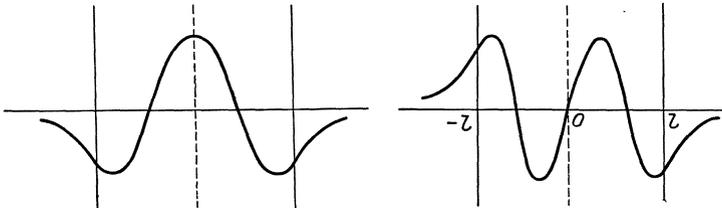


Abb. 5.

Grenzfall $\beta = \infty$, d. h. $U_2 = \infty$, was einer vollkommenen Undurchdringlichkeit der Grenzflächen $x = \pm l$ entspricht, reduzieren sich die transzendenten Gleichungen

$$\operatorname{tg} \alpha l = \frac{\beta}{\alpha} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \alpha l = -\frac{\alpha}{\beta}$$

resp. auf

$$\alpha = \frac{\pi}{2l} (2n + 1) \quad \text{und} \quad \alpha = \frac{\pi 2n}{2l} = \frac{\pi}{l} n,$$

wo n eine positive ganze Zahl (oder Null) bedeutet. Man findet also hier dieselben Verhältnisse wie bei den Eigenschwingungen einer gespannten Seite.

Das behandelte Problem ist keine bloße Fiktion. Es gibt eine schematische Darstellung des Verhaltens der „freien“ Elektronen in einer Metallplatte. Die Schematisierung besteht in der Beschränkung auf eine Dimension, in der Annahme einer sprunghaften Änderung der potentiellen Energie beim Austritt aus dem Metall ($U_1 - U_0 = eV_0$, wo V_0 die entsprechende Potentialdifferenz bedeutet) und schließlich in der Vernachlässigung des elektrischen Widerstandes. Den letzteren kann man vom wellentheoretischen Standpunkt aus auf die *Streuung* der Kathodenwellen zurückführen, eine Streuung, die in derselben Weise erfolgt wie die Streuung der Lichtwellen in einem künstlich

oder natürlich trüben Medium. Sie äußert sich in einer allmählichen *Dämpfung* der Wellen, d. h. einer exponentiellen Abnahme ihrer Intensität J nach der Formel $J_x = J_0 e^{-sx}$. Dieselbe Formel erhält man, wenn man die Fortpflanzung eines Strahlenbündels vom korpuskularen Standpunkt aus betrachtet; dabei bedeutet dann der reziproke Wert des Dämpfungskoeffizienten s die *mittlere freie Weglänge*. Bei einem reinen Metall ist die Streuung der Kathodenwellen durch die von der Wärmebewegung abhängigen Dichteschwankungen bedingt. Bei dem absoluten Nullpunkt der Temperatur wird $s = 0$; das entspricht einem Verschwinden des elektrischen Widerstandes. Diese Betrachtungen erlauben, den elektrischen Widerstand der Metalle als Funktion der Temperatur in Übereinstimmung mit den experimentellen Tatsachen zu berechnen.

Doch wollen wir hier auf diese Frage nicht näher eingehen. Wir haben bisher angenommen, daß die Differenz $W - U_1$ oder die Energie W — falls man $U_1 = 0$ setzt — negativ ist. Wir wollen kurz auch den entgegengesetzten Fall $W - U_1 > 0$ betrachten. In diesem Fall sollten nach der gewöhnlichen Mechanik *alle* Elektronen, die sich im Metall senkrecht zu seiner Oberfläche — d. h. parallel zur x -Achse — bewegen, durch diese Oberfläche hindurchgehen. Anders wird es nach der Wellenmechanik. Es läßt sich nämlich leicht zeigen, daß eine sich nach außen fortpflanzende Kathodenwelle bei $W - U_0 > 0$ und $W - U_1 > 0$ nur *teilweise* hindurchgehen kann, *teilweise aber reflektiert* werden muß.

Der Einfachheit halber wollen wir die Metallplatte als unendlich dick betrachten, d. h. nur eine Grenzfläche, die wir jetzt als Ebene $x = 0$ wählen, in Betracht ziehen. Setzt man

$$\frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} (W - U_0) = \alpha_0^2, \quad \frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} (W - U_1) = \alpha_1^2, \quad (35)$$

so erhält man statt (32b) die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \psi_0}{dx^2} + \alpha_0^2 \psi_0 &= 0 & (x < 0) \\ \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + \alpha_1^2 \psi_1 &= 0 & (x > 0) \end{aligned} \right\} \quad (35a)$$

mit den Grenzbedingungen $\psi_0 = \psi_1$ und $\frac{d\psi_0}{dx} = \frac{d\psi_1}{dx}$ für $x = 0$. Die Endlichkeitsbedingungen sind in diesem Fall von selbst erfüllt; denn die allgemeinen Lösungen von (35a) lauten

$$\psi_0 = A_1 e^{i\alpha_0 x} + A_2 e^{-i\alpha_0 x}, \quad \psi_1 = B_1 e^{i\alpha_1 x} + B_2 e^{-i\alpha_1 x}.$$

Wenn keine Elektronen aus dem Außenraum ($x > 0$) nach dem Metall zuströmen, hat man $B_2 = 0$ und folglich wegen den Stetigkeitsbedingungen

$$A_1 + A_2 = B_1, \quad i\alpha_0 (A_1 - A_2) = i\alpha_1 B_1,$$

d. h.

$$A_1 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_0} \right) B_1, \quad A_2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right) B_1. \quad (36)$$

Das Verhältnis

$$R \equiv \frac{A_2^2}{A_1^2} = \left(\frac{\alpha_0 - \alpha_1}{\alpha_0 + \alpha_1} \right)^2 \quad (36a)$$

der Amplitudenquadrate der reflektierten und der einfallenden Welle stellt das *Reflexionsvermögen* des Metalls (für senkrechte Indizienz) dar. Ebenso wie in der Optik bleibt sein Wert bei Umkehrung der Strahlenrichtung unverändert.

Die Koeffizienten α_0 und α_1 sind proportional der *Geschwindigkeit* der Elektronen innerhalb und außerhalb des Metalls. Da die Amplitudenquadrate A_1^2 und B_1^2 die Konzentrationen der Elektronen im einfallenden und hindurchgehenden Strahlenbündel bestimmen, muß man, um die entsprechenden Stromdichten (d. h. die Anzahl der pro Flächen- und Zeiteinheit einfallenden und ausströmenden Elektronen) zu erhalten, diese Amplitudenquadrate noch mit den zugehörigen Geschwindigkeitskoeffizienten multiplizieren. Dies gibt für den Durchlässigkeitskoeffizienten der Metalloberfläche den Ausdruck

$$D \equiv \frac{\alpha_1 B_1^2}{\alpha_0 A_0^2} = \frac{4 \alpha_0 \alpha_1}{(\alpha_0 + \alpha_1)^2}. \quad (36b)$$

Man hat also $R + D = 1$, was im Einklang mit dem *Erhaltungsprinzip der Elektronen* (Anzahl der einfallenden Elektronen = Anzahl der reflektierten + Anzahl der durchgelassenen) steht.

Wir wollen noch den allgemeinen Fall betrachten, wo zwischen zwei Raumgebieten G_0 und G_2 mit reellen Geschwindigkeitskoeffizienten α_0, α_2 ein Gebiet G_1 eingeschaltet ist, für welches der Koeffizient α_1 einen imaginären Wert $i\beta$ ($\beta > 0$) annimmt (Abb. 6). Nach der üblichen Korpuskularmechanik sollte man erwarten, daß Kathodenstrahlen, die von G_0 aus auf die Grenzebene $x = 0$ zwischen G_0 und G_1 einfallen, vollkommen reflektiert werden müssen (die Grenzebene darf als Schematisierung einer sehr dünnen Übergangsschicht aufgefaßt werden). Nach der Wellenmechanik findet dabei keine Totalreflexion statt.

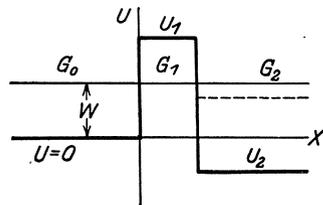


Abb. 6.

Die Kathodenstrahlen dringen teilweise in das „verbotene“ Gebiet G_1 , das einem negativen Wert der kinetischen Energie $W - U_1$ entspricht, ein, treten durch die Grenzebene $x = a$ auch in das folgende Gebiet G_2 ein und pflanzen sich dort in derselben Weise wie in G_0 mit einer von der ursprünglichen im allgemeinen verschiedenen Geschwindigkeit fort. Es ist also nach der Wellenmechanik unmöglich, einem Teilchen den Weg durch bremsende Kräfte von

beliebiger Größe zu versperren, falls es außerdem ein zweites, genügend starkes Kraftfeld gibt, wo das Teilchen wieder beschleunigt werden kann. Wie hoch und breit auch der Berg der potentiellen Energie sein mag, ein bestimmter Bruchteil der Materieteilchen kann ihn immer überwinden, um sich auf der anderen Seite in der gewöhnlichen Weise zu bewegen. Mit anderen Worten: jedes Teilchen hat eine bestimmte von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, über den Berg zu laufen. Diese Wahrscheinlichkeit hängt natürlich von der Höhe und Breite des U -Berges ab und ist gleich seinem Durchlässigkeitskoeffizienten D für die entsprechenden Materiewellen.

Die SCHRÖDINGERSche Wellengleichung (32) zerfällt in dem betrachteten Fall in drei Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 \psi_0}{dx^2} + \alpha_0^2 \psi_0 &= 0 & (x < 0) \\ \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} - \beta^2 \psi_1 &= 0 & (0 < x < a) \\ \frac{d^2 \psi_2}{dx^2} + \alpha_2^2 \psi_2 &= 0 & (x > a) \end{aligned} \right\}, \quad (37)$$

deren Lösungen lauten

$$\psi_0 = A_1 e^{i\alpha_0 x} + A_2 e^{-i\alpha_0 x}, \quad \psi_1 = B_1 e^{\beta x} + B_2 e^{-\beta x}, \quad \psi_2 = C e^{i\alpha_2 x},$$

(eine in G_2 zurücklaufende Welle kommt nicht in Betracht). Durch Berücksichtigung der Stetigkeitsbedingungen

$$\psi_0 = \psi_1, \quad \frac{d\psi_0}{dx} = \frac{d\psi_1}{dx} \quad \text{für } x = 0; \quad \psi_1 = \psi_2, \quad \frac{d\psi_1}{dx} = \frac{d\psi_2}{dx} \quad \text{für } x = a,$$

erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} A_1 + A_2 &= B_1 + B_2, & i\alpha_0(A_1 - A_2) &= \beta(B_1 - B_2) \\ B_1 e^{\beta a} + B_2 e^{-\beta a} &= C e^{i\alpha_2 a}, & \beta(B_1 e^{\beta a} - B_2 e^{-\beta a}) &= i\alpha_2 C e^{i\alpha_2 a} \end{aligned} \right\}. \quad (37a)$$

Hier bedeutet A_1 die Amplitude der einfallenden und C die der durchgehenden Welle. Der Durchlässigkeitskoeffizient des „Sperrgebietes“ G_1 drückt sich, wie in dem Spezialfall $a = 0$, durch die allgemeine Formel

$$D = \frac{\alpha_2 |C|^2}{\alpha_0 |A_1|^2}$$

aus [vgl. (36b)]. Nun findet man leicht aus (37a)

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{1}{4} C e^{i\alpha_2 a} \left[\left(1 + \frac{\beta}{i\alpha_0}\right) \left(1 + \frac{i\alpha_2}{\beta}\right) e^{-\beta a} + \left(1 - \frac{\beta}{i\alpha_0}\right) \left(1 - \frac{i\alpha_2}{\beta}\right) e^{\beta a} \right] \\ &= \frac{1}{4} C e^{i\alpha_2 a} \left[\left(1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0}\right) (e^{\beta a} + e^{-\beta a}) + i \left(\frac{\beta}{\alpha_0} - \frac{\alpha_2}{\beta}\right) (e^{\beta a} - e^{-\beta a}) \right] \\ &= \frac{1}{2} C e^{i\alpha_2 a} \left[\left(1 + \frac{\alpha_2}{\alpha_0}\right) \mathfrak{C}os \beta a + i \left(\frac{\beta}{\alpha_0} - \frac{\alpha_2}{\beta}\right) \mathfrak{S}in \beta a \right]. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$|A_1|^2 = \frac{1}{4} |C|^2 \left[\left(1 + \frac{\alpha^2}{\alpha_0}\right)^2 \mathfrak{C}0^2 \beta a + \left(\frac{\beta}{\alpha_0} - \frac{\alpha_2}{\beta}\right)^2 \mathfrak{S}in^2 \beta a \right]$$

und

$$D = \frac{4 \alpha_0 \alpha_2}{(\alpha_0 + \alpha_2)^2 \mathfrak{C}0^2 \beta a + \left(\beta - \frac{\alpha_0 \alpha_2}{\beta}\right)^2 \mathfrak{S}in^2 \beta a} \tag{37b}$$

Bei $a = 0$ geht dieser Ausdruck in den früher erhaltenen (36b) über. Im entgegengesetzten Grenzfall sehr großer Werte von a oder genauer von βa kann man näherungsweise

$$D = \frac{16 \alpha_0 \alpha_2}{(\alpha_0 + \alpha_2)^2 + \left(\beta - \frac{\alpha_0 \alpha_2}{\beta}\right)^2} e^{-2\beta a} \tag{37c}$$

setzen.

Diese Ergebnisse lassen sich auf einige wichtige Erscheinungen anwenden, die auf Grund der klassischen Korpuskularmechanik sowie der BOHRschen Theorie nicht erklärt werden konnten.

MILLIKAN und andere Forscher haben gezeigt, daß sehr starke elektrische Felder aus kalten Metallen im vollkommensten Vakuum Elektronen losreißen. Das Merkwürdige in dieser Erscheinung ist die Abhängigkeit der Elektronenstromstärken J von der elektrischen Feldstärke E , die sich mit genügender Genauigkeit durch die Funktion $e^{-\frac{b}{E}}$ darstellen läßt. Diese Abhängigkeit haben FOWLER und NORDHEIM auf Grund der Wellenmechanik durch Integration der Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi_0}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{\hbar^2} m_0 (W - U_0) \psi_0 &= 0 \quad (x < 0), \\ \frac{d^2 \psi_1}{dx^2} + \frac{8\pi^2}{\hbar^2} m_0 (W + e E x) \psi_1 &= 0 \quad (x > 0) \end{aligned}$$

unter Berücksichtigung der Endlichkeits- und Stetigkeitsbedingungen theoretisch abgeleitet. Zur angenäherten Bestimmung der Funktion $J(E)$ kann man den dem Vorhanden des äußeren elektrischen Feldes entsprechende U -Berg (Abb. 7) durch ein Sperrgebiet von der oben betrachteten Art ersetzen mit

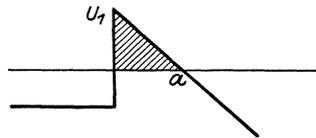


Abb. 7.

$$\beta^2 = -\frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} W \quad (W < 0) \quad \text{und} \quad a = -\frac{W}{e E} = \frac{|W|}{e E}.$$

Dieser Wert von a ist gleich dem Minimalabstand von der Metalloberfläche, wo die „kinetische Energie“ der austretenden Kathodenstrahlen einen positiven Wert anzunehmen beginnt. Da die Funktion $J(E)$ dem Durchlässigkeitskoeffizienten des Sperrgebiets proportional sein

muß, erhalten wir nach (37c)

$$J \sim e^{-\frac{b}{E}}$$

mit

$$b = \frac{2\pi}{e h} \sqrt{2m} |W|^{\frac{3}{2}}.$$

Eine zweite, der soeben betrachteten prinzipiell sehr ähnliche Erscheinung ist der Zerfall der radioaktiven Atome unter Emission von α -Strahlen. Hier spielen die im positiven Kern enthaltenen α -Teilchen die Rolle der Metallelektronen, während das COULOMBSche Feld, welches vom Kern selbst im umgebenden Raume erzeugt wird, das äußere an die Metalloberfläche angelegte elektrische Feld ersetzt. Der Durchlässigkeitskoeffizient des Kernes für ein α -Teilchen bestimmt in diesem Fall die Wahrscheinlichkeit seiner Emission, d. h. die radioaktive Konstante des betrachteten Elementes. Durch eine einfache Rechnung ist es G. GAMOW gelungen, die Abhängigkeit dieser Konstante von der Energie der emittierten α -Teilchen in Übereinstimmung mit der empirischen Formel von GEIGER und NUTTALL zu ermitteln.

§ 16. Nichtstationäre Vorgänge und Fortpflanzung von Wellenpaketen.

Eine der wesentlichsten Eigenschaften der Lichtwellen (sowie aller mechanischen Schwingungen bei genügend kleinen Amplituden) ist ihre *Superpositionsfähigkeit*, d. h. die Möglichkeit, zwei verschiedene Wellenvorgänge *additiv* zusammensetzen. Dieses *Superpositionsprinzip* haben wir stillschweigend auch auf die DE BROGLIESchen Materiewellen übertragen. Das ist gerechtfertigt wegen der experimentell festgestellten *Interferenzfähigkeit* der Kathodenstrahlen, die man als Spezialfall der Superpositionsfähigkeit für Schwingungen von derselben Frequenz ν ansehen kann.

Die Interferenzfähigkeit der Materiewellen kommt mathematisch zum Ausdruck in dem linearen Charakter der SCHRÖDINGERSchen Wellengleichung in bezug auf die Schwingungsfunktion ψ für einen gegebenen Wert von W , d. h. von ν . Wenn nämlich zwei Funktionen $\psi_1 = \psi_1^0(x, y, z) \cdot e^{-2\pi i \nu t}$ und $\psi_2 = \psi_2^0(x, y, z) e^{-2\pi i \nu t}$ dieser Gleichung genügen, so muß ihr auch die Summe $\psi = (\psi_1^0 + \psi_2^0) \cdot e^{-2\pi i \nu t}$ genügen.

Will man das Superpositionsprinzip auf Schwingungen mit *verschiedenen Frequenzen* verallgemeinern, so muß man den Energieparameter W aus der SCHRÖDINGERSchen Gleichung eliminieren, ohne ihren linearen Charakter zu verletzen. Dies läßt sich am einfachsten folgendermaßen durchführen: Das Produkt $W\psi$ kann man bei

$$\psi = \psi^0(x, y, z) e^{-2\pi i \nu t} \quad \text{und} \quad \nu = \frac{W + m_0 c^2}{h}$$

in der Gestalt

$$W\psi = -m_0 c^2 \psi - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (38)$$

darstellen. Dabei verwandelt sich die Gleichung (30) in die folgende lineare Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi i m_0}{\hbar} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} (U + m_0 c^2) \psi = 0, \quad (38a)$$

die man als deren Verallgemeinerung betrachten darf¹. Diese Verallgemeinerung ist selbstverständlich nur möglich, wenn man ψ als *komplexe* Größe behandelt. Die dazu komplex konjugierte Größe (d. h. die Funktion ψ^* , welche sich aus ψ ergibt, wenn man i durch $-i$ ersetzt) muß der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial z^2} - \frac{4\pi m_0 i}{\hbar} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m_0}{\hbar^2} (U + m_0 c^2) \psi^* = 0 \quad (38b)$$

genügen. Diese Gleichung, die offenbar mit (38a) äquivalent ist, kann man andererseits aus der letzteren durch Umkehrung der Zeitrichtung, d. h. des Vorzeichens bei t erhalten. Daraus folgt, daß die durch (38a) oder (38b) charakterisierten Wellenvorgänge *reversibel* sind. Dies entspricht der Reversibilität der durch die „klassischen“ Gleichungen

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial z}$$

charakterisierten „makromechanischen“ Vorgänge (denn diese Gleichungen sind gegenüber dem Vorzeichenwechsel von t ebenfalls invariant).

Im einfachsten Falle einer kräftefreien Bewegung ($U = \text{konst.}$) kann die Gleichung (38a) in der Form

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{i}{4\pi} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \quad (38c)$$

geschrieben werden (wenn man dabei $U + m_0 c^2 = 0$ setzt; ersetzt man hier Null durch eine beliebige Konstante U' , so multipliziert sich ψ mit dem belanglosen Faktor $e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} U' t}$). Diese Gleichung ist mit der Differentialgleichung der *Diffusion* formal identisch, wenn man die Größe $\frac{i \hbar}{4\pi m}$ als Diffusionskoeffizienten definiert. Bei reellem Werte des letzteren würde sie die Fortpflanzung eines Wellenpakets als ein irreversibles Zerfließen darstellen, wie die Diffusion einer Wolke gleichartiger Teilchen. In Wirklichkeit folgt aus (38c) eine *reversible* Gestaltsänderung des Wellenpakets, die, wie man leicht einsehen kann,

¹ Man könnte zunächst geneigt sein, die Verallgemeinerung der Gleichung (30) in der Form (29) zu suchen. Es läßt sich aber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit w , als Funktion der Koordinaten, nur für rein harmonische Schwingungen definieren.

im Einklang mit den HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelationen steht (es sei daran erinnert, daß die Konstante $\frac{h}{m}$ die Rolle des Ungenauigkeitsmaßes spielt).

Der Einfachheit halber wollen wir uns wieder auf das eindimensionale Problem beschränken. Die Gleichung (38c) vereinfacht sich dann zu

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \quad \left(D = \frac{i}{4\pi} \frac{h}{m} \right). \quad (39)$$

Ihre einfachste, aus der Theorie der Diffusion bekannte Lösung lautet

$$\psi = \frac{N}{\sqrt{4\pi D(t+\tau)}} e^{-\frac{x^2}{4D(t+\tau)}}, \quad (39a)$$

wo N und τ zwei beliebige Konstanten sind. Bei reellen Werten von D , die in der Diffusionstheorie betrachtet werden, entspricht diese Lösung der Diffusion von N Teilchen, die ursprünglich (im Augenblick $t = -\tau$) in der Ebene $x = 0$ konzentriert wurden, wobei ψ ihre Konzentration bedeutet, so daß das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} \psi dx$ immer gleich N bleibt.

Die obige Lösung läßt sich leicht an das hier betrachtete Problem anpassen. Dazu definieren wir das Produkt $2D\tau$ als eine reelle positive Größe a^2 und normieren die Funktion ψ gemäß der Formel

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \psi^* dx = 1.$$

Dies gibt:

$$\psi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{a^2 + \frac{i}{2\pi} \frac{h}{m} t}} e^{-\frac{x^2}{2\left(a^2 + i \frac{h t}{2\pi m}\right)}} \quad (40)$$

und

$$\psi \psi^* = \frac{A^2}{a \sqrt{a^2 + \left(\frac{h t}{2\pi m a}\right)^2}} e^{-\frac{x^2}{a^2 + \left(\frac{h t}{2\pi m a}\right)^2}} \quad (40a)$$

mit

$$A^2 = \frac{a}{\sqrt{\pi}}.$$

Die Funktion $\psi \psi^*$ wird also durch eine GAUSSSche Kurve dargestellt, deren Breite im Augenblick $t = 0$ durch den Parameter a gemessen werden kann und zur Zeit t durch den Parameter

$$a_t = \sqrt{a^2 + \left(\frac{h t}{2\pi m a}\right)^2}.$$

Die Breite des betrachteten (unschärf begrenzten) Wellenpakets —

oder der ebenen Wellengruppe — ändert sich folglich mit der Zeit wie die Hypotenuse eines rechtwinkligen Dreiecks mit den Seiten $a = \text{konst.}$ und $\frac{h}{2\pi m a} \cdot t$.

Die Verbreiterung des Pakets verläuft also — im Gegensatz zur Diffusion eines Teilchenschwarmes — *symmetrisch in bezug auf die Zeit* (oder genauer auf den ursprünglichen Augenblick $t = 0$), d. h. ist reversibel (vgl. oben S. 43).

Die Ursache der betrachteten Verbreiterung liegt — vom korpuskularen Standpunkt aus — in der ungenauen Bestimmung der Geschwindigkeit des Teilchens, dessen Lage wahrscheinlichkeitstheoretisch durch das Paket bestimmt ist. Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} ist dabei offenbar gleich Null, da das Paket stets an dem Nullpunkt $x = 0$ haftet. Bezeichnet man die Ungenauigkeit in der (ursprünglichen) Geschwindigkeitsbestimmung mit $\pm \Delta v$, so kann man die Zunahme der Breite des Pakets in der Zeit t durch das Produkt $\Delta v \cdot t$ darstellen. Setzen wir dieses Produktes gleich dem oben gefundenen Wert $\frac{h}{2\pi m a} t$, so erhalten wir

$$\Delta v \cdot a = \frac{h}{2\pi m},$$

was wegen $a = \pm \Delta x$ mit der HEISENBERGSchen Ungenauigkeitsrelation praktisch übereinstimmt (abgesehen von dem für die Größenordnung belanglosen Faktor 2π).

Die angeführten Ergebnisse lassen sich leicht auf den Fall verallgemeinern, daß die mittlere Geschwindigkeit des Wellenpakets v_0 (d. h. die Gruppengeschwindigkeit der es bildenden sinusförmigen Wellen) von Null verschieden ist. Die ursprüngliche Gestalt des Pakets (im Augenblick $t = 0$) läßt sich in diesem Fall durch die Funktion

$$\psi(x, 0) = \frac{A}{a} e^{-\frac{x^2}{2a^2} + 2\pi i k_0 x} \quad (41)$$

charakterisieren, die sich aus (40) bei $t = 0$ durch Hinzufügung des Faktors $e^{2\pi i k_0 x}$ mit $k_0 = \frac{m v_0}{h}$ ergibt. Die entsprechende Lösung der Gleichung (39), die die Gestalt des Pakets für einen beliebigen (späteren oder früheren) Zeitpunkt t bestimmt, lautet (nach C. G. DARWIN):

$$\psi(x, t) = \frac{A}{\sqrt{a^2 + \frac{i}{2\pi} \frac{h}{m} t}} e^{-\frac{(x - v_0 t)^2}{2a_t^2} + 2\pi i k_0 (x - \frac{1}{2} v t)},$$

so daß sich für die Wahrscheinlichkeitsdichte der Ausdruck ergibt

$$\psi \psi^* = \frac{A^2}{a a_t} e^{-\frac{(x - v_0 t)^2}{a_t^2}}. \quad (41 a)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich von (40a) nur dadurch, daß der Mittelpunkt (oder genauer die Mittelebene) des Pakets nicht mehr ruhend bleibt, sondern sich mit der Gruppen- oder Korpuskulargeschwindigkeit v_0 verschiebt. Die Ungenauigkeit in der Bestimmung dieser Geschwindigkeit Δv bleibt dabei dieselbe wie früher.

Der Mittelpunkt des Pakets kann offenbar durch die Formel

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \psi \psi^* dx \quad (42)$$

definiert werden. In dem soeben betrachteten Fall hat man also $x = v_0 t$. Dieses Ergebnis, das dem *Trägheitsgesetz* der klassischen Korpuskularmechanik entspricht, läßt sich nach P. EHRENFEST auf Pakete beliebiger Gestalt und auf *beliebige Kraftfelder* verallgemeinern.

Das (der x -Achse parallele) Kraftfeld sei durch die Potentialfunktion $U(x) + m_0 c^2 = V(x)$ charakterisiert. Wir setzen ferner zur Abkürzung $\frac{8\pi^2 m}{h^2} = \mu$. Die Gleichungen (38a, b) nehmen dabei die Gestalt an

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \frac{i}{4\pi} \frac{h}{m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \mu V \psi \right) \\ \frac{\partial \psi^*}{\partial t} &= -\frac{i}{4\pi} \frac{h}{m} \left(\frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} - \mu V \psi^* \right) \end{aligned} \right\} \quad (42a)$$

Da x und t unabhängige Veränderliche sind, so gilt

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{\partial(\psi \psi^*)}{\partial t} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \right) dx$$

oder nach (42a)

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{ih}{4\pi m} \int_{-\infty}^{+\infty} x \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right) dx.$$

Durch partielle Integration erhalten wir, mit Rücksicht darauf, daß Ausdrücke von der Form

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{df}{dx} dx = [f]_{-\infty}^{+\infty}$$

verschwinden, wenn f die Funktion ψ oder $\frac{d\psi}{dx}$ usw. als Faktor enthält:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -\frac{ih}{4\pi m} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\psi^* \frac{d\psi}{dx} - \psi \frac{d\psi^*}{dx} \right) dx. \quad (43)$$

Durch nochmalige Differentiation nach der Zeit erhalten wir ferner

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} &= -\frac{\hbar^2}{16\pi^2 m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[\left(\frac{d^2 \psi^*}{dx^2} - \mu V \psi^* \right) \frac{d\psi}{dx} - \psi^* \frac{d}{dx} \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \mu V \psi \right) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \mu V \psi \right) \frac{d\psi^*}{dx} - \psi \frac{d}{dx} \left(\frac{d^2 \psi^*}{dx^2} - \mu V \psi^* \right) \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\left(\frac{d^2 \psi^*}{dx^2} - \mu V \psi^* \right) \frac{d\psi}{dx} + \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \mu V \psi \right) \frac{d\psi^*}{dx} \right] dx \\ &= -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \frac{d\psi^*}{dx} \right) - \mu V \frac{d}{dx} (\psi \psi^*) \right] dx \\ &= -\frac{\hbar^2 \mu}{8\pi^2 m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dV}{dx} \psi \psi^* dx, \end{aligned}$$

d. h.
$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = -\frac{\partial \bar{V}}{\partial x}, \tag{43a}$$

wo
$$-\frac{\partial \bar{V}}{\partial x} = -\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial V}{\partial x} \psi \psi^* dx$$

den Mittelwert der auf das betrachtete Teilchen wirkenden Kraft bedeutet. Es muß betont werden, daß dieser Mittelwert sich *nicht* auf den Mittelpunkt \bar{x} bezieht (sonst würde sich der letztere genau gemäß dem Gesetze der klassischen Mechanik bewegen), sondern auf den ganzen Schwarm der mit der Dichte $\psi\psi^*$ verteilten Exemplare des Teilchens. Trotzdem ist der durch die Gleichung (43a) dargestellte Anschluß der Wellenmechanik an die klassische Mechanik sehr eng.

§ 17. Ausstrahlung und Übergangsprozesse in der SCHRÖDINGERSchen Theorie.

Die klassische Korpuskularmechanik und die daran anknüpfende BOHRsche Atomtheorie kennt eine Superposition von zwei verschiedenen Bewegungszuständen nicht. Es ist z. B. unmöglich, sich vorzustellen, daß ein Wasserstoffatom sich gleichzeitig in zwei oder mehreren verschiedenen „gequantelten“ Zuständen befindet. Vom Standpunkte der Wellenmechanik ist dies dagegen ganz natürlich. Bezeichnet man mit $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ die verschiedenen Eigenschwingungsfunktionen des Wasserstoffatoms, so kann man gemäß der Differentialgleichung (38a) beliebige *zusammengesetzte* Schwingungen nach der Formel

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n = \sum_n c_n \psi_n^0(x, y, z) e^{-2\pi i \nu_n t} \tag{44}$$

definieren, wo c_1, c_2, \dots willkürliche Amplituden bedeuten. Diese zusammengesetzten SCHRÖDINGERSchen Schwingungen sind ganz analog den zusammengesetzten elastischen Schwingungen einer gespannten Saite oder einer Membran usw.

Bildet man die „Norm“ der Funktion ψ , d. h. das Quadrat ihres Moduls $|\psi|^2 = \psi\psi^*$, so erhält man eine Summe von der Gestalt

$$\psi\psi^* = \sum_n \sum_m C_{nm} e^{-2\pi i \nu_{nm} t} = \sum_{n \geq m} (C_{nm} + C_{mn}) \cos 2\pi \nu_{nm} t, \quad (44a)$$

wo $C_{nm} = c_n \psi_n^0 \cdot c_m^* \psi_m^{0*}$ und $\nu_{nm} = \nu_n - \nu_m$ bedeutet. Setzt man in der letzten Formel $\nu_n = \frac{W_n + m_0 c^2}{h}$ ein, so wird

$$\nu_{nm} = \frac{W_n - W_m}{h}. \quad (44b)$$

Die in (44a) auftretenden Frequenzen fallen also mit den Frequenzen des Lichtes zusammen, das nach der BOHRschen Theorie bei den Übergängen zwischen zwei verschiedenen gequantelten Zuständen ausgestrahlt wird.

Diese Tatsache hat SCHRÖDINGER dazu benutzt, die BOHRsche, der Lichtquantentheorie entsprechende Vorstellung von der Lichtausstrahlung durch die gewöhnliche, der klassischen Elektrodynamik entsprechende wellentheoretische Vorstellung zu ersetzen. Dabei dachte er sich das ausstrahlende Elektron nicht als Korpuskel, sondern als eine um den positiven Kern kontinuierlich verteilte elektrische Ladung, deren Volumdichte der Größe $\psi\psi^*$ proportional ist.

Wenn das Atom sich in einem bestimmten gequantelten Zustand (n) befindet, so nimmt diese Größe einen zeitlich konstanten Wert ($C_{nn} = |c_n \psi_n^0|^2$) an; dabei muß nach SCHRÖDINGERS Auffassung die „Elektronenwolke“ ein zeitlich konstantes elektrostatisches Feld erzeugen. Wir erhalten auf diese Weise die Erklärung dafür, daß die BOHRschen gequantelten Zustände *strahlungslos* sind. Sind dagegen zwei oder mehrere Amplitudenkoeffizienten in (39), z. B. c_n und c_m , von Null verschieden, so treten *Schwebungen* in der räumlichen Verteilung der Elektronenwolke auf, die nach der klassischen Elektrodynamik ein elektromagnetisches Wechselfeld hervorrufen, dessen Schwingungsfrequenz mit der Frequenz dieser Schwebungen übereinstimmt. Die dabei in der Gestalt von elektromagnetischen Wellen pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie ist proportional dem Quadrate der Schwebungsamplitude, d. h. der Größe $|c_{nm}|^2$ oder $|c_{nm} + c_{mn}|^2$.

Dieser Mechanismus der Erzeugung von Lichtschwingungen ist ganz analog der Erzeugung von Schallschwingungen durch Schwebungen zwischen zwei etwas verstimmtten elektrischen Hochfrequenzschwingungen; eine solche elektrische Schallerzeugung wird in der Radiotechnik für manche Zwecke benutzt (WHIDDINGTONScher Kondensator, THEREMINSche Radiomusik).

Gegen diese SCHRÖDINGERSche Auffassung erheben sich, so elegant und einleuchtend sie ist, dieselben Einwände wie gegen seine ursprüngliche Auffassung der Wellenpakete; denn die für die Ausstrahlung des Wasserstoffatoms verantwortliche Elektronenwolke stellt nichts anderes dar als ein an dem positiven Kern haftendes Wellenpaket. Die SCHRÖDINGERSche Ausstrahlungshypothese bedeutet also einen versteckten Versuch, den Korpuskularbegriff auf den Wellenbegriff zurückzuführen.

Nach der Theorie des wellen-korpuskularen Parallelismus kann die Größe $\psi\psi^*$ nicht die *wahre* Ladungsdichte des wolkenförmigen Elektrons, sondern die *statistische* Ladungsdichte des punktförmigen Elektrons, d. h. die Wahrscheinlichkeitsdichte seines Vorhandenseins an der betreffenden Stelle bestimmen.

Nach dieser BORNschen Auffassung könnte man das SCHRÖDINGERSche elektromagnetische Schwebungsfeld als den Zeitmittelwert des vom punktförmigen Elektron nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik tatsächlich erzeugten Feldes auffassen. Es ist aber konsequenter, bei einer korpuskularen Auffassung des Elektrons auch das von ihm ausgesandte Licht korpuskular darzustellen. Will man dagegen die Lichtausbreitung als einen Wellenvorgang behandeln, so muß man als Lichtquelle nicht das korpuskulare, sondern das wellentheoretische Elektron benutzen, d. h. die elektromagnetischen Feldgleichungen auf die SCHRÖDINGERSche schwebende Elektronenwolke anwenden.

Dieses Verfahren ist freilich nur angenähert und rein provisorisch. Von seiner Allgemeingültigkeit kann keine Rede sein; dies folgt schon aus der Betrachtung des einfachsten Beispiels eines unbegrenzten sinusförmigen Wellenzuges, wo eine auch nur angenäherte Ortsbestimmung des Elektrons unmöglich ist. Wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, ist hier eine grundsätzliche Umgestaltung der klassischen Elektrodynamik und im Anschluß daran der oben dargestellten „klassischen“ Wellentheorie der Materie notwendig.

Die in (44) auftretenden „Eigenfunktionen“ ψ_n können nach der Formel $\int |\psi_n|^2 dV = 1$ normiert werden. Es gelten ferner zwischen den verschiedenen Eigenfunktionen die folgenden sogenannten *Orthogonalitätsbedingungen* $\int \psi_n \psi_m^* dV = 0$. Diese Beziehungen lassen sich im einfachsten Fall eindimensionaler Probleme folgendermaßen ableiten. Multipliziert man die Gleichung $\frac{d^2 \psi_n}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W_n - U) \psi_n = 0$ mit ψ_m^* und die Gleichung $\frac{d^2 \psi_m^*}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W_m - U) \psi_m^* = 0$ mit ψ_n , und subtrahiert sie auseinander, so erhält man:

$$\frac{d}{dx} \left[\psi_m^* \frac{d\psi_n}{dx} - \psi_n \frac{d\psi_m^*}{dx} \right] + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W_n - W_m) \psi_n \psi_m^* = 0.$$

Bei der Integration über den ganzen Raum (von $x = -\infty$ bis $x = +\infty$)

verschwindet das erste Glied und man erhält unter der Voraussetzung $W_n \neq W_m$ die oben angeführte Orthogonalitätsbedingung. Der Beweis der letzteren für den allgemeinen Fall soll später in Kap. III erbracht werden.

Mit Rücksicht auf die Normalitäts- und Orthogonalitätsbedingungen für die Eigenfunktionen ψ_n erhält man die Formel

$$\int \psi \psi^* dV = \sum_n c_n c_n^*,$$

wo die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist. Diese Formel führt in Verbindung mit der BORNschen Deutung der Größe $\psi \psi^*$ zu folgender korpuskularen Deutung der Koeffizienten c_n : die Modulquadrate („Normen“) dieser Koeffizienten $|c_n|^2 = c_n c_n^*$ sind als die (relativen) *Wahrscheinlichkeiten der entsprechenden gequantelten Zustände anzusehen*.

Betrachtet man statt eines einzigen Wasserstoffatoms eine Gesamtheit von Exemplaren desselben Atoms (die aufeinander keine Wirkung ausüben), so bedeutet $|c_n|^2$ die relative Anzahl der sich im n -ten stationären Zustand befindlichen Exemplare.

Nach der BOHRschen Theorie kann ein Atom aus einem angeregten Quantenzustand *spontan*, d. h. ohne irgendwelche äußere Einwirkung, in einen anderen Quantenzustand mit einer kleineren Energie übergehen, wobei die verlorene Energie als Lichtquant nach der Formel $W_n - W_m = h \nu_{nm}$ ausgestrahlt wird. Diesen sprunghaften Übergangsprozessen der Korpuskulartheorie entspricht nach der Wellentheorie eine kontinuierliche Energieausstrahlung in der Form von elektromagnetischen Wellen, die von den Schwebungen der Elektronenwolke erzeugt werden.

Die nach der klassischen Elektrodynamik pro Zeiteinheit ausgestrahlte Energie setzt sich aus Anteilen zusammen, die von verschiedenen Eigenschwingungspaaren herrühren, also Übergangsprozessen zwischen den verschiedenen gequantelten Zuständen entsprechen. Dividiert man die betreffenden Anteile durch die Anzahl der beteiligten Atome und durch die Größe der ausgestrahlten Energiequanten, so erhält man die *Wahrscheinlichkeit* der verschiedenen spontanen Übergangsprozesse, auf ein Atom und auf die Zeiteinheit bezogen. Es läßt sich auf diese Weise leicht zeigen, daß die Wahrscheinlichkeit des Übergangsprozesses $n \rightarrow m$ (bei $W_n > W_m$) der Summe

$$|x_{nm}|^2 + |y_{nm}|^2 + |z_{nm}|^2 \quad (45)$$

proportional ist, wo die Ausdrücke

$$x_{nm} = \int x \psi_n^* \psi_m dV \text{ usw.} \quad (45a)$$

die sogenannten „Matrixelemente“ der Koordinaten des Elektrons in bezug auf die den Anfangs- und Endzustand charakterisierenden Eigenfunktionen bedeuten (s. Kap. III, § 4).

Neben den spontanen Übergangsprozessen betrachtet man in der BOHRschen Theorie *erzwungene Übergangsprozesse*, die durch äußere Einwirkungen hervorgerufen werden. Dazu gehören unter anderem die mit Lichtabsorption verknüpften Übergänge und insbesondere der photoelektrische Effekt. Wellentheoretisch handelt es sich bei diesen Übergangsprozessen um eine verhältnismäßig langsame Änderung der Amplituden c_n der verschiedenen Eigenschwingungen und folglich auch der zugehörigen *Zustandswahrscheinlichkeiten* oder *Verteilungszahlen* (bei einer Gesamtheit von Exemplaren des betrachteten Systems) $|c_n|^2$. Die von den äußeren Störungskräften hervorgerufene stetige Änderung dieser Zahlen wird korpuskulartheoretisch als Resultat sprunghafter Übergänge von den Zuständen, für welche die Zahlen $|c_n|^2$ abnehmen, zu denjenigen, für welchen sie zunehmen, gedeutet.

Die wellentheoretische Behandlung der erzwungenen Übergangsprozesse läßt sich auf Grund der allgemeinen Differentialgleichung (38a) folgendermaßen durchführen: Man stellt die Potentialfunktion U als Summe der potentiellen Energie der inneren (COULOMBSchen) Kräfte U_0 und der potentiellen Energie der äußeren Störungskräfte U' dar. Man entwickelt ferner die gesuchte Wellenfunktion ψ in eine Reihe von der Gestalt (44) nach den Eigenfunktionen des *ungestörten* Problems. Setzt man diese Reihe in die Differentialgleichung (38a) ein, so zerfällt diese in das folgende lineare Gleichungssystem für die Veränderlichen c_n :

$$\frac{dc_n}{dt} = -\frac{2\pi i}{h} \sum U'_{mn} c_m, \quad (46)$$

wo die Koeffizienten U'_{mn} die Matricelemente der Störungsenergie U' in bezug auf die Amplituden der zugehörigen Eigenfunktionen bedeuten:

$$U'_{mn} = \int U' \psi_m^* \psi_n dV. \quad (46a)$$

Ihre Normen (Modulquadrate) bestimmen die Wahrscheinlichkeiten der entsprechenden erzwungenen Übergangsprozesse.

Die Wirkung des Lichtes läßt sich dabei als die von einem elektrischen Wechselfeld bedingte Störung behandeln. Bei linearen elektrischen Schwingungen mit der Amplitude $E_x^0 = E^0$ ($E_y = E_z = 0$) und mit der Frequenz ν hat man einfach

$$U' = -e x E^0 \cos 2\pi \nu t \quad (46b)$$

(e = Elektronenladung). Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind also proportional dem Quadrate der Schwingungsamplitude, d. h. der Intensität des Lichtes und der Größe $|x_{mn}|^2$, d. h. nach (45) der Wahrscheinlichkeit der entsprechenden spontanen Ausstrahlungsprozesse.

Eine korpuskulare Struktur des Lichtes kommt dabei selbstverständlich gar nicht in Betracht.

§ 18. Mehrkörperproblem und Problem der Wechselwirkung in der Wellenmechanik.

Die SCHRÖDINGERSche Wellengleichung (38a) oder (30) bestimmt die Bewegung oder besser „das Verhalten“ eines Teilchens in einem gegebenen äußeren Kraftfeld.

Wie soll nun das Verhalten von *mehreren* voneinander verschiedenen und *aufeinander wirkenden* Teilchen bestimmt werden?

Nach der „probabilistischen“ oder „statistischen“ Auffassung des physikalischen Geschehens, die im § 11 hinsichtlich eines Teilchens entwickelt worden ist, stellt sich diese Frage folgendermaßen.

Es seien x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 die Koordinaten von zwei verschiedenen Teilchen. Zu bestimmen ist eine Funktion ψ dieser 6 Koordinaten, deren Norm $|\psi|^2$ multipliziert mit dem sechsdimensionalen Volumenelement $dV = dV_1 \cdot dV_2 = dx_1 dy_1 dz_1 \cdot dx_2 dy_2 dz_2$ die Wahrscheinlichkeit der durch dieses Element definierten „Konfiguration“ des betrachteten Systems angibt.

Um die Gleichung, der die gesuchte Funktion ψ genügen muß, aufzufinden, betrachten wir zunächst denjenigen Fall, daß die beiden Teilchen aufeinander *keine Wirkung* ausüben. — Das Vorhanden des ersten Teilchens im Volumelement dV_1 und des zweiten im Volumelement dV_2 stellen in diesem Fall zwei voneinander *unabhängige* Ereignisse dar, so daß die Wahrscheinlichkeit $|\psi|^2 dV_1 dV_2$ ihres gleichzeitigen Auftretens gleich dem Produkte der entsprechenden Wahrscheinlichkeiten $|\psi_1|^2 dV_1$ und $|\psi_2|^2 dV_2$ der beiden einzeln genommenen Ereignisse sein muß. Daraus folgt, daß bei Fehlen von Wechselwirkung die Funktion ψ als das Produkt der Funktionen $\psi_1(x_1, y_1, z_1)$ und $\psi_2(x_2, y_2, z_2)$, die das Verhalten des ersten und des zweiten Teilchens charakterisieren, dargestellt werden kann.

Diese Funktionen mögen der gewöhnlichen SCHRÖDINGERSchen Gleichung (30) genügen mit zwei verschiedenen Maßen m_1, m_2 , Potentialfunktionen $U_1(x_1, y_1, z_1), U_2(x_2, y_2, z_2)$ und Energiekonstanten W_1, W_2 . Multipliziert man die erste Gleichung mit $\frac{1}{m_1} \psi_2$, die zweite mit $\frac{1}{m_2} \psi_1$ und addiert sie dann, so erhält man eine sie zusammenfassende Gleichung

$$\left\{ \frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} [(W_1 + W_2) - (U_1 + U_2)] \right\} \psi_1 \psi_2 = 0$$

für die Produktfunktion $\psi_1 \psi_2 = \psi$.

Diese Gleichung kann in einer ganz naheliegenden Weise auf den Fall verallgemeinert werden, daß die betrachteten Teilchen einer beliebigen durch die gegenseitige potentielle Energie $U_{12}(x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1)$

bestimmten Wechselwirkung unterworfen sind. Zu diesem Zwecke muß man zur Summe ihrer potentiellen Energien in bezug auf das äußere Kraftfeld $U_1 + U_2$ noch das Glied U_{12} hinzufügen und die Summe von zwei Energiekonstanten $W_1 + W_2$ durch die unzerlegbare Gesamtenergie W des ganzen Systems ersetzen.

Auf diese Weise erhält man statt (30) die Gleichung

$$\left. \begin{aligned} & \left[\frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \right] \\ & + \frac{8\pi^2}{\hbar^2} (W - U) \psi = 0, \end{aligned} \right\} \quad (47)$$

wo U die Summe $U_1 + U_2 + U_{12}$ bedeutet. Bei einem allgemeinen, nichtharmonischen Schwingungsvorgang (der einer nichtkonservativen Bewegung entspricht) ist hier W durch den Differentialoperator $-m_1 c^2 - m_2 c^2 - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$ zu ersetzen; dabei nimmt (47) die Gestalt

$$\left. \begin{aligned} & \left[\frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2} \right) \right] \\ & + \frac{4\pi i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{8\pi^2}{\hbar^2} (U + m_1 c^2 + m_2 c^2) \psi = 0 \end{aligned} \right\} \quad (47a)$$

an.

Diese Gleichungen, die man als Wellengleichungen im mehrdimensionalen Konfigurationsraum auffassen darf, bestimmen das Verhalten einer Gesamtheit von beliebig vielen Exemplaren des betrachteten binären Systems — einer Gesamtheit, die durch Verbindung jedes Exemplars des einen Teilchens mit einem beliebigen Exemplar des zweiten entsteht. Das Produkt der Norm von ψ mit dem sechsdimensionalen Volumelement $dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 = dV_1 dV_2$ stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß das erste Teilchen sich im Volumelement dV_1 , das zweite sich gleichzeitig im Volumelement dV_2 befindet. Bei Anwesenheit von Wechselwirkung läßt sich diese Wahrscheinlichkeit natürlich in ein Produkt von zwei den einzelnen Teilchen zugehörigen Wahrscheinlichkeiten nicht aufspalten.

Die angeführten Ergebnisse, deren strengere Begründung im II. Kapitel gegeben werden soll, lassen sich leicht verallgemeinern auf eine beliebige Anzahl von Teilchen, deren Wechselwirkung nach der klassischen Mechanik durch eine gewisse Potentialfunktion ihrer Koordinaten charakterisiert werden kann.

Eine solche Behandlungsweise, bei welcher der Korpuskularbegriff in der Wellengleichung ausdrücklich — als die Anzahl der Variablen-tripel — auftritt, entspricht der BORNschen Auffassung des wellenkorpuskularen Parallelismus, einer Auffassung, nach der nur die Korpuskeln als unmittelbare Realität angesehen werden, während die „Wellen“ bloß die Wahrscheinlichkeit gewisser Korpuskularereignisse bestimmen.

Die in Betracht kommenden Teilchen können voneinander ganz verschieden sein; dabei aber wird durch jedes Teilchen — und durch das ganze von ihnen gebildete System — eine unendliche Anzahl von gleichen Exemplaren dargestellt.

Neben dieser Behandlungsweise des Mehrkörperproblems gibt es noch eine zweite, die besonders von JORDAN, KLEIN und DIRAC entwickelt worden ist, und die als unmittelbare und grundsätzliche Realität gewisse „nichtklassische“ oder „gequantelte“ Wellenvorgänge im gewöhnlichen *dreidimensionalen* Raum betrachtet, ohne den Korpuskularbegriff ausdrücklich in die Grundgleichungen einzuführen. Dieser Begriff bleibt dabei mit dem Wellenbegriff *symbolisch* — im Sinne der oben angeführten Definition des wellen-korpuskularen Parallelismus — verknüpft. Auf diese Weise ist es offenbar unmöglich, das Verhalten solcher mechanischen Systeme zu erfassen, die aus einer beliebigen Anzahl von Teilchen *verschiedener Natur* bestehen. In der Wirklichkeit gibt es aber solche Systeme *nicht*. Wenn die Materie vom „mikroskopischen“ Standpunkt aus betrachtet wird, so besteht sie aus *untereinander gleichen Systemen*, die man als Wasserstoffatome auffassen kann und die weiter in untereinander gleiche Elektronen und untereinander gleiche Protonen zerlegt werden können. Gerade von dieser Einheitlichkeit oder eher *Doppeleinheitlichkeit der Materie* gibt die JORDANSche Wellentheorie eine natürliche rationale Erklärung.

Wir wollen hier auf die anderen Vorzüge der JORDANSchen Behandlung des Mehrkörperproblems gegenüber der oben angedeuteten nicht näher eingehen. Es sei nur erwähnt, daß bei einem System von gleichartigen Teilchen sich die beiden Behandlungsweisen als *praktisch* äquivalent erweisen.

Wir werden zunächst die Protonen außer acht lassen, indem wir sie bloß als Kraftzentra behandeln, und allein das wellenmechanische Verhalten der Elektronen untersuchen.

Da die verschiedenen Elektronen einander gleich sind, kann man sie als verschiedene Exemplare *eines* und desselben Elektrons auffassen. Beim Fehlen einer Wechselwirkung zwischen ihnen kann man ihr Verhalten in einem gegebenen „äußeren“ (von den Protonen herrührenden) elektromagnetischen Felde durch die gewöhnliche dreidimensionale SCHRÖDINGERSchen Gleichung, die sich auf die Exemplarengesamtheit *eines* Elektrons bezieht, charakterisieren. Auf eine ähnliche Weise beschreibt man das Verhalten der *Lichtquanten*; und zwar wird ihre Bewegung, da eine Wechselwirkung zwischen ihnen ausgeschlossen ist, durch ein System von MAXWELL-LORENTZschen Gleichungen für die dreidimensionalen elektromagnetischen Wellen bestimmt.

Es erhebt sich natürlich die Frage, ob es nicht möglich ist, das Verhalten einer beliebigen Anzahl von Elektronen, *unter Berücksichtigung*

ihrer Wechselwirkung, analog, d. h. mittels dreidimensionaler Kathodenwellen, zu beschreiben.

Diese Frage haben JORDAN und KLEIN im positiven Sinne beantwortet.

Der erste Schritt zur Lösung der betrachteten Aufgabe besteht in folgendem:

Die in der SCHRÖDINGERSchen Gleichung auftretende potentielle Energie eines Elektrons U wird dargestellt als Summe der Energie U_0 in bezug auf die äußeren Kräfte und einer Wechselwirkungsenergie von der Form $U' = e \varphi$, wo e die Ladung eines Elektrons und φ das elektrische Potential bedeutet, das durch eine kontinuierliche Verteilung dieser Ladung mit der Volumdichte $\varrho = e \psi \psi^*$ ($\int \psi \psi^* dV = 1$) erzeugt wird. Man behandelt also zunächst das Elektron als eine Punktladung und gleichzeitig als eine Ladungswolke (im SCHRÖDINGERSchen Sinne), wobei die Wechselwirkungsenergie als die gegenseitige Energie dieser beiden Gebilde definiert wird. Das „Selbstopotential“ φ genügt der POISSONSchen Gleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -4\pi\varrho = -4\pi e \psi \psi^*, \quad (48)$$

die gleichzeitig mit der SCHRÖDINGERSchen Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{4\pi i m_0}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (m_0 c^2 + U_0 + e \varphi) \psi = 0 \quad (48 a)$$

zu lösen ist.

Diese Gleichungen bilden ein *nichtlineares* System, was mit dem Superpositionsprinzip unvereinbar ist. Die hierbei eingeführte Beschränkung dieses Prinzips ist aber unentbehrlich, falls man mit einer dreidimensionalen Wellengleichung die Wechselwirkung der verschiedenen Exemplare des Elektrons berücksichtigen will.

Die angenäherte Lösung des obigen Gleichungssystems läßt sich nach der im vorhergehenden Paragraphen skizzierten Störungsmethode durchführen. Man betrachtet nämlich $U' = e \varphi$ als Störungsenergie und setzt

$$\psi = \sum_n \zeta_n(t) \psi_n^0(x, y, z),$$

wo die Funktionen ψ_n^0 die normierten Eigenlösungsamplituden der ungestörten Gleichung (48 a) bedeuten (vorausgesetzt, daß U_0 die Zeit explizite nicht enthält) und $\zeta_n(t)$ die Produkte $c_n e^{-2\pi i \nu_n t}$.

Es ergibt sich dabei für die Veränderlichen ζ_n das folgende Gleichungssystem

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{d\zeta_n}{dt} = -\frac{\partial W}{\partial \zeta_n^*}, \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{d\zeta_n^*}{dt} = \frac{\partial W}{\partial \zeta_n} \quad (49)$$

mit

$$W = \sum_n W_n^0 \zeta_n \zeta_n^* + \sum_{p, q, r, s} A_{pqrs} \zeta_p^* \zeta_q^* \zeta_r \zeta_s, \quad (49 a)$$

wo W_n^0 die den Eigenfunktionen ψ_n^0 entsprechenden Energien sind und A_{pqrs} konstante Koeffizienten, die wir hier nicht näher zu betrachten brauchen.

Das erste Gleichungssystem (49) entspricht bei

$$W = \sum_n W_n^0 \zeta_n \zeta_n^* + \sum_{p,r} U'_{pr} \zeta_p^* \zeta_r$$

dem früher angeführten linearen Gleichungssystem (46). Das zweite folgt daraus durch Übergang zu den komplex konjugierten Größen mit Rücksicht darauf, daß die „Energiefunktion“ $W (= W^*)$ real ist.

Diese beiden Gleichungssysteme (die zuerst von DIRAC eingeführt worden sind) stimmen formal mit den sogenannten „kanonischen Gleichungen“ der klassischen Mechanik überein. Mit der Aufstellung der obigen Gleichungen ist der erste Schritt der betrachteten Theorie beendet. Der zweite Schritt besteht in einer Operation, die von JORDAN als eine *Quantelung der SCHRÖDINGERSchen ψ_n -Wellen* bezeichnet wird. Damit ist gemeint eine *ganzahlige Bestimmung der Amplitudenquadrate dieser Wellen*, d. h. der Größen

$$N_n = c_n^* c_n = \zeta_n^* \zeta_n,$$

die vom korpuskularen Standpunkt aus die Anzahlen der sich in den entsprechenden gequantelten Zuständen befindlichen Elektronen bedeuten, und ferner die *Bestimmung der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen durch diese ganze Zahlen charakterisierten Verteilungen*, d. h. die Ermittlung einer Wahrscheinlichkeitsfunktion von der Form

$$\Phi(N_1, N_2, N_3, \dots, N_n, \dots).$$

Derartige „gequantelte Wellen“ werden in der Strahlungstheorie betrachtet, und zwar bei Festlegung der Korrespondenz zwischen den elektromagnetischen Eigenschwingungen eines Hohlraumes und den zugehörigen Lichtquanten. Sofern es sich um die „Qualitätsbeziehungen“ handelt, bleiben die Wellenamplituden willkürlich. Führt man aber die „quantitative“ Forderung ein, daß die mit jeder Eigenschwingung verbundene elektromagnetische Energie gleich einem *ganzahligen Vielfachen des betreffenden Energiequants $h\nu_n$* ist (was der Ganzzahligkeit der Lichtquanten als Korpuskeln entspricht), so erhält man „gequantelte“ Lichtwellen, d. h. Lichtwellen mit gequantelten Amplituden.

Die gewöhnliche „erststufige“ Quantelung der Korpuskularvorgänge erfolgt in der SCHRÖDINGERSchen Theorie mit Hilfe einer *Wellengleichung*, wobei die Norm der Wellenfunktion ψ (oder ψ_n) die Bedeutung einer Ortswahrscheinlichkeit hat.

Es liegt deshalb nahe zu versuchen, die „Quantelung zweiter Stufe“ auf eine „Überwellengleichung“ mit einer Funktion Ω zurückzuführen, deren Norm gleich der Verteilungswahrscheinlichkeit Φ sein soll.

Wir gehen davon aus, daß die Gleichungen (49) formal mit den sogenannten „kanonischen Gleichungen“ der klassischen Mechanik

$$\frac{d p_x}{d t} = - \frac{\partial H}{\partial x}, \dots; \quad \frac{d x}{d t} = \frac{\partial H}{\partial p_x}, \dots \quad (50)$$

übereinstimmen, die sich aus den gewöhnlichen Bewegungsgleichungen $m \frac{d^2 x}{d t^2} = - \frac{\partial U}{\partial x}, \dots$ ergeben, wenn man als unabhängige Veränderliche neben den Koordinaten die Impulskomponenten $p_x = m v_x, \dots$ des betrachteten Teilchens einführt und unter H die Gesamtenergie, dargestellt als Funktion dieser Veränderlichen

$$H = \frac{1}{2 m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + U, \quad (50a)$$

versteht.

In den Gleichungen (49) spielen die Rolle der Koordinaten die Veränderlichen ζ_n^* und die Rolle der Impulse die Veränderlichen $\frac{h}{2 \pi i} \zeta_n$.

Bei der Untersuchung von gewöhnlichen Störungsproblemen, die eine quadratische Energiefunktion von der Gestalt

$$W = \sum_n W_n^0 \zeta_n \zeta_n^* + \sum_{p r} U'_{p r} \zeta_p^* \zeta_r$$

haben, hat DIRAC vorgeschlagen, die „kanonischen“ Gleichungen (49) durch eine Art von Wellengleichung zu ersetzen, wo die Rolle der Koordinaten die Veränderlichen ζ_n^* spielen und welche sich zu diesen Gleichungen in derselben Weise verhält wie die SCHRÖDINGERSCHE Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8 \pi^2 m_0}{h^2} \left(- \frac{h}{2 \pi i} \frac{\partial}{\partial t} - m_0 c^2 - U \right) \psi = 0$$

zu den Gleichungen (49). Wenn man das in den Klammern stehende belanglose Glied $m_0 c^2$ wegläßt (dies entspricht der Unterdrückung des Faktors $e^{-2 \pi i \frac{m_0 c^2}{h} t}$ im Ausdruck von ψ), so kann man die letzte Gleichung in der Gestalt

$$\left(\underline{H} + \frac{h}{2 \pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi = 0 \quad (51)$$

schreiben, wo \underline{H} den Differentialoperator bedeutet, der sich aus (50a) ergibt, wenn man die Impulskomponenten p_x, \dots durch Elementaroperatoren nach dem Schema

$$p_x \rightarrow \frac{h}{2 \pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \frac{h}{2 \pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \frac{h}{2 \pi i} \frac{\partial}{\partial z} \quad (51a)$$

ersetzt.

Setzt man dementsprechend

$$\frac{h}{2 \pi i} \zeta_n \rightarrow \frac{h}{2 \pi i} \frac{\partial}{\partial \zeta_n^*}, \quad (52)$$

d. h. ersetzt man in der Energiefunktion W die Veränderlichen ζ_n durch die Differentialoperatoren $\frac{\partial}{\partial \zeta_n^*}$, so erhält man statt der kanonischen Gleichungen (49) die entsprechende DIRACsche Gleichung:

$$\left(W + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \Omega = 0. \quad (52a)$$

In der DIRACschen Theorie einer gewöhnlichen Störung durch äußere Kräfte hat der hier auftretende „Energieoperator“ die Bedeutung

$$W = \sum_n W_n^0 \zeta_n^* \frac{\partial}{\partial \zeta_n^*} + \sum_{p,r} U_{pr}' \zeta_p^* \frac{\partial}{\partial \zeta_r^*}.$$

JORDAN und KLEIN haben nun dasselbe Verfahren (oder genauer eine damit äquivalente Matrizenmethode) auf den Ausdruck (49a) übertragen und den Energieoperator durch die Formel

$$W = \sum_n W_n^0 \zeta_n^* \frac{\partial}{\partial \zeta_n^*} + \sum_{p,q,r,s} A_{pqrs} \zeta_p^* \zeta_q^* \frac{\partial^2}{\partial \zeta_r^* \partial \zeta_s^*} \quad (52b)$$

definiert.

Die durch diese Definition bestimmte Funktion Ω von den unendlich vielen Veränderlichen $\zeta_1^*, \zeta_2^*, \dots$ und der Zeit t kann *formal* als Analogon der SCHRÖDINGERSchen Wellenfunktion $\psi(x, y, z, t)$ angesehen werden. Physikalisch haben die Ω -Wellen mit den ψ -Wellen selbstverständlich gar nichts zu tun. Es sei ferner betont, daß die Gleichung (52a) keine Folge der SCHRÖDINGERSchen Gleichung ist, sondern daraus etwa in derselben Weise entsteht, wie die letztere aus den Gleichungen der klassischen Mechanik, so daß man sie tatsächlich als eine „Überwellengleichung“ bezeichnen darf.

In der SCHRÖDINGERSchen Theorie, wo ζ_n^* und ζ_n gewöhnliche komplexe Größen bedeuten, kann man die Verteilungszahlen N_n bloß als Produkte $\zeta_n^* \zeta_n$ definieren. In der DIRACschen Theorie muß man die Größen $\zeta_n^* \zeta_n$ durch die Operatoren $\zeta_n^* \frac{\partial}{\partial \zeta_n^*}$ ersetzen, die mit den entsprechenden Verteilungszahlen nur indirekt verknüpft werden können. Es handelt sich also erstens um eine *Definition* dieser Zahlen und zweitens um die *Transformation* der durch (52a) bestimmten Größe Ω in eine Funktion der letzteren.

Nach DIRAC läßt sich diese Aufgabe folgendermaßen lösen: Wir bemerken zunächst die für gewöhnliche komplexe Größen ζ_n^*, ζ_n gültige Darstellung $\zeta_n = |\zeta_n| e^{i\theta_n}$, $\zeta_n^* = |\zeta_n^*| e^{-i\theta_n}$, fassen ferner die Exponentialausdrücke $e^{i\theta_n}$, $e^{-i\theta_n}$ als zwei zueinander inverse Operatoren auf und setzen *definitionsweise*

$$\left. \begin{aligned} \zeta_n^* &= \sqrt{N_n} e^{-i\theta_n} = e^{-i\theta_n} \sqrt{N_n + 1} \\ \zeta_n &= \sqrt{N_n + 1} e^{i\theta_n} = e^{i\theta_n} \sqrt{N_n} \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Diese Formeln entsprechen der folgenden Definition des Operators θ_n :

$$i\theta_n = \frac{\partial}{\partial N_n}. \quad (53a)$$

In der Tat bedingt der Operator $e^{\pm \frac{\partial}{\partial N_n}}$, auf irgendeine Funktion der Veränderlichen N_1, N_2, \dots angewandt, die Vergrößerung oder die Verkleinerung der betreffenden Veränderlichen (N_n) um 1. Der Operator $\zeta_n^* \zeta_n$ entspricht dabei wegen $e^{-i\theta_n} e^{i\theta_n} = 1$ einer Multiplikation mit N_n . Man hat nämlich nach (48)

$$\zeta_n^* \zeta_n = N_n, \quad \zeta_n \zeta_n^* = N_n + 1. \quad (53b)$$

Diese Formeln stehen in Einklang mit der Beziehung

$$\zeta_n \zeta_n^* - \zeta_n^* \zeta_n \equiv \frac{\partial}{\partial \zeta_n^*} \zeta_n^* - \zeta_n^* \frac{\partial}{\partial \zeta_n} = 1, \quad (53c)$$

welche sich namentlich aus der Anwendung der betreffenden Operatoren auf eine beliebige Funktion $f(\zeta_1^*, \zeta_2^*, \dots)$ ergibt.

Die durch die Formeln (53) definierte Transformation der Veränderlichen ζ_n^* in die Veränderlichen N_n ist ein Spezialfall der sogenannten „kanonischen“ Transformationen.

Führt man im Ausdruck (52a) diese Transformation aus, so erhält man statt (52a) eine Gleichung von derselben Gestalt, wobei aber der Energieoperator \underline{W} die Form

$$\underline{W} = \sum_n W_n^0 N_n + F\left(N, e^{\pm \frac{\partial}{\partial N}}\right) \quad (54)$$

annimmt und Ω als eine *neue* Funktion der Zeit t und der Veränderlichen N_1, N_2, \dots aufzufassen ist. Auf diese Funktion angewandt, ergibt der Operator \underline{W} eine lineare Kombination solcher Funktionen, deren Argumente sich teilweise um 1 oder 2 von N_1, N_2, \dots unterscheiden. Die Differentialgleichung (52a) verwandelt sich also in ein Gleichungssystem von der Gestalt

$$\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + \sum_n W_n^0 N_n\right) \Omega(N_1, N_2, \dots) + \sum B \Omega(N'_1, N'_2, \dots), \quad (54a)$$

wo $N'_n = N_n, N_n \pm 1$ oder $N_n \pm 2$ und die B gewisse Koeffizienten sind, die sich aus den Koeffizienten A_{pqrs} durch Multiplikation mit $\sqrt{N'_p} \sqrt{N'_q} \sqrt{N'_r} \sqrt{N'_s}$ ergeben.

Wenn diese Koeffizienten die Zeit nicht explizite enthalten, kann man

$$\Omega = \Omega^0 \cdot e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} W t}$$

setzen, wo Ω^0 nur von den Veränderlichen N abhängt. Es wird dabei

$$\sum B \Omega(N'_1, N'_2, \dots) = W' \Omega(N_1, N_2, \dots), \quad (55)$$

wo die Größe

$$W' = W - \sum N_n W_n^0 \quad (55a)$$

als die durch die Wechselwirkung der Elektronen bedingte Zusatzenergie anzusehen ist. Was die Funktion $\Omega(N_1, N_2, \dots)$ anbetrifft, so hat ihre Norm

$$|\Omega(N_1, N_2, \dots)|^2, \quad (55b)$$

nach DIRAC-JORDAN-KLEIN die Bedeutung *der relativen Wahrscheinlichkeit der durch die Zahlen N_1, N_2, \dots charakterisierten Elektronenverteilung* nach den verschiedenen, durch die ungestörten SCHRÖDINGERSchen Eigenfunktionen $\psi_n^0(x, y, z)$ definierten gequantelten Zuständen.

Die Verteilungsvariablen N_1, N_2, \dots sind dabei als beliebige nicht-negative ganze Zahlen anzusehen.

Diese Ergebnisse stimmen mit denjenigen, die man nach der am Anfang dieses Paragraphen dargelegten Methode für ein System von beliebig vielen Elektronen erhält, überein, falls man sich dabei auf solche mehrdimensionale Wellenfunktionen $\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots)$ beschränkt, die bezüglich der verschiedenen Elektronen (oder genauer ihrer Koordinaten) *symmetrisch* sind.

Die Gleichungen (55) bilden ein lineares homogenes Gleichungssystem, das nur bei gewissen Werten von W' lösbar ist. Diese Werte ergeben sich als die Wurzeln einer Säkulargleichung, die man durch Nullsetzen der Determinante von (55) erhält. Da diese Determinante von unendlich hohem Range ist, so ist die Anzahl der möglichen „Eigenwerte“ W' und der entsprechenden „Eigenfunktionen“ $\Omega(N_1, N_2, \dots)$ unendlich groß.

Wir können hier auf die Einzelheiten dieser Frage nicht eingehen. Wichtig für uns ist nur die soeben erwähnte Äquivalenz der beiden Methoden zur Behandlung des Mehrkörperproblems für den Spezialfall der *Symmetrie* der SCHRÖDINGERSchen Mehrelektronenfunktion. Die Beschränkung auf solche Funktionen entspricht der BOSE-EINSTEINSchen *Statistik*, die auf einer eigentümlichen, von der üblichen verschiedenen Vorschrift für die Berechnung der Verteilungswahrscheinlichkeiten beruht. Diese Statistik ist ursprünglich nicht auf Elektronen, sondern auf Lichtquanten angewandt worden. PAULI, FERMI und DIRAC haben dann gezeigt, daß die BOSE-EINSTEINSche Statistik *nur* auf elektrisch neutrale Teilchen (oder allgemeiner auf Teilchen mit einer geraden Anzahl von elektrischen Elementarladungen) anwendbar ist und daß sie im Falle von Elektronen durch eine andere, von der üblichen (BOLTZMANNschen) ebenfalls abweichende Statistik zu ersetzen ist, die der Beschränkung auf *antisymmetrische* SCHRÖDINGERSche Mehrelektronenfunktionen entspricht. Diese Funktionen $\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots)$ wechseln bei einer Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen.

JORDAN hat gezeigt, daß die oben dargelegte „gequantelte Wellentheorie“ des Mehrelektronenproblems auch der PAULI-FERMI-DIRACschen Statistik angepaßt werden kann, wenn man die Transformationsformeln (52) durch die folgenden ersetzt:

$$\left. \begin{aligned} \zeta_n^* &= \sqrt{N_n} e^{-i\theta_n} = e^{-i\theta_n} \sqrt{1 - N_n} \\ \zeta_n &= \sqrt{1 - N_n} e^{i\theta_n} = e^{i\theta_n} \sqrt{N_n} \end{aligned} \right\}. \quad (56)$$

Dies entspricht einer neuen Definition des Operators $e^{i\theta_n}$ (und des inversen Operators $e^{-i\theta_n}$). Es wird dabei

$$\zeta_n^* \zeta_n = N_n, \quad \zeta_n \zeta_n^* = 1 - N_n, \quad (56a)$$

d. h. folglich

$$\zeta_n \zeta_n^* + \zeta_n^* \zeta_n = 1, \quad (56b)$$

was in Widerspruch zu der Beziehung (53c) steht, wenn man die ursprüngliche Bedeutung von ζ_n^* und ζ_n beibehalten will. Wenn man aber diese Bedeutung im Einklang mit (56b) ändert, so erhält man für die Verteilungszahlen N_n nur zwei mögliche Werte, und zwar entweder 0 oder 1. Dies bedeutet, daß jeder gequantelte Zustand ψ_n^0 nur von einem Elektron besetzt werden darf.

Dieses sogenannte PAULISche Verbot bildet die Grundlage der FERMI-DIRACschen Statistik (bei Äquivalenz zweier Elektronen muß die antisymmetrische SCHRÖDINGERSche Mehrelektronenfunktion verschwinden).

Wir gehen auf die Weiterentwicklung der JORDANSchen Theorie nicht ein. Es scheint möglich, sie so zu verallgemeinern, daß sie nicht nur die Elektronenmannigfaltigkeit, sondern auch die Protonenmannigfaltigkeit wiedergibt, und zwar durch ein Gleichungssystem, das dem System der MAXWELL-LORENTZschen Gleichungen für die Mannigfaltigkeit der Lichtquanten analog gebaut ist und das die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wechselwirkungen im Einklang mit der Relativitätstheorie berücksichtigt.

Diese Theorie des Lichtes und der Materie, bei der die Materiequanten den Lichtquanten vollkommen analog werden, macht es sehr wahrscheinlich, daß die beiden Arten der Korpuskeln unter gewissen Bedingungen ineinander übergehen können. Die Notwendigkeit solcher gegenseitigen Umwandlungen der Materie in Licht und umgekehrt ist in der letzten Zeit von vielen Forschern (EDDINGTON, JEANS, STERN, MILLIKAN) auf Grund verschiedener astrophysikalischer Daten (Energiebilanz in den Sternen, kosmische Strahlung) behauptet worden. Die Wellentheorie der Materie scheint diese Umwandlungshypothese von prinzipieller Seite zu rechtfertigen.

Zweites Kapitel.

Die Grundgleichungen der Wellenmechanik.

§ 1. Wellenoptik und geometrische Optik.

Nach der allgemeinen Übersicht über die Entwicklung und den heutigen Stand der Wellenmechanik, die wir im ersten Kapitel gegeben haben, wollen wir jetzt zur Frage nach der Gestalt der Grundgleichungen der Wellenmechanik zurückkehren und die Beziehung dieser Gleichungen zu den Gleichungen der Optik einerseits und zu den *Gleichungen der klassischen Mechanik* andererseits eingehend untersuchen.

Vorbereitend wollen wir zunächst die Beziehung der gewöhnlichen „makroskopischen“ Wellenoptik, die der Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{w^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

genügt, zur geometrischen oder „Strahlenoptik“ betrachten.

Bei Beschränkung auf monochromatisches Licht, d. h. auf harmonische Schwingungsfunktionen von der Gestalt

$$\psi = \psi^0(x, y, z) e^{-2\pi i \nu t} \quad (1a)$$

erhalten wir gemäß (1)

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \psi = 0, \quad (1b)$$

wo

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

den LAPLACESchen Operator und

$$\lambda = \frac{w}{\nu}$$

die Wellenlänge bedeutet. Diese ist dabei als eine bekannte Funktion der Koordinaten anzusehen.

Führt man nun den Brechungsindex des betrachteten (als durchsichtig vorausgesetzten) Mediums ein

$$\mu = \frac{c}{w} = \frac{\lambda_0}{\lambda}, \quad (2)$$

wo $\lambda_0 = \frac{c}{\nu}$ die Wellenlänge des Lichtes im leeren Raume bedeutet, so kann man die Gleichung (1b) in die Gestalt

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \mu^2 \psi = 0. \quad (2a)$$

umformen. Die Frage nach der Abhängigkeit der Lichtfortpflanzung im betrachteten Medium von dessen „optischer Inhomogenität“ reduziert sich also mathematisch auf die nach der Beschaffenheit der Funktion $\mu(x, y, z)$.

Den Modul der komplexen Größe ψ können wir als die *Schwingungsamplitude* im betreffenden Punkt und das Argument, d. h. die Funktion $\varphi(x, y, z, t)$ in der Formel

$$\psi = |\psi| e^{i\varphi}, \quad (3)$$

als die *Phase* der Lichtschwingungen betrachten. Man hat offenbar nach (1a):

$$\varphi = 2\pi(f(x, y, z) - \nu t), \quad (3a)$$

wo $f(x, y, z)$ eine Funktion der Koordinaten bedeutet, die die Gestalt der „Wellenflächen“, d. h. der Flächen konstanter Phase (bei gegebenem Wert von t) bestimmt. Bei ebenen Sinuswellen — die nur in einem homogenen Medium möglich sind — hat man z. B.:

$$f(x, y, z) = k_x x + k_y y + k_z z = \frac{\mu}{\lambda_0} (x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma),$$

wo α, β, γ die Winkel der Wellennormale (Fortpflanzungsrichtung) mit den Koordinatenachsen sind.

An diesem Beispiel läßt sich leicht erkennen, daß auch bei beliebigen Wellen die Funktion f in der Form

$$f(x, y, z) = \frac{1}{\lambda_0} s(x, y, z) \quad (3b)$$

geschrieben werden kann, wo $s(x, y, z)$ seiner *Größenordnung* nach gleich dem Produkte von μ mit einer der Koordinaten ist. Die letzte Formel bestimmt also die Abhängigkeit der Wellenfunktion f von der *Vakuumwellenlänge* (oder „wahren“ Wellenlänge) des betrachteten Lichtes. Da μ gewöhnlich von 1 nicht sehr verschieden ist, hat λ_0 dieselbe Größenordnung wie die effektive („scheinbare“) Wellenlänge $\lambda = \frac{\lambda_0}{\mu}$.

Je kleiner λ_0 ist, desto schneller ändert sich f und folglich auch ψ als Funktion der Koordinaten. Die durch die Phasenfunktion f (oder φ) bedingte Änderung der Schwingungsfunktion ψ beim Übergang von einem Raumpunkt zu einem anderen muß folglich bei kleinen Werten von λ_0 viel größer sein als diejenige Änderung, welche durch die Amplitudenfunktion $|\psi|$ bedingt wird.

Die letztere stellt also im Vergleich mit φ eine sich *verhältnismäßig langsam ändernde* Funktion der Koordinaten dar, und zwar ändert sie sich (relativ) desto langsamer, je kleiner die Wellenlänge λ_0 ist. Im Grenzfalle *sehr kurzer Lichtwellen* kann man deshalb bei der Differentiation des Ausdrucks (3) die Amplitude $|\psi|$ als *konstant* betrachten.

Die exakte Wellengleichung (2a) läßt sich unter dieser Bedingung durch die angenäherte Gleichung

$$\Delta e^{i\varphi} + \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \mu^2 e^{i\varphi} = 0 \quad (4)$$

ersetzen, woraus man die Phasenfunktion f und folglich die Gestalt

der Wellenflächen unabhängig von der Amplitudenfunktion ermitteln kann.

Berücksichtigt man die Formeln

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{i\varphi} = i e^{i\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{i\varphi} = i e^{i\varphi} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + i^2 e^{i\varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2,$$

so wird

$$\Delta e^{i\varphi} = i e^{i\varphi} \Delta \varphi - e^{i\varphi} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 \right]$$

oder, nach (3a) und (3b),

$$\Delta e^{i\varphi} = \frac{2\pi}{\lambda_0} i e^{i\varphi} \Delta s - e^{i\varphi} \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \left[\left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial z} \right)^2 \right].$$

Man erhält also, nach (4), die folgende Differentialgleichung für die Funktion s :

$$\frac{\lambda_0}{2\pi i} \Delta s + \left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial z} \right)^2 = \mu^2. \quad (4a)$$

Da wir zu dieser Gleichung unter der Voraussetzung eines sehr kleinen λ_0 gelangt sind, müssen wir, um konsequent zu sein, das erste λ_0 als Faktor enthaltende Glied weglassen — um so mehr, als das Vorhandensein dieses Gliedes mit einem reellen Wert der Phasenfunktion unvereinbar ist.

Die gesuchte angenäherte Form der Wellengleichung (2a) für den Grenzfall $\lambda_0 \rightarrow 0$ lautet also

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial z} \right)^2 = \mu^2. \quad (5)$$

Die Funktion s wird gewöhnlich als „Eikonal“ und die Gleichung (5) als „Eikonalgleichung“ bezeichnet.

Die Gleichung (4a) würde mit der exakten Wellengleichung vollkommen äquivalent sein, wenn man die Funktion s durch die Formel

$$s = \lambda_0 f + \frac{\lambda_0}{2\pi i} \log |\psi|$$

definierte. Dies würde der Einführung der Amplitude $|\psi|$ in die Exponentialfunktion, d. h. dem Ersetzen der reellen Phase φ durch eine komplexe Phasenfunktion $\varphi' = \varphi - i|\psi|$ (gemäß $|\psi| e^{i\varphi} = e^{i(\varphi - i|\psi|)}$) entsprechen.

Die Ableitungen $\frac{\partial s}{\partial x}$, $\frac{\partial s}{\partial y}$, $\frac{\partial s}{\partial z}$ können als die rechtwinkligen Komponenten eines Vektors angesehen werden, und zwar des *Gradienten* der Funktion s . Dieser Vektor ($\text{grad } s$) hat in jedem Punkt eine zur entsprechenden Wellenfläche $s = \text{konst.}$ senkrechte Richtung (wegen $ds \equiv \frac{\partial s}{\partial x} dx + \frac{\partial s}{\partial y} dy + \frac{\partial s}{\partial z} dz = 0$). Er bestimmt demnach die Richtung des durch den betreffenden Punkt hindurchgehenden Licht-

strahles und kann deshalb als *Strahlenvektor* bezeichnet werden. Die Gleichung (5), die man in der Gestalt

$$(\text{grad } s)^2 = \mu^2 \quad (5a)$$

schreiben kann, besagt, daß der Betrag des Strahlenvektors gleich dem Brechungsindex ist.

Betrachtet man die physikalische Bedeutung der Eikonalfunktion s etwas näher, so wird diese Tatsache ganz offensichtlich. Die Größe

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} s - 2\pi \nu t,$$

die die Phase der Lichtschwingungen definiert, muß in der Tat für jeden Augenblick ($t = \text{konst.}$) auf jeder Wellenfläche einen konstanten Wert behalten und sich am schnellsten in der Richtung der dazu orthogonalen Linien, d. h. in der Richtung der Lichtstrahlen ändern. Eine Änderung der Phase um $d\varphi$, die einer infinitesimalen Verschiebung $d\sigma$ längs eines dieser Strahlen (bei $t = \text{konst.}$) entspricht, muß aber, *nach der Definition der Wellenlänge λ* , gleich $2\pi \frac{d\sigma}{\lambda}$ sein. Man hat folglich

$$d\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} ds = \frac{2\pi}{\lambda} d\sigma, \quad (6)$$

d. h.

$$\frac{ds}{d\sigma} = \frac{\lambda_0}{\lambda} = \mu, \quad (6a)$$

was mit der Gleichung (5) gleichbedeutend ist.

Da aber diese Gleichung nicht streng richtig ist, so muß die angeführte Überlegung einen Fehler enthalten. Dieser Fehler liegt, wie man leicht einsehen kann, in der Bestimmung der Phasenänderung längs eines Strahles (σ) nach der Formel $d\varphi = 2\pi \frac{d\sigma}{\lambda}$. Diese Formel ist nur für den Spezialfall, daß Δs verschwindet, (insbesondere also für den Fall von ebenen Sinuswellen) gültig. Sonst ist sie mit der Definition der Wellenlänge — gemäß der exakten Gleichung (2a) — streng genommen *unvereinbar*.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob der mit der Einführung der angenäherten „Strahlengleichung“ (5) an Stelle der exakten „Wellengleichung“ (2a) verknüpfte Fehler nicht wesentlich wäre. Daß das aber nicht so ist, kann man schon daraus erkennen, daß die Strahlengleichung im Gegensatz zur Wellengleichung *die Wellenlänge λ_0 gar nicht enthält*. Alle Erscheinungen, die durch die *endlichen* Wellenlängen des Lichtes bedingt werden, z. B. die *Interferenz-* und *Beugung*, können also durch die Strahlengleichung nicht erfaßt werden. Mit dieser Gleichung kann man — näherungsweise — nur solche optische Erscheinungen beschreiben, die allein durch die Beschaffenheit der Brechungsindexfunktion $\mu(x, y, z)$ bestimmt sind. Es sind dies die Erscheinungen der sogenannten *geometrischen Optik*, die ausschließlich von der Gestalt

der Lichtstrahlen abhängen und sich im einfachsten Falle von zwei oder mehreren aneinandergrenzenden *homogenen* Medien auf die *Geradlinigkeit* der Strahlen in jedem einzelnen Medium und ihre *Brechung* an der Grenzfläche von zwei verschiedenen Medien zurückführen lassen.

Es könnte ferner scheinen, daß es zur angenäherten Beschreibung der von der Wellenlänge abhängigen Interferenz- und Beugungserscheinungen genügt, von der durch die Näherungsgleichung (5) bestimmten Funktion s zur Schwingungsfunktion

$$\psi = A e^{2\pi i \left(\frac{s}{\lambda_0} - \nu t \right)} \quad (7)$$

zurückzukehren, wo A die bisher unbestimmt gebliebene (und nicht näher zu bestimmende) langsam veränderliche Amplitudenfunktion $|\psi|$ bedeutet. Dieser Gedanke erweist sich aber in Wirklichkeit als nicht durchführbar. Die Interferenzerscheinungen setzen voraus, daß zwei verschiedene Wellensysteme in demselben Medium sich ohne gegenseitige Störung fortpflanzen können, wobei die resultierende Schwingungsfunktion ψ sich aus den Schwingungsfunktionen der beiden einzelnen Wellensysteme additiv, d. h. nach der Formel $\psi = \psi_1 + \psi_2$, zusammensetzt. Diese Additivität oder „Superpositionsfähigkeit“ der durch ψ charakterisierten Größen kommt mathematisch in der *Linearität* der Wellengleichung zum Ausdruck, welcher die Funktionen ψ genügen.

Setzt man nun gemäß (7) in der Näherungsgleichung (5)

$$s = \frac{\lambda_0}{2\pi i} \log \psi + \text{konst.}, \quad (7a)$$

wobei die Amplitude A wieder als konstant zu behandeln ist, so erhält man statt einer *linearen* Differentialgleichung zweiter Ordnung für ψ die folgende *quadratische* Differentialgleichung erster Ordnung

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right)^2 + \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \mu^2 \psi^2 = 0, \quad (7b)$$

die mit dem Superpositionsprinzip für ψ unvereinbar ist.

§ 2. Geometrische Optik und Korpuskularmechanik.

Der Unterschied zwischen der Wellenoptik und der durch die „Strahlengleichung“ (5) bestimmten geometrischen Optik läßt sich besonders klar erkennen, wenn wir mittels des Strahlenbegriffes von der Wellentheorie des Lichtes zur Korpuskulartheorie überzugehen versuchen. Wir wollen also versuchen, die Lichtstrahlen als die Bahnen gewisser Korpuskeln zu betrachten, die sich nach der klassischen (NEWTONSchen) Mechanik in einem durch den Brechungsindex μ bestimmten Kraftfeld bewegen. Es ergibt sich dabei, daß die aus der Strahlungsgleichung folgenden Ergebnisse mit denen der klassischen

Mechanik vollkommen übereinstimmen, während bei der exakten Wellengleichung von einer solchen Übereinstimmung keine Rede ist (weil es in der klassischen Mechanik kein Analogon zur Interferenz des Lichtes gibt).

Die Gleichung (5) ist die Verallgemeinerung des SNELLIUSSchen Brechungsgesetzes für Wellen von beliebiger Gestalt, die sich in einem optisch inhomogenen Medium fortpflanzen.

Um dies einzusehen, schreiben wir die Strahlengleichung in der Form (6a)

$$\frac{ds}{d\sigma} = \mu$$

und betrachten sie als eine Vorschrift für die geometrische Konstruktion der Wellenflächen $s = \text{konst.}$ Ist die Fläche $s = \text{konst.}$, die durch einen gegebenen Punkt hindurchgeht, bekannt, so kann man nach dieser Gleichung eine andere, unendlich nahe liegende Fläche konstruieren. Dazu muß man nämlich von jedem Punkte der ersten Fläche in der Richtung der Normalen eine infinitesimale Strecke mit einer dem betreffenden Wert von μ *umgekehrt proportionalen Länge* $d\sigma$ abtragen (nach $ds = \mu d\sigma = \text{konst.}$). Der Ort der Endpunkte dieser Strecken ist die gesuchte zweite Wellenfläche. Von dieser kann man in derselben Weise zur folgenden übergehen und schließlich die Wellenfläche konstruieren, die durch einen beliebigen Raumpunkt hindurchgeht. *Die Wahl der ursprünglichen Fläche bleibt dabei vollkommen willkürlich.*

Die Konstruktion, die wir in Kap. I § 2 bei der Ableitung des Brechungsgesetzes vom wellentheoretischen Standpunkt aus angewandt haben, ist offenbar ein Spezialfall der eben genannten, bei dem der Brechungsindex des zweiten Mediums relativ zum ersten (Vakuum) durch den reziproken Wert des Verhältnisses der Wellengeschwindigkeiten, d. h. nach der Formel

$$\mu = \frac{c}{v} \quad (8)$$

bestimmt ist.

Bei der Ableitung des Brechungsgesetzes nach der Korpuskulartheorie des Lichtes mußten wir erstens den Brechungsindex durch das direkte Verhältnis der Bewegungsgeschwindigkeiten

$$\mu = \frac{v}{c} \quad (8a)$$

definieren (für das Vakuum schreiben wir der Wellen- und der Korpuskulargeschwindigkeit denselben Wert c zu) und zweitens eine *potentielle Energie* der Lichtkorpuskeln einführen, die für jedes homogene Medium durch seinen Brechungsindex (relativ zum Vakuum) bestimmt ist. Diese potentielle Energie U eines Lichtkorpuskels muß so defi-

niert werden, daß ihre Änderung beim Übergang von einem Medium zu einem anderen entgegengesetzt gleich der Änderung der kinetischen Energie wird, d. h. daß die Gesamtenergie des Teilchens

$$W = \frac{1}{2} m v^2 + U \quad (9)$$

konstant bleibt.

Durch Vergleich dieser Formel mit der vorhergehenden erhalten wir für die potentielle Energie

$$U = W - \frac{1}{2} c^2 m \mu^2 \quad (W = \text{konst.}). \quad (9a)$$

Dies Ergebnis läßt sich leicht für ein beliebiges optisch *inhomogenes Medium* verallgemeinern. Vom Standpunkte der korpuskularen Lichttheorie muß man ein solches Medium als ein statisches *Kraftfeld* auffassen, das auf jede Korpuskel mit der Kraft

$$\mathfrak{F} = - \text{grad } U = \frac{1}{2} c^2 m \text{ grad } (\mu^2) \quad (9b)$$

oder, in Komponentendarstellung,

$$F_x = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad F_y = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad F_z = - \frac{\partial U}{\partial z}$$

wirkt.

Wenn μ eine stetige Ortsfunktion ist, bleibt diese Kraft endlich; eine sprunghafte Änderung von μ an der Grenzfläche zweier verschiedenen Medien tritt nur bei einem unendlich starken Kraftfeld von normaler Richtung in der unendlich dünnen Grenzschicht auf.

Der letzte Fall ist von uns schon in Kap. I untersucht worden. Wir wollen hier deshalb nur den ersten Fall betrachten und nachweisen, daß die NEWTONSchen Bewegungsgleichungen

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x}, \quad m \frac{d^2 y}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial y}, \quad m \frac{d^2 z}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial z} \quad (10)$$

mit denjenigen äquivalent sind, die sich durch korpuskulare Deutung der Strahlengleichung (5) ergeben.

Ersetzt man in (5) μ^2 durch den aus (9a) folgenden Ausdruck

$$\mu^2 = \frac{2}{c^2 m} (W - U),$$

so erhält man die Gleichung

$$\left(\frac{\partial s}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial z}\right)^2 = \frac{2}{c^2 m} (W - U), \quad (10a)$$

welche zur Bestimmung der Funktion $s(x, y, z)$ dient. Die korpuskularmechanische Bedeutung dieser Funktion (die vom wellentheoretischen Standpunkt aus die Phase bestimmt) läßt sich aus den Beziehungen $\frac{ds}{d\sigma} = \mu$ und $\mu = \frac{v}{c}$ erkennen, wenn man berücksichtigt, daß die Lichtstrahlen

als die Bahnen der Lichtkorpuskeln betrachtet werden müssen. Man sieht also, daß der mit c multiplizierte Vektor $\text{grad } s$ nach Größe und Richtung mit der Geschwindigkeit v zusammenfällt. Es gilt also

$$v_x = c \frac{\partial s}{\partial x}, \quad v_y = c \frac{\partial s}{\partial y}, \quad v_z = c \frac{\partial s}{\partial z}. \quad (10b)$$

Die Funktion s , oder genauer $-cs$, spielt also für den Geschwindigkeitsvektor v dieselbe Rolle, wie die potentielle Energie für den Kraftvektor \mathfrak{F} .

Bevor wir den Beweis der Äquivalenz der Bewegungsgleichungen (10) und der Gleichung (10a) in Verbindung mit den Beziehungen (10b) erbringen, wollen wir den Grund ihrer äußerlichen Verschiedenheit aufklären. Dieser Grund besteht darin, daß die Gleichungen (10) sich auf die Bewegung irgendeines, aber eines *bestimmten* Teilchens beziehen, während die Gleichung (10a) die Bewegung einer *Gesamtheit von unendlich vielen* gleichartigen Teilchen mit derselben Gesamtenergie W bestimmt. Diese Teilchen, *die aufeinander keine Wechselwirkung ausüben* und die man als bloß verschiedene *Exemplare* desselben Teilchens auffassen kann, erfüllen den Raum (oder das betrachtete Raumgebiet) *kontinuierlich*, d. h. derart, daß in jedem Raumpunkt zu einem beliebigen Augenblick sich immer *irgendein* Teilchen befindet, das sich dabei mit der durch (10b) bestimmten Geschwindigkeit v bewegt. Da die Funktion s von t unabhängig ist, so muß auch diese Geschwindigkeit für jeden Raumpunkt (x, y, z) nach Richtung und Größe konstant bleiben. Wir erhalten also ein Bild, das an die stationäre Bewegung einer den Raum kontinuierlich erfüllenden Flüssigkeit erinnert. Der Unterschied besteht nur darin, daß dort neben den äußeren Kräften noch innere Wechselwirkungskräfte, die sich makroskopisch als hydrostatischer Druck äußern, berücksichtigt werden müssen, während bei der *stationären Bewegung eines „Exemplarenkontinuums“* desselben Teilchens irgendwelche „innere“ Kräfte ausgeschlossen sind.

Wenn man nun in diesem Exemplarenkontinuum die Bewegung eines *bestimmten* Teilchens verfolgt, so erhält man auf Grund der Gleichung (10a) und der Beziehungen (10b) genau die NEWTONSchen Bewegungsgleichungen (10).

Um dies einzusehen, betrachten wir ein Teilchen, das sich im Augenblick t in dem Raumpunkte mit den Koordinaten x, y, z befindet. Im nächsten Augenblick $t + dt$ ist die Lage desselben Teilchens durch die Koordinaten $x + dx, y + dy, z + dz$ bestimmt. Dabei kann man in erster Näherung $dx = v_x dt, dy = v_y dt, dz = v_z dt$ setzen, wo v_x, v_y, v_z die Komponenten der Geschwindigkeit im *ursprünglichen* Punkt bedeuten. Die Änderung dieser Geschwindigkeitskomponenten während der Zeit dt läßt sich in derselben Annäherung durch die Formeln

$$\begin{aligned} d v_x &= v_x(x + dx, y + dy, z + dz) - v_x(x, y, z) \\ &= \frac{\partial v_x}{\partial x} dx + \frac{\partial v_x}{\partial y} dy + \frac{\partial v_x}{\partial z} dz = \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} \cdot v_x + \frac{\partial v_x}{\partial y} \cdot v_y + \frac{\partial v_x}{\partial z} \cdot v_z \right) dt \text{ usw.} \end{aligned}$$

bestimmen. Drückt man hier nach den Relationen (10b) v_x , v_y , v_z durch die Funktion s aus, so erhält man

$$\frac{dv_x}{dt} = c^2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \frac{\partial s}{\partial x} + \frac{\partial^2 s}{\partial y \partial x} \frac{\partial s}{\partial y} + \frac{\partial^2 s}{\partial z \partial x} \frac{\partial s}{\partial z} \right) = \frac{c^2}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial s}{\partial z} \right)^2 \right]$$

oder folglich, nach (10a),

$$\frac{dv_x}{dt} = - \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial x}$$

und ähnliche Gleichungen für v_y und v_z . Diese sind aber gerade die NEWTONSchen Bewegungsgleichungen (10).

Aus ihrer Äquivalenz mit der „Strahlengleichung“ (10a) kann man schließen, daß die Korpuskulartheorie des Lichtes äquivalent ist mit derjenigen Näherung der Wellentheorie, die auf der Strahlengleichung (5) beruht und die geometrische Optik ergibt.

Solche „feinere“ optische Erscheinungen wie die Interferenz und Beugung, die durch die endliche *Wellenlänge* der Lichtschwingungen und ihre Superpositionsfähigkeit („Additivität“) bedingt sind, lassen sich im Rahmen dieser Näherung der Wellentheorie ebensowenig erklären, wie im Rahmen der ihr äquivalenten korpuskularen Theorie des Lichtes.

§ 3. Korpuskular- und Wellenmechanik.

Man glaubte bisher, daß die in den Gleichungen (10) oder (10a, b) ausgedrückten Gesetze der klassischen Mechanik, wenn nicht für Licht, so jedenfalls für die gewöhnliche Materie streng gültig seien, falls man sich auf kleine Geschwindigkeiten beschränkt und von den relativistischen Korrekturen absieht. Die in der letzten Zeit vorgenommene Erweiterung und Vertiefung der Analogie zwischen Licht und Materie zwingt uns aber, diese klassischen Gleichungen als unrichtig — und zwar in genau demselben Sinne für *beide* — anzusehen.

In Kap. I haben wir aus der Vorstellung der Materiewellen die SCHRÖDINGERSche Grundgleichung der neuen Wellenmechanik hergeleitet. Ihre Beziehung zu den klassischen Bewegungsgleichungen eines materiellen Teilchens blieb dabei unbeachtet. Die Betrachtungen der zwei vorhergehenden Paragraphen erlauben eine neue Ableitung und strengere Begründung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung, die ihre enge Beziehung zur Wellenoptik einerseits und zur Korpuskularmechanik andererseits klar zutage bringt.

Man könnte zunächst glauben, daß eine Wellentheorie der Materie von der Korpuskulartheorie nicht nur in ihrem Wesen, sondern auch in der Gestalt ihrer Grundgleichungen vollkommen verschieden sein müßte. Wir haben aber soeben gesehen, daß die Grundgleichung der korpuskularen Optik formal mit der angenäherten Gleichung für die Phasenfunktion der Wellenoptik übereinstimmt. Einer grundsätzlichen Ände-

rung in unseren Vorstellungen kann demnach eine scheinbar nur unwesentliche Abwandlung in der *Form* der Grundgleichungen entsprechen; die begriffliche Umwälzung äußert sich dabei nur in der physikalischen Deutung der in diesen Grundgleichungen auftretenden Größen.

Die NEWTONSche Korpuskularoptik beruht einfach darauf, daß man die NEWTONSche Korpuskularmechnik auf gewöhnliche materielle Teilchen anwendet, die als Lichtkorpuskeln bezeichnet werden. Diese Korpuskularmechnik muß sich zur SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik genau so verhalten wie die Korpuskularoptik zur Wellenoptik. Die Grundgleichung der Wellenmechanik muß sich also aus der Grundgleichung der Wellenoptik

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} \mu^2 \psi = 0$$

durch denselben Ansatz

$$\mu^2 = \frac{2}{c^2 m} (W - U) \quad (11)$$

ergeben wie die korpuskularmechnische Gleichung (10a) aus der Strahlengleichung (5).

Setzt man noch — definitionsgemäß oder gemäß der DE BROGLIEschen Relation —

$$\lambda_0 = \frac{m c}{h}, \quad (11a)$$

so erhält man

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi = 0. \quad (12)$$

Das ist aber gerade die uns schon bekannte SCHRÖDINGERSche Wellengleichung [vgl. I (30), § 14].

Wir haben früher die Phasenfunktion s durch die Formel

$$\psi = \text{konst. } e^{2\pi i \left(\frac{s}{\lambda_0} - \nu t \right)}$$

eingeführt, wobei die Amplitudenfunktion $|\psi|$ als eine Konstante behandelt wurde. Wir wollen jetzt diese Voraussetzung fallen lassen, d. h. die obige Formel als die exakte Definition der Funktion s betrachten. Ferner wollen wir statt s die Funktion

$$S = m c s - h \nu t = h \left(\frac{s}{\lambda_0} - \nu t \right) \quad (13)$$

eingeführen, d. h.

$$\psi = \text{konst. } e^{\frac{2\pi i}{h} S} \quad (13a)$$

oder

$$S = \frac{h}{2\pi i} \lg \psi \quad (13b)$$

setzen. Man erhält dabei aus (12) die folgende Gleichung für die Funktion S [vgl. (4a)]:

$$\frac{h}{2\pi i} \Delta S + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 + 2m(U - W) = 0. \quad (14)$$

Aus dieser exakten Gleichung, der im allgemeinen ein komplexer Wert von S entspricht, ergibt sich bei $\hbar = 0$ die Gleichung

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 + 2m(U - W) = 0, \quad (14a)$$

die man auch aus (10a) mit Rücksicht auf (11a) und (13) direkt erhalten kann. Diese Gleichung ist in Verbindung mit den aus (10b) folgenden Beziehungen

$$m v_x = \frac{\partial S}{\partial x}, \quad m v_y = \frac{\partial S}{\partial y}, \quad m v_z = \frac{\partial S}{\partial z} \quad (14b)$$

äquivalent den NEWTONSchen Bewegungsgleichungen (10).

Diese Form der NEWTONSchen Bewegungsgleichungen ist zuerst von HAMILTON und JACOBI aufgestellt und zur Lösung verschiedener mechanischer Probleme angewandt worden. Aber niemand — bis DE BROGLIE und SCHRÖDINGER — hat daran gedacht, die formale Analogie zwischen Mechanik und geometrischer Optik, die in der Ähnlichkeit der HAMILTON-JACOBISchen Gleichung (14a) und der Eikonalgleichung (5) zum Ausdruck kommt, als Ausgangspunkt für eine Umwälzung der Mechanik im Sinne der Wellentheorie zu benutzen.

Die Tatsache, daß die Hinzufügung des Zusatzgliedes $\frac{\hbar}{2\pi i} \Delta S$ zur Gleichung (14a), d. h. der Übergang von (14a) zur Gleichung (14) oder zur äquivalenten Gleichung (12), keine oberflächliche Abwandlung, sondern eine *grundsätzliche Umbildung* der klassischen Mechanik bedeutet, läßt sich folgendermaßen einsehen:

Eine korpuskulare Deutung der durch die Gleichung (12) bestimmten Wellenfunktion ψ ist *unmöglich*, wenn man sich das Teilchen, dessen Bewegung untersucht wird, *in einem einzigen „Exemplar“* vorstellt. Wie schon erwähnt, entspricht die HAMILTON-JACOBISche Form der NEWTONSchen Bewegungsgleichungen einer kontinuierlich verteilten Exemplarengesamtheit des betrachteten Teilchens. Die räumliche *Dichte* dieses „*Exemplarenkontinuums*“ bleibt dabei ganz willkürlich, denn wir können immer ein bestimmtes Exemplar ins Auge fassen und seine Bewegung beliebig weit verfolgen, ohne uns um die anderen Exemplare zu kümmern. Vom Standpunkte der „korrigierten“ HAMILTON-JACOBISchen Gleichung (14), d. h. vom Standpunkte der Wellenmechanik aus, erhält dagegen die Frage nach der „Exemplardichte“ eine grundsätzliche physikalische Bedeutung; denn in diesem Falle kann man mittels der Beziehungen (14b) zu irgendwelchen Bewegungsgleichungen für ein bestimmtes Exemplar des betrachteten Teilchens *nicht* gelangen. Da die Verfolgung eines bestimmten Exemplars in Raum und Zeit unmöglich ist, so hat es keinen Sinn, überhaupt von „bestimmten“ Exemplaren zu sprechen; man kann allein die raumzeitliche Änderung der Exemplardichte untersuchen.

Bei komplexen Werten der Funktion S (die sich auf Grund der

Gleichung (14) ergeben) wird die Bestimmung der Geschwindigkeit eines Teilchens aus den Formeln (14b) sinnlos; andererseits muß dann die Amplitude $|\psi|$, die für die Exemplarendichte maßgebend ist, nach (13a) eine bestimmte Ortsfunktion werden. Wenn man S aus der Gleichung (14a) bestimmte, so würde $|\psi|$ für solche Gebiete, wo S reell ist, einen konstanten Wert annehmen. Da in der klassischen Mechanik die anderen Gebiete ausgeschlossen sind, mußte man für sie die Exemplarendichte gleich Null setzen unabhängig von dem entsprechenden Wert von ψ .

Die Anzahl der Exemplare kann selbstverständlich nur in einem relativen Maß definiert werden. Am zweckmäßigsten ist es, die Gesamtzahl der Exemplare im ganzen Raum gleich 1 zu setzen. Dann kann man die Anzahl der in einem Volumelement dV befindlichen Exemplare ϱdV als die *Wahrscheinlichkeit* für das Vorhandensein des betrachteten Teilchens in diesem Volumelement und die „Exemplarendichte“ ϱ als die schon in Kap. I eingeführte „Wahrscheinlichkeitsdichte“ deuten.

Diese Exemplaren- oder Wahrscheinlichkeitsdichte definieren wir durch die SCHRÖDINGER-BORNSCHE Formel

$$\varrho = |\psi|^2 = \psi \psi^* \quad (15)$$

mit der Bedingung

$$\int \psi \psi^* dV = 1. \quad (15a)$$

Wir wollen neben der skalaren Größe ϱ noch eine Vektorgröße \mathbf{j} derselben „statistischen“ Art einführen, die als „Exemplarenstromdichte“ oder als „wahrscheinliche Stromdichte“ bezeichnet werden mag. In der klassischen Mechanik läßt sich diese Größe als das Produkt von ϱ mit dem Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} definieren, wobei \mathbf{v} durch die Formeln (14b) bestimmt wird. Diese Formeln können auf komplexe Werte von S nicht angewandt werden; es liegt aber nahe, sie für diesen Fall durch den verallgemeinerten *Ansatz*

$$\mathbf{v} = \Re \frac{1}{m} \text{grad } S \quad (16)$$

zu bestimmen, wo \Re den reellen Teil der betreffenden komplexen Größe bedeutet. Setzt man hier für S den Ausdruck (13b) ein, so erhält man

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{4\pi i m} \left(\frac{1}{\psi} \text{grad } \psi - \frac{1}{\psi^*} \text{grad } \psi^* \right). \quad (16a)$$

Daraus folgt nach dem oben Gesagten

$$\mathbf{j} = \varrho \mathbf{v} = \frac{\hbar}{4\pi i m} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*) = \Re \frac{\hbar}{2\pi m i} \psi^* \text{grad } \psi. \quad (16b)$$

Es sei bemerkt, daß dieser Ausdruck im Einklang ist mit dem in Kap. I § 16 gefundenen Ausdruck (43) für die mittlere Geschwindigkeit eines Wellenpakets. Es gilt nämlich

$$\bar{\mathbf{v}} = \int \mathbf{j} dV.$$

§ 4. Wellenmechanik nichtstationärer Vorgänge.

Nach der Korpuskularmechanik müssen die Größen ρ und \mathbf{j} miteinander durch die sogenannte *Kontinuitätsgleichung*

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = 0 \quad (17)$$

verknüpft sein, die bekanntlich in der Hydrodynamik die Differentialform des Erhaltungssatzes der Materie darstellt. Auf unser Exemplarenkontinuum angewandt, muß diese Gleichung *den Erhaltungssatz der Exemplarenzahl* oder der *Wahrscheinlichkeit* ausdrücken.

Wir wollen uns zunächst davon überzeugen, daß in dem soeben betrachteten Fall einer „stationären Exemplarenströmung“ die Gleichung (17) tatsächlich erfüllt ist. Da in diesem Fall $\rho = \psi \psi^* = \psi^0 \psi^{0*}$ von der Zeit unabhängig ist, muß man einfach

$$\operatorname{div} \mathbf{j} \equiv \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = 0 \quad (17a)$$

haben.

Nun gilt nach (16b)

$$\frac{\partial j_x}{\partial x} = \frac{h}{4\pi i m} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \psi \frac{\partial^2 \psi^*}{\partial x^2} \right) \quad \text{usw.},$$

d. h.

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = \frac{h}{4\pi i m} (\psi^* \Delta \psi - \psi \Delta \psi^*). \quad (17b)$$

Setzt man hier nach der SCHRÖDINGERSchen Gleichung (12)

$$\Delta \psi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi \quad \text{und} \quad \Delta \psi^* = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi^*$$

ein, so erhält man in der Tat $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$.

Dies Ergebnis kann man als eine Rechtfertigung unserer Definition des Stromvektors \mathbf{j} betrachten. Auf Grund dieser Definition kann man ferner in Verbindung mit der Definition von ρ und dem Erhaltungssatz (17) die Verallgemeinerung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung für den Fall nichtstationärer Vorgänge aufstellen. Es gilt nämlich in diesem Fall nach (17) und (17b):

$$\psi^* \left(\frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \Delta \psi \right) = \psi \left(-\frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + \Delta \psi^* \right).$$

Da der links- und rechtsstehende Ausdruck einander komplex konjugiert sind, so können sie beide in der Gestalt

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2} V \psi \psi^*$$

dargestellt werden, wo V eine *reelle* Funktion der Koordinaten und eventuell der Zeit ist. Folglich müssen die Funktionen ψ und ψ^* die

Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \Delta \psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \psi &= 0 \\ -\frac{4\pi i m}{h} \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + \Delta \psi^* - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V \psi^* &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

befriedigen.

In dem Spezialfall, wo die Abhängigkeit der Funktion ψ von der Zeit durch den Faktor $e^{-2\pi i \nu t}$ ausgedrückt wird (was den soeben betrachteten stationären Strömungsvorgängen entspricht), reduzieren sich diese Gleichungen auf

$$\left. \begin{aligned} \Delta \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (h\nu - V) \psi &= 0 \\ \Delta \psi^* + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (h\nu - V) \psi^* &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (18a)$$

Daraus folgt durch Vergleich mit der Gleichung (12), mit Rücksicht auf die Beziehung $h\nu = mc^2 + W$:

$$V = U + mc^2. \quad (18b)$$

Die Funktion V stellt also die potentielle Energie des betrachteten Teilchens dar, vermehrt um die für die Lösung von (18) unwesentliche Konstante mc^2 (m bedeutet hier die *Ruhmasse* des Teilchens). Im Gegensatz zu der Funktion U , die in der Gleichung (12) auftritt und die von der Zeit unabhängig ist (was einem *statischen* Kraftfeld entspricht), kann V eine beliebige Funktion der Zeit sein, d. h. einem *Wechselfeld* entsprechen.

Die verallgemeinerten SCHRÖDINGERSchen Gleichungen (18) sind von uns schon in Kap. I § 16 auf Grund einer sehr einfachen, aber nicht strengen Überlegung abgeleitet worden. Die hier gegebene zweite Ableitung kann selbstverständlich auf Strenge ebenfalls keinen Anspruch machen. Es wäre richtiger, die ganze Überlegung umzukehren und unter Zugrundelegung der Gleichungen (18) und der Ausdrücke (15) und (16b) für ρ und \mathbf{j} den Erhaltungssatz (17) als eine Folge abzuleiten.

Wir wollen deshalb noch eine dritte Ableitung der Gleichungen (18) geben, die eine unmittelbare Verallgemeinerung der in den vorhergehenden Paragraphen gegebenen Ableitung der Gleichung (12) ist und als eine wellentheoretische Verbesserung der NEWTONSchen Bewegungsgleichungen angesehen werden kann.

Die NEWTONSchen Gleichungen (10) bleiben auch in dem Falle gültig, wo die potentielle Energie U eine beliebige Funktion der Zeit ist. Die entsprechende HAMILTON-JACOBISCHE Gleichung (10a) oder (14a) bedarf aber dann einer Modifikation, die sich aus folgenden Betrachtungen ergibt:

Wenn man statt eines bestimmten Teilchens die Bewegung eines Kontinuums seiner Exemplare untersucht, so erhält man im allgemeinen

keine stationäre Strömung. Dementsprechend muß man die Geschwindigkeit \mathbf{v} und die sie nach der Formel $m\mathbf{v} = \text{grad } S$ bestimmende Größe S als eine Funktion nicht nur der Koordinaten sondern auch der Zeit auffassen.

Bei der Berechnung der Beschleunigung $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$, die ein bestimmtes Exemplar des betrachteten Teilchens im Wechselfeld U erfährt, muß man folglich

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{\partial v_x}{\partial t} + \frac{\partial v_x}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \frac{dz}{dt} \quad \text{usw.}$$

setzen, d. h. die früher benutzten Ausdrücke durch die partiellen Ableitungen von v_x, v_y, v_z nach der Zeit ergänzen.

Die erste der NEWTONschen Bewegungsgleichungen (10) nimmt dabei die folgende Gestalt an:

$$m \frac{dv_x}{dt} \equiv m \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + \frac{\partial v_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial v_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial v_x}{\partial z} v_z \right) = - \frac{\partial U}{\partial x}$$

oder nach den Formeln (14b)

$$\frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 \right] \right\} = - \frac{\partial U}{\partial x}.$$

Diese Gleichung und die zwei analogen Gleichungen für die beiden anderen Koordinaten sind also äquivalent der folgenden partiellen Differentialgleichung für die Funktion $S(x, y, z, t)$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 + 2m \left(\frac{\partial S}{\partial t} + U \right) = 0. \quad (19)$$

Das ist die verallgemeinerte HAMILTON-JACOBISCHE Gleichung. Man könnte zur rechten Seite noch eine willkürliche Konstante hinzufügen. Da aber die Ableitung von S nach der Zeit in (19) linear auftritt, so kann man sich diese Konstante multipliziert mit t in S hineingenommen denken. Für ein statisches Kraftfeld ($\frac{\partial U}{\partial t} = 0$) muß die Abhängigkeit dieser Funktion von t sich auf ein solches lineares Glied beschränken. Setzt man in (19)

$$S(x, y, z, t) = S_0(x, y, z) - Wt \quad (W = \text{konst.}) \quad (19a)$$

ein, so erhält man die uns schon bekannte Gleichung (14a).

Der Übergang von der korpuskularen Gleichung (19) zur entsprechenden wellenmechanischen Gleichung kann in genau derselben Weise wie in dem früher behandelten Spezialfall ausgeführt werden.

Wir ergänzen nämlich die linke Seite der Gleichung (19) durch das Zusatzglied $\frac{h}{2\pi i} \Delta S$, setzen also

$$\frac{h}{2\pi i} \Delta S + \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} \right)^2 + 2m \left(\frac{\partial S}{\partial t} + U \right) = 0 \quad (20)$$

und führen ferner statt S nach (13a, b) die Funktion $\psi = e^{2\pi i \frac{S}{h}}$ ein.

Für diese ergibt sich dabei die Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + U \psi \right) = 0, \quad (20a)$$

d. h. die verallgemeinerte SCHRÖDINGERSche Gleichung (18a), mit dem einzigen Unterschied, daß die Funktion V durch U ersetzt worden ist. Dieser Unterschied ist aber belanglos, denn die weggelassene Energiekonstante mc^2 entspricht dem praktisch unwesentlichen Zeitfaktor $e^{-2\pi i \frac{mc^2}{h} t}$ in der Funktion ψ .

Die Gleichung (20a) kann man in der Gestalt

$$D\psi = 0 \quad (21)$$

schreiben, wo D den „Operator“

$$D \equiv \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + U \quad (21a)$$

bedeutet. Dieser läßt sich durch die elementaren Differentialoperatoren

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \equiv \hat{p}_x, \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \equiv \hat{p}_y, \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \equiv \hat{p}_z, \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} = \hat{p}_t \quad (22)$$

nach der Formel

$$D = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + \hat{p}_t + U \quad (22a)$$

ausdrücken.

Dieser Ausdruck deckt sich formal mit der linken Seite der klassischen Energiegleichung

$$T + U - W = 0,$$

wenn man die Operatoren $\hat{p}_x, \hat{p}_y, \hat{p}_z$ als die Komponenten der Bewegungsgröße und $-\hat{p}_t$ als die Gesamtenergie auffaßt, d. h. wenn man statt (22)

$$\hat{p}_x = m v_x, \quad \hat{p}_y = m v_y, \quad \hat{p}_z = m v_z, \quad \hat{p}_t = -W \quad (23)$$

setzt.

Der Übergang von der Korpuskularmechanik zur Wellenmechanik läßt sich also formal folgendermaßen ausführen: In der „klassischen“ Gleichung

$$\frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + U - W = 0, \quad (23a)$$

die die Komponenten der Bewegungsgröße und die Gesamtenergie W eines Teilchens miteinander verknüpft, muß man diese Größen durch die Elementaroperatoren (22) ersetzen und den erhaltenen SCHRÖDINGERSchen Operator D mit der Wellenfunktion ψ rechts multiplizieren, wobei die „Rechtsmultiplikation“ einfach die Anwendung des Operators auf den rechtsstehenden Ausdruck bedeutet.

In einer Hinsicht ist die verallgemeinerte SCHRÖDINGERSche Gleichung von der allgemeinen Wellengleichung (1)

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{w^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0,$$

von der wir ausgegangen sind, wesentlich verschieden, nämlich in ihrer *Ordnung in bezug auf die Zeitdifferentiation*. Die Verallgemeinerung derjenigen Ergebnisse, die sich durch Vertiefung der Analogie zwischen Mechanik und Optik monochromatischer Strahlen auf nicht-harmonische Schwingungsvorgänge (die den nichtkonservativen Bewegungen entsprechen) ergaben, stößt also auf eine prinzipielle Schwierigkeit, die irgendwie beseitigt werden muß, wenn diese Analogie tatsächlich bestehen soll.

§ 5. Relativistische Umgestaltung und Verallgemeinerung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung für ein Elektron.

Man kann leicht zeigen, daß diese Schwierigkeit daher rührt, daß bei der mathematischen Formulierung der Analogie zwischen Mechanik und Wellenoptik die Forderungen der Relativitätstheorie bisher vollkommen unbeachtet geblieben sind.

Nach der Relativitätstheorie und der damit verknüpften elektromagnetischen Lichttheorie muß die Fortpflanzung der Lichtwellen in einem materiellen Medium, ebenso wie im leeren Raum, nach der Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (24)$$

mit derselben wahren Geschwindigkeit $w = c = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$ erfolgen. Die „makroskopische“ Wellengleichung (1) bestimmt die Fortpflanzung eines zusammengesetzten Schwingungsvorgangs, der durch die Superposition von „primären“ Kraftschwingungen, die mechanische Schwingungen der Elektronen im betreffenden Körper hervorrufen, und von „sekundären“ Kraftschwingungen, die ihrerseits von diesen mechanischen Schwingungen hervorgerufen werden (vgl. I, § 3).

Um jetzt von der relativistischen Wellenoptik mit Rücksicht auf die EINSTEINSche Korpuskularmechanik zur relativistischen Wellenmechanik überzugehen, brauchen wir den ziemlich langen Weg, den wir im nichtrelativistischen Fall zurückzulegen hatten, nicht zu wiederholen. Es genügt vielmehr die *Anfangs-* und die *Endgleichungen* zu betrachten und dabei die am Ende des letzten Paragraphen gefundene formale Korrespondenz zwischen ihnen und die Invarianzforderungen der Relativitätstheorie zu beachten.

Die formale Korrespondenz zwischen der Impuls-Energiegleichung der Korpuskularmechanik und der Grundgleichung der Wellen-

mechanik führt uns gerade zu derjenigen vierdimensionalen Darstellung der physikalischen Größen zurück, die den formalen Inhalt der Relativitätstheorie bildet. Es genügt also, unsere ursprünglichen Gleichungen so abzuändern, daß sie eine in bezug auf die Komponenten der darin auftretenden vierdimensionalen Vektoren symmetrische invariante Gestalt erhalten. Zuvor aber müssen wir eine wesentliche Lücke ausfüllen, die der Definition (23) des Impulsenergievektors anhaftet und die seine Korrespondenz mit dem Operatorvektor (22) noch einschränkt.

In der relativistischen Korpuskularmechanik eines Teilchens mit der Ruhmasse m_0 entspricht den Komponenten der Bewegungsgröße oder des Impulses

$$m v_x = \frac{m_0 v_x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad m v_y = \frac{m_0 v_y}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad m v_z = \frac{m_0 v_z}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

als vierte Komponente des betreffenden Vierervektors die „Eigenenergie“

$$m c^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \left(\text{oder } i m c = \frac{m_0 i c}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right).$$

Nun stellt aber die Größe p_t in (23) *nicht* diese Eigenenergie, sondern die *Gesamtenergie* $\varepsilon = m c^2 + U$, vermindert um die konstante Ruhenergie $m_0 c^2$, dar. Bei der relativistischen Formulierung der Gesetze der Korpuskularmechanik muß man selbstverständlich diese Konstante zur Energie W hinzufügen, d. h.

$$- p_t = \varepsilon = W + m_0 c^2 = m c^2 + U$$

setzen. Man muß ferner die potentielle Energie U als die vierte Komponente, d. h. die „Zeitprojektion“ eines gewissen Vierervektors auffassen und auch seine *räumliche* Projektion berücksichtigen. Diese räumliche Projektion \mathcal{G} , die offenbar der Bewegungsgröße entspricht und die ebenso wie U eine beliebige Funktion der Koordinaten und der Zeit sein kann, wollen wir als „*potentiellen Impuls*“ bezeichnen. In dem — bisher ausschließlich betrachteten — Spezialfall $\mathcal{G} = 0$ reduzieren sich die Komponenten der auf das Teilchen wirkenden Kraft auf die üblichen Ausdrücke $-\frac{\partial U}{\partial x}$, $-\frac{\partial U}{\partial y}$, $-\frac{\partial U}{\partial z}$. Die Frage nach der Natur und dem mathematischen Ausdruck der durch die Vektorfunktion \mathcal{G} bedingten Kraft wollen wir offen lassen. Es interessiert uns zunächst nur die Tatsache, daß bei Einführung des „potentiellen Impulses“ die in den Formeln (23) auftretenden Größen p_x , p_y , p_z als die Komponenten des *Gesamtimpulses* $m v + \mathcal{G}$ definiert werden müssen, ebenso wie die ihnen entsprechende Größe $-p_t$ die Gesamtenergie $m c^2 + U$ bedeutet.

Wir erhalten also statt (23) die Formeln

$$\left. \begin{aligned} \dot{p}_x &= m v_x + G_x, & \dot{p}_y &= m v_y + G_y, & \dot{p}_z &= m v_z + G_z, \\ & & -\dot{p}_t &= m c^2 + U. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Die Komponenten des „Eigenimpulsenergievektors“ sind miteinander, ihrer Definition gemäß, durch die Beziehung

$$(m v_x)^2 + (m v_y)^2 + (m v_z)^2 - \frac{1}{c^2} (m c^2)^2 = -m_0^2 c^2 \quad (25a)$$

(die auch aus der Formel $m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ folgt) verknüpft. Bei $\mathcal{G} = 0$

läßt sich diese Beziehung in der Gestalt

$$(m v_x)^2 + (m v_y)^2 + (m v_z)^2 - \frac{1}{c^2} (\varepsilon - U)^2 = -m_0^2 c^2$$

darstellen. In dem Grenzfall kleiner Geschwindigkeiten ($\frac{v}{c} \ll 1$) kann man näherungsweise setzen:

$$(m v)^2 \underline{\simeq} (m_0 v)^2$$

und

$$\frac{1}{c^2} (\varepsilon - U)^2 = \frac{1}{c^2} (m_0 c^2 + W - U)^2 \underline{\simeq} m_0^2 c^2 + 2 m_0 (W - U).$$

Dabei vereinfacht sich die letzte Gleichung zu

$$(m_0 v_x)^2 + (m_0 v_y)^2 + (m_0 v_z)^2 + 2 m_0 (U - W) = 0,$$

d. h. zu der klassischen Impuls-Energiegleichung (23a). Es sei bemerkt, daß sie die Bedeutung des „Erhaltungssatzes der Energie“ nur dann hat, wenn W (oder ε) konstant ist, was nur der Fall sein kann, wenn die Funktion U von der Zeit unabhängig ist (statisches Feld).

Wir sehen also, daß die aus (25) und (25a) folgende Gleichung

$$(\dot{p}_x - G_x)^2 + (\dot{p}_y - G_y)^2 + (\dot{p}_z - G_z)^2 - \frac{1}{c^2} (\dot{p}_t + U)^2 + m_0^2 c^2 = 0 \quad (25b)$$

die relativistische Verallgemeinerung und Verschärfung der klassischen Energiegleichung (23a) darstellt.

Von dieser korpuskularmechanischen Gleichung, die den oben gestellten Symmetrie- und Invarianzforderungen genügt, kann man zur entsprechenden Grundgleichung der relativistischen Wellenmechanik nach derselben formalen Methode übergehen, die wir schon auf den nichtrelativistischen Fall angewandt haben.

Wir fassen also die linke Seite von (25b) als einen durch die Formeln (22) definierten Operator

$$\left. \begin{aligned} D \equiv & \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} - G_x \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} - G_y \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} - G_z \right)^2 \\ & - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + U \right)^2 + m_0^2 c^2 \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

auf und bestimmen die SCHRÖDINGERSche Wellenfunktion nach der Gleichung

$$D\psi = 0. \quad (26a)$$

Bei einer „Multiplikation“ von Ausdrücken, die neben gewöhnlichen funktionellen Größen auch irgendwelche Differentialoperatoren enthalten, muß die Reihenfolge der Faktoren unverändert bleiben. So unterscheidet sich z. B. das „Produkt“ $\frac{\partial}{\partial x} G_x \psi$, wo der Operator $\frac{\partial}{\partial x}$ auf die rechtsstehende Funktion $G_x \psi$ anzuwenden ist, von dem „Produkte“ $G_x \frac{\partial}{\partial x} \psi$ durch das Zusatzglied $\psi \frac{\partial G_x}{\partial x}$.

Wenn wir dies berücksichtigen, erhalten wir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} - G_x\right)^2 \psi &= \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} - G_x\right) \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} - G_x\right) \psi = \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\hbar}{2\pi i} G_x \frac{\partial}{\partial x} \psi - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} G_x \psi + G_x^2 \psi \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\hbar}{\pi i} G_x \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\hbar}{2\pi i} \psi \frac{\partial G_x}{\partial x} + G_x^2 \psi \end{aligned}$$

und ähnliche Ausdrücke für die anderen Glieder in der Gleichung $D\psi = 0$. Ausführlich geschrieben lautet sie also folgendermaßen:

$$\left. \begin{aligned} &\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \\ &- \frac{4\pi i}{\hbar} \left(G_x \frac{\partial \psi}{\partial x} + G_y \frac{\partial \psi}{\partial y} + G_z \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{U}{c^2} + \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \\ &- \frac{2\pi i}{\hbar} \left(\frac{\partial G_x}{\partial x} + \frac{\partial G_y}{\partial y} + \frac{\partial G_z}{\partial z} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial U}{\partial t} \right) \psi \\ &- \frac{4\pi^2}{\hbar^2} \left(G_x^2 + G_y^2 + G_z^2 - \frac{1}{c^2} U^2 + m_0^2 c^2 \right) \psi = 0. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Bei verschwindender Ruhmasse ($m_0 = 0$) und beim Fehlen äußerer Kräfte, d. h. im Falle eines EINSTEINSchen *Lichtquant*, reduziert sich diese Wellengleichung auf die Gleichung (24) der elektromagnetischen Wellen. Es läßt sich ferner leicht zeigen, daß bei $m_0 \neq 0$ und $\mathcal{G} = 0$ die relativistische Wellengleichung (27) für den Spezialfall harmonischer Schwingungsvorgänge mit der im Kap. I aufgestellten relativistischen Gleichung (30a) übereinstimmt; denn setzt man $\frac{\partial U}{\partial t} = 0$ und $\psi = \psi^0(x, y, z) e^{-2\pi i \nu t}$, so reduziert sich die Gleichung (27) auf die Gestalt

$$\Delta \psi + \left(\frac{4\pi \nu^2}{c^2} - \frac{8\pi^2 \nu}{\hbar c^2} U + \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c^2} U^2 - \frac{4\pi^2}{\hbar^2} m_0^2 c^2 \right) \psi = 0,$$

oder mit $\nu = \frac{\varepsilon}{\hbar}$:

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{\hbar^2 c^2} [(\varepsilon - U)^2 - m_0^2 c^4] \psi = 0, \quad (27a)$$

was mit (30a) Kap. I identisch ist.

Der Unterschied in bezug auf die Zeitdifferentiation zwischen der Wellengleichung der Lichttheorie und der verallgemeinerten Gleichung der Wellenmechanik fällt also bei relativistischer Formulierung der letzteren fort.

Wir wollen jetzt die Beziehung dieser Gleichung zu den Bewegungsgleichungen der relativistischen Korpuskularmechanik untersuchen. Zu diesem Zweck setzen wir in (27)

$$\psi = \text{konst. } e^{2\pi i \frac{S}{h}} \quad (28)$$

ein und lassen die Glieder, die den Faktor $\frac{h}{2\pi i}$ enthalten, weg. Auf diese Weise erhalten wir die Gleichung

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)^2 - 2 \left(G_x \frac{\partial S}{\partial x} + G_y \frac{\partial S}{\partial y} + G_z \frac{\partial S}{\partial z} + \frac{U}{c^2} \frac{\partial S}{\partial t}\right) \\ + G_x^2 + G_y^2 + G_z^2 - \frac{1}{c^2} U^2 + m_0^2 c^2 = 0; \end{aligned}$$

sie muß offenbar die relativistische Form der HAMILTON-JACOBI'schen Gleichung sein. Sie läßt sich kürzer in der Form

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x} - G_x\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} - G_y\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} - G_z\right)^2 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial S}{\partial t} + U\right)^2 + m_0^2 c^2 = 0 \quad (28a)$$

schreiben. Man kann sie aus (26a) auch unmittelbar erhalten, wenn man setzt

$$\dot{p}_x = \frac{\partial S}{\partial x}, \quad \dot{p}_y = \frac{\partial S}{\partial y}, \quad \dot{p}_z = \frac{\partial S}{\partial z}, \quad \dot{p}_t = \frac{\partial S}{\partial t}. \quad (28b)$$

Von diesen Gleichungen, die sich auf das Exemplarenkontinuum eines Teilchens beziehen, kann man leicht zu den relativistischen Bewegungsgleichungen eines bestimmten Exemplars übergehen, und zwar, ebenso wie in der nichtrelativistischen Theorie, durch Differentiation der Gleichung (28a) nach den Koordinaten und der Zeit, mit Rücksicht auf die aus (25) und (28b) folgenden Relationen

$$\frac{\partial S}{\partial x} - G_x = m v_x, \quad \dots, \quad \frac{\partial S}{\partial t} + U = -m c^2.$$

Differentiiert man (28a) nach x und dividiert durch m , so wird

$$\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial x} - \frac{\partial G_x}{\partial x} v_x + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial y} - \frac{\partial G_y}{\partial x}\right) v_y + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x \partial z} - \frac{\partial G_z}{\partial x}\right) v_z + \frac{\partial^2 S}{\partial x \partial t} + \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

oder nach (28b)

$$\frac{\partial \dot{p}_x}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial \dot{p}_x}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial \dot{p}_x}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial \dot{p}_x}{\partial t} = v_x \frac{\partial G_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial G_y}{\partial x} + v_z \frac{\partial G_z}{\partial x} - \frac{\partial U}{\partial x},$$

d. h.

$$\frac{d\dot{p}_x}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{G} - U). \quad (29)$$

Der sich auf ein bestimmtes Teilchen beziehende Geschwindigkeits-

vektor \mathfrak{v} wird hier nicht mehr als eine explizite Funktion der Koordinaten und der Zeit betrachtet. Daher dürfen seine *partiellen* Ableitungen nach x, y, z, t gleich Null gesetzt werden.

Die zu (29) analogen Gleichungen für \dot{p}_y und \dot{p}_z wollen wir nicht aufschreiben. Die vierte Gleichung lautet

$$\frac{d\dot{p}_t}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} (\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{G} - U).$$

Wenn die Potentialfunktionen \mathfrak{G} und U von der Zeit unabhängig sind (statisches Kraftfeld), vereinfacht sich diese Gleichung zu $\frac{d\dot{p}_t}{dt} = 0$, d. h. $-\dot{p}_t = \varepsilon = \text{konst.}$ (Erhaltungssatz der Energie).

Zerlegt man \dot{p}_x in (29) in die Summe von $m v_x$ und G_x , so wird ferner:

$$\begin{aligned} \frac{d\dot{p}_x}{dt} &= \frac{d}{dt} (m v_x) + \frac{\partial G_x}{\partial t} + \frac{\partial G_x}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial G_x}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial G_x}{\partial z} \frac{dz}{dt} \\ &= \frac{d}{dt} (m v_x) + \frac{\partial G_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial G_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial G_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial G_x}{\partial z} \end{aligned}$$

und folglich

$$\frac{d}{dt} (m v_x) = -\frac{\partial U}{\partial x} - \frac{\partial G_x}{\partial t} + v_y \left(\frac{\partial G_y}{\partial x} - \frac{\partial G_x}{\partial y} \right) - v_z \left(\frac{\partial G_z}{\partial x} - \frac{\partial G_x}{\partial z} \right). \quad (29a)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung muß offenbar die x -Komponente der auf das Teilchen wirkenden Kraft \mathfrak{f} darstellen [vgl. die EINSTEINschen Bewegungsgleichungen § 4 Kap. I].

Setzt man

$$U = e\varphi, \quad \mathfrak{G} = \frac{e}{c} \mathfrak{A}, \quad (30)$$

ferner

$$\left. \begin{aligned} E_x &= -\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{c \partial t}, & E_y &= -\frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{c \partial t}, & E_z &= -\frac{\partial \varphi}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{c \partial t} \\ & & & & & \left(\mathfrak{G} = -\text{grad } \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} \right) \end{aligned} \right\} \quad (30a)$$

$$\left. \begin{aligned} H_x &= \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}, & H_y &= \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}, & H_z &= \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \\ & & & & & (\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}), \end{aligned} \right\} \quad (30b)$$

so erhält man

$$f_x = e \left(E_x + \frac{v_y}{c} H_z - \frac{v_z}{c} H_y \right)$$

oder in vektorieller Schreibweise

$$\mathfrak{f} = e \left(\mathfrak{G} + \frac{\mathfrak{v}}{c} \times \mathfrak{H} \right) \quad (31)$$

und

$$\frac{d}{dt} (m \mathfrak{v}) = \mathfrak{f}. \quad (31a)$$

Es bedeuten hier φ und \mathfrak{A} das *skalare (elektrische) und das vektorielle*

(magnetische) Potential, \mathfrak{E} und \mathfrak{H} die elektrische bzw. die magnetische Feldstärke, e die elektrische Ladung des Teilchens. Ein punktförmiges Korpuskel läßt sich folglich nur durch zwei Konstanten — seine Ruhmasse und seine Ladung — charakterisieren.

Der durch (31) definierte Vektor stellt also die auf ein in einem beliebigen elektromagnetischen Feld bewegtes Elektron oder Proton wirkende äußere Kraft (sogenannte „LORENTZ-Kraft“) dar.

Die zu (31a) gehörige zeitliche Projektion der vierdimensionalen Bewegungsgleichung hat die Gestalt

$$\frac{d(m c^2)}{dt} = e \mathfrak{E} \cdot \mathbf{v} = e (E_x v_x + E_y v_y + E_z v_z). \quad (31b)$$

Wir erhalten also die Beziehung

$$\frac{d}{dt}(m c^2) = \mathfrak{f} \cdot \mathbf{v} = \mathbf{v} \cdot \frac{d}{dt}(m \mathbf{v}),$$

woraus sich sofort die bekannte Formel

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

ergibt.

Es bleiben uns noch die der soeben betrachteten relativistischen Wellengleichung entsprechenden Ausdrücke der statistischen Quantitätsgrößen ρ (Exemplarendichte) und \mathbf{j} (Stromdichte) aufzufinden.

Dies läßt sich am einfachsten folgendermaßen erzielen (nach W. GORDON).

Wir führen zunächst die Operatoren ein:

$$\left. \begin{aligned} u_x &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x, & u_y &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \\ u_z &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z, & u_t &= \frac{1}{c} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + e\varphi \right) \end{aligned} \right\}, \quad (32)$$

mit deren Hilfe die relativistische SCHRÖDINGER-Gleichung (26a) in der Gestalt

$$(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 - u_t^2 + m_0^2 c^2) \psi = 0 \quad (32a)$$

geschrieben werden kann.

Diese Gleichung multiplizieren wir (links) mit ψ^* und subtrahieren davon die mit ψ multiplizierte konjugierte Gleichung für ψ^* . Es ergibt sich dabei mit Rücksicht auf (27) die Formel:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} - \frac{4\pi i}{\hbar} G_x \psi \psi^* \right) &+ \frac{\partial}{\partial y} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial y} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial y} - \frac{4\pi i}{\hbar} G_y \psi \psi^* \right) \\ &+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial z} - \frac{4\pi i}{\hbar} G_z \psi \psi^* \right) \\ &- \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t} + \frac{4\pi i}{\hbar} U \psi \psi^* \right) = 0, \end{aligned}$$

sind wir zur relativistischen Wellengleichung aus der korpuskularen *Identität* (25a) rein formal, mit Hilfe der symbolischen Korrespondenz zwischen der korpuskularen und der wellentheoretischen Definition des Vierervektors p_x, p_y, p_z, p_t gemäß den Formeln (22) und (23) gelangt.

Zu demselben Ergebnis kann man aber auch auf einem anderen Wege gelangen, und zwar ohne Bezugnahme auf die Korpuskularmechanik durch eine unmittelbare Verallgemeinerung der Wellengleichung (24) für das Licht. Faßt man nämlich die letztere als wellenmechanische Gleichung für Korpuskeln mit verschwindender Ruhmasse und Ladung auf, so liegt es nahe, die entsprechende Gleichung (32a) für Elektronen oder Protonen durch deren Verallgemeinerung zu erhalten. Diese Verallgemeinerung ergibt sich, wenn man die in (24) auftretenden Differentialoperatoren $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}$ durch die Zusatzglieder $-\frac{2\pi i}{h} G_x,$
 $-\frac{2\pi i}{h} G_y, -\frac{2\pi i}{h} G_z, \frac{2\pi i}{h} U$ ergänzt, d. h. die Operatoren

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}, \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}$$

durch die Operatoren (32) ersetzt und ferner zur linken Seite der Gleichung (24) das Zusatzglied

$$-\frac{4\pi^2}{h^2} m_0^2 c^2 \psi$$

hinzufügt.

Wir müssen uns nun daran erinnern, daß die Lichtwellen elektromagnetische Wellen sind, so daß die Funktion ψ in (24) mit einer der vier Größen A_x, A_y, A_z, φ (Komponenten des elektromagnetischen Potentials) oder der 6 Größen $E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$ (Komponenten des elektromagnetischen Feldes) identifiziert werden kann. Wir müssen ferner beachten, daß die Gleichung (24) — die man als D'ALEMBERTSche Gleichung zu bezeichnen pflegt — *keine vollständige* Formulierung der Gesetze des elektromagnetischen Feldes darstellt. Da dieses Feld durch 6 Größen E_x, \dots, H_z charakterisiert wird, müssen die Gesetze seiner raumzeitlichen Änderung — und insbesondere die Gesetze der Fortpflanzung der elektromagnetischen Wellen — durch 6 Gleichungen bestimmt werden. Dies sind bekanntlich die MAXWELLSchen Gleichungen (für den leeren Raum):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} - \frac{1}{c} \frac{\partial E_x}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} - \frac{1}{c} \frac{\partial E_y}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} - \frac{1}{c} \frac{\partial E_z}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \right\} \left(\text{rot } \mathfrak{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} = 0 \right) \quad (33)$$

und

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial H_x}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} + \frac{1}{c} \frac{\partial H_y}{\partial t} &= 0 \\ \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} + \frac{1}{c} \frac{\partial H_z}{\partial t} &= 0 \end{aligned} \right\} \left(\text{rot } \mathfrak{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} = 0 \right), \quad (33a)$$

die man noch durch die zwei Gleichungen

$$\text{div } \mathfrak{E} \equiv \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} = 0 \quad (34)$$

$$\text{div } \mathfrak{H} \equiv \frac{\partial H_x}{\partial x} + \frac{\partial H_y}{\partial y} + \frac{\partial H_z}{\partial z} = 0 \quad (34a)$$

ergänzen muß. Die letzten Gleichungen können aber im Falle von Schwingungsvorgängen als eine Folge von (33) bzw. (33a) angesehen werden. Differenziert man nämlich die Gleichungen (33) nach x, y, z und addiert sie, so erhält man $\frac{\partial}{\partial t} \text{div } \mathfrak{E} = 0$. Daraus folgt — sofern man also rein statische Felder beiseite läßt — $\text{div } \mathfrak{E} = 0$. In derselben Weise kann man (34a) aus (33a) ableiten.

Differenziert man die linke Seite der ersten Gleichung (33) nach der Zeit t , so erhält man mit Rücksicht auf (33a):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} H_z - \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} H_y - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} \\ &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial E_x}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial E_z}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial z} \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} \\ &= \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2}, \end{aligned}$$

d. h. nach (34)

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = 0. \quad (35)$$

Ähnliche Gleichungen erhält man in derselben Weise für die anderen 5 Komponenten des elektromagnetischen Feldes. Wir sehen also, daß die D'ALEMBERTSche Gleichung als das Ergebnis der Elimination der verschiedenen Feldkomponenten aus den MAXWELLSchen Gleichungen angesehen werden darf.

Diese Elimination wird gewöhnlich mittels der Potentiale A_x, A_y, A_z, φ ausgeführt, die man nach den Formeln (30a) und (30b) einführt. Dabei verwandeln sich die Gleichungen (33a) und (34a) in Identitäten, während die Gleichungen (33) und (34a), bei der Zusatzbedingung

$$\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0, \quad (35a)$$

vier D'ALEMBERTSche Gleichungen vom Typus (35) für die Komponenten des Potentials liefern.

Die Beziehung (35a) führt zu einer Vereinfachung der wellenmechanischen Gleichung (27); diese nimmt dabei die folgende Gestalt an:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \\ - \frac{4\pi i e}{h c} \left(A_x \frac{\partial \psi}{\partial x} + A_y \frac{\partial \psi}{\partial y} + A_z \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{\varphi}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \\ - \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \left(A_x^2 + A_y^2 + A_z^2 - \varphi^2 + \frac{m_0^2 c^4}{e^2} \right) \psi = 0 \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

oder in vektorieller Schreibweise:

$$\left. \begin{aligned} \Delta \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} - \frac{4\pi i e}{h c} \left(\mathfrak{A} \cdot \text{grad } \psi + \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \\ - \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \left(A^2 - \varphi^2 + \frac{m_0^2 c^4}{e^2} \right) \psi = 0. \end{aligned} \right\} \quad (36a)$$

Wenn man in dieser Gleichung unter e die Ladung und unter m_0 die Ruhmasse eines Elektrons versteht, läßt sie sich als die Grundgleichung der Wellentheorie der Kathodenstrahlen auffassen. Sie bildet die *einfachste* Verallgemeinerung der D'ALEMBERTSchen Gleichung (35) für die elektromagnetischen Feldgrößen, die die Lichtwellen charakterisieren.

Es erhebt sich nun ganz natürlich die folgende Frage: Darf man nicht die wellenmechanische Gleichung (36) ansehen als die Folge (Eliminationsresultat) eines Systems von Gleichungen erster Ordnung, die den MAXWELLSchen Gleichungen analog sind, für eine Reihe von verschiedenen ψ -Größen, die den elektromagnetischen Feldkomponenten entsprechen?

Die Möglichkeit, die wellenmechanische Gleichung (36) für Elektronen- oder Protonenstrahlen durch ein System von „MAXWELL-artigen“ Gleichungen für mehrere „feldartige“ ψ -Größen zu ersetzen, würde den Abschluß derjenigen Analogie zwischen Licht und Materie bedeuten, die bisher entwickelt und immer weiter verallgemeinert worden ist.

Wir wollen also versuchen, die MAXWELLSchen Gleichungen in derselben Weise zu verallgemeinern, wie bei dem Übergange von der D'ALEMBERTSchen Gleichung (24) oder (35) für das Licht zur relativistischen Wellengleichung (36) für die Materie. Falls wir dabei durch Anwendung des oben geschilderten Eliminationsverfahrens wieder zur Gleichung (36) gelangen, so bedeutet dies eine neue Bestätigung der letzteren. Erhalten wir dagegen verallgemeinerte D'ALEMBERTSche Eliminationsgleichungen von abweichender Gestalt, so muß die Wahl zwischen ihnen und der Gleichung (36) auf Grund der Erfahrung entschieden werden.

Wir nehmen also an, daß die Elektronen- (oder Protonen-) wellen nicht, wie bisher vorausgesetzt, durch eine skalare Größe ψ , sondern

durch zwei Vektorgrößen \mathfrak{M} und \mathfrak{N} , die der magnetischen bzw. der elektrischen Feldstärke (\mathfrak{S} , \mathfrak{E}) analog sind, charakterisiert werden können, und versuchen, die MAXWELLSchen Gleichungen durch Einführung der Operatoren (32) statt $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ usw. zu verallgemeinern. Den zweiten Teil dieser Verallgemeinerung, d. h. die Einführung der Ruhmasse, lassen wir zunächst außer acht, d. h. wir setzen $m_0 = 0$.

Zuvor müssen wir darauf hinweisen, daß die verallgemeinerten Operatoren (32), im Gegensatz zu den ursprünglichen, *nichtkommutativ* sind, d. h. bei Anwendung zweier solcher Operatoren auf irgend eine Funktion ψ in verschiedener Reihenfolge ergeben sich verschiedene Resultate. Bildet man z. B. die Differenz der Ausdrücke $u_x u_y \psi$ und $u_y u_x \psi$, so erhält man:

$$\left[\left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e}{c} A_y \psi \right) - \frac{e}{c} A_x \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{e^2}{c^2} A_x A_y \psi \right] - \\ - \left[\left(\frac{h}{2\pi i} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial y \partial x} - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{e}{c} A_x \psi \right) - \frac{e}{c} A_y \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{e^2}{c^2} A_y A_x \psi \right],$$

d. h.

$$(u_x u_y - u_y u_x) \psi = \frac{h e}{2\pi i c} \left(\frac{\partial A_x}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial x} \right) \psi$$

oder nach (30b)

$$u_x u_y - u_y u_x = - \frac{h e}{2\pi i c} H_z, \quad (37)$$

falls man den „operierten“ Faktor ψ wegläßt. In ähnlicher Weise ergeben sich die Formeln

$$u_y u_z - u_z u_y = - \frac{h e}{2\pi i c} H_x, \quad u_z u_x - u_x u_z = - \frac{h e}{2\pi i c} H_y,$$

ferner die Formel

$$u_x u_i - u_i u_x = - \frac{h e}{2\pi i c} E_x \quad (37a)$$

und zwei analoge Formeln für die Kombinationen (y, t) und (z, t) .

Weil die Operatoren u nicht kommutativ sind, ist ihre Einführung in die mit $\frac{h}{2\pi i}$ multiplizierten MAXWELLSchen Gleichungen (33) bis (34a) an Stelle der Operatoren $\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$ usw. nicht ohne weiteres möglich. Man muß dabei die rechte Seite dieser Gleichungen durch Hinzufügung von Zusatzgliedern von der Gestalt $u M_0$ oder $u N_0$ ergänzen, wo M_0 und N_0 zwei neue Skalare bedeuten; sonst, d. h. bei $M_0 = N_0 = 0$, würden die erhaltenen 8 Gleichungen für die 6 Größen $M_x, M_y, M_z, N_x, N_y, N_z$ *miteinander im allgemeinen unvereinbar* sein.

Der erste Schritt zu unserer Verallgemeinerung der Grundgleichungen der elektromagnetischen Lichttheorie, die dem Übergange von Lichtquanten zu geladenen, aber ruhmasselosen Teilchen entspricht, führt

also zu folgendem System von 8 Gleichungen für die 8 unbekanntenen Funktionen $M_x, M_y, M_z, M_0; N_x, N_y, N_z, N_0$:

$$\left. \begin{aligned} u_y M_z - u_z M_y - u_t N_x &= u_x M_0 \\ u_z M_x - u_x M_z - u_t N_y &= u_y M_0 \\ u_x M_y - u_y M_x - u_t N_z &= u_z M_0 \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

$$\left. \begin{aligned} u_y N_z - u_z N_y + u_t M_x &= u_x N_0 \\ u_z N_x - u_x N_z + u_t M_y &= u_y N_0 \\ u_x N_y - u_y N_x + u_t M_z &= u_z N_0 \end{aligned} \right\} \quad (38a)$$

$$u_x N_x + u_y N_y + u_z N_z = -u_t M_0 \quad (39)$$

$$u_x M_x + u_y M_y + u_z M_z = +u_t N_0. \quad (39a)$$

Aus diesen Gleichungen wollen wir nun durch „verallgemeinerte Differentiation“, d. h. durch nochmalige Anwendung der Operatoren u , 8 Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die der D'ALEMBERTSchen Differentialgleichung entsprechen, ermitteln.

Wendet man die Operatoren u_x, u_y, u_z auf die Gleichungen (38) und den Operator u_t auf die Gleichung (39) an, so erhält man durch deren Addition mit Rücksicht auf (37) und (37a):

$$\begin{aligned} -\frac{h e}{2\pi i c} [H_x M_x + H_y M_y + H_z M_z - E_x N_x - E_y N_y - E_z N_z] \\ = (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 - u_t^2) M_0, \end{aligned}$$

oder, wenn man zur Abkürzung

$$D_0 \equiv u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 - u_t^2 \quad (40)$$

setzt und die vektorielle Schreibweise benutzt:

$$D_0 M_0 = \frac{h e}{2\pi i c} (-\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{M} + \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{N}). \quad (40a)$$

Analog ergibt sich aus (38a) und (39a) die Gleichung

$$D_0 N_0 = \frac{h e}{2\pi i c} (-\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{N} - \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{M}). \quad (40b)$$

Bei $e = 0$ können diese Gleichungen *identisch* befriedigt werden, wenn man $M_0 = N_0 = 0$ setzt. Im allgemeinen Falle müssen aber die skalaren Funktionen M_0 und N_0 von Null verschieden sein.

Um die Verallgemeinerung der Gleichung (35), d. h. die entsprechende „Eliminationsgleichung“ für N_x zu ermitteln, wenden wir auf die erste Gleichung (38) den Operator u_t an und vertauschen die Reihenfolge der verschiedenen Operatoren u . Dies gibt mit Rücksicht auf (37a):

$$\begin{aligned} \frac{h e}{2\pi i c} (E_y M_z - E_z M_y - E_x M_0) + u_y u_t M_z - u_z u_t M_y \\ - u_x u_t M_0 - u_t^2 N_x = 0. \end{aligned}$$

Wir haben ferner, gemäß (38a) und (39):

$$\begin{aligned} u_y u_t M_z &= u_y u_z N_0 - u_y u_x N_y + u_y^2 N_x, \\ -u_z u_t M_y &= -u_z u_y N_0 + u_z^2 N_x - u_z u_x N_z \\ -u_x u_t M_0 &= u_x^2 N_x + u_x u_y N_y + u_x u_z N_z. \end{aligned}$$

Durch nochmalige Anwendung der „Vertauschungsrelationen“ (37) und (37a) erhalten wir folglich:

$$\begin{aligned} &(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 - u_t^2) N_x \\ &+ \frac{\hbar e}{2\pi i c} (E_y M_z - E_z M_y - E_x M_0 + H_y N_z - H_z N_y - H_x N_0) = 0. \end{aligned}$$

Diese Gleichung und die zwei anderen, die sich daraus durch zyklische Vertauschung der Indizes x, y, z ergeben, kann man in die folgende vektorielle Gleichung zusammenfassen:

$$D_0 \mathfrak{M} + \frac{\hbar e}{2\pi i c} [(\mathfrak{E} \times \mathfrak{M} - \mathfrak{E} M_0) + (\mathfrak{S} \times \mathfrak{N} - \mathfrak{S} N_0)] = 0. \quad (41)$$

Durch Anwendung desselben Verfahrens auf die Gleichungen (38a) erhalten wir analog die zweite Vektorgleichung

$$D_0 \mathfrak{M} + \frac{\hbar e}{2\pi i c} [(\mathfrak{S} \times \mathfrak{M} - \mathfrak{S} M_0) - (\mathfrak{E} \times \mathfrak{N} - \mathfrak{E} N_0)] = 0. \quad (41a)$$

Die Gleichungen (40a), (40b), (41) und (41a) sind die gesuchten Verallgemeinerungen der D'ALEMBERTSchen Gleichung. Sie unterscheiden sich aber von der letzteren nicht nur durch die in D_0 auftretenden verallgemeinerten Differentialoperatoren u , sondern auch durch Zusatzglieder, die den elektromagnetischen Feldkomponenten proportional sind und die für jede Gleichung eine besondere Gestalt haben.

Wenn man diese Zusatzglieder (deren physikalische Bedeutung noch aufzuklären ist) weglassen dürfte, würde man für alle 8 Funktionen $M_x, \dots, N_z, M_0, N_0$, die die betrachteten Wellen charakterisieren, identische Gleichungen vom D'ALEMBERTSchen Typus erhalten, die sich von der früher gefundenen relativistischen Wellengleichung (32a) oder (36) nur durch das Fehlen des „Massengliedes“ $m_0^2 c^2$ im Operator D_0 unterscheiden. Dies zeigt, daß der zweite Schritt unserer Verallgemeinerung der MAXWELLSchen Gleichungen — sofern es sich um die resultierenden verallgemeinerten D'ALEMBERTSchen Gleichungen handelt — darin bestehen muß, daß man den Operator D_0 durch den schon früher eingeführten Operator

$$D = D_0 + m_0^2 c^2 \quad (42)$$

ersetzt.

Die entsprechende Einführung des Parameters $m_0 c$ in die Gleichungen erster Ordnung (38) bis (39a) geschieht am einfachsten folgendermaßen: In den Gleichungen (38) und (39a), die die zeitlichen

Ableitungen der Größen N_x, N_y, N_z, N_0 enthalten, ersetzen wir den Operator u_t durch

$$u'_t = u_t - m_0 c \quad (42 a)$$

und in den Gleichungen (38a) und (39) durch

$$u''_t = u_t + m_0 c. \quad (42 b)$$

Man überzeugt sich leicht, daß aus diesen verallgemeinerten MAXWELLSchen Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} u_y M_z - u_z M_y - u'_t N_x &= u_x M_0 \\ u_z M_x - u_x M_z - u'_t N_y &= u_y M_0 \\ u_x M_y - u_y M_x - u'_t N_z &= u_z M_0 \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

$$\left. \begin{aligned} u_y N_z - u_z N_y + u''_t M_x &= u_x N_0 \\ u_z N_x - u_x N_z + u''_t M_y &= u_y N_0 \\ u_x N_y - u_y N_x + u''_t M_z &= u_z N_0 \end{aligned} \right\} \quad (43 a)$$

$$u_x N_x + u_y N_y + u_z N_z = -u''_t M_0 \quad (44)$$

$$u_x M_x + u_y M_y + u_z M_z = +u'_t N_0 \quad (44 a)$$

die verallgemeinerten D'ALEMBERTSchen Gleichungen folgen:

$$\left. \begin{aligned} D M_0 + \frac{\hbar e}{2\pi i c} (\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{M} - \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{N}) &= 0 \\ D N_0 + \frac{\hbar e}{2\pi i c} (\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{N} + \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{M}) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

$$\left. \begin{aligned} D \mathfrak{M} + \frac{\hbar e}{2\pi i c} [(\mathfrak{S} \times \mathfrak{M} - \mathfrak{S} M_0) - (\mathfrak{E} \times \mathfrak{N} - \mathfrak{E} N_0)] &= 0 \\ D \mathfrak{N} + \frac{\hbar e}{2\pi i c} [(\mathfrak{E} \times \mathfrak{M} - \mathfrak{E} M_0) + (\mathfrak{S} \times \mathfrak{N} - \mathfrak{S} N_0)] &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (45 a)$$

§ 7. Untersuchung der obigen Gleichungen und Zurückführung auf die DIRACSchen Gleichungen.

Die Gleichungen (45) und (45a) werden identisch, wenn man entweder

$$\mathfrak{N} = i\mathfrak{M}, \quad N_0 = iM_0 \quad (46)$$

oder

$$\mathfrak{N} = -i\mathfrak{M}, \quad N_0 = -iM_0 \quad (46 a)$$

setzt. Dabei nehmen sie die folgende einfache Gestalt an:

$$D M_0 + \frac{\hbar e}{2\pi i c} (\mathfrak{S} \mp i\mathfrak{E}) \cdot \mathfrak{M} = 0, \quad (47)$$

$$D \mathfrak{M} + \frac{\hbar e}{2\pi i c} [(\mathfrak{S} \mp i\mathfrak{E}) \times \mathfrak{M} - (\mathfrak{S} \mp i\mathfrak{E}) M_0] = 0. \quad (47 a)$$

Diejenige Lösung dieser Gleichungen, die dem oberen Vorzeichen entspricht, sei mit M' und die andere mit M'' bezeichnet. Die allgemeine Lösung der Gleichungen (45) und (45a) läßt sich dabei offenbar in der Form

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{M} &= \mathfrak{M}' + \mathfrak{M}'', & M_0 &= M'_0 + M''_0 \\ \mathfrak{N} &= i(\mathfrak{M}' - \mathfrak{M}''), & N_0 &= i(M'_0 - M''_0) \end{aligned} \right\} \quad (47b)$$

darstellen.

Den Vektorgleichungen (47), (47a) entsprechen vier skalare Gleichungen für die Funktionen M_x, M_y, M_z, M_0 . Wir sehen also, daß die acht verallgemeinerten D'ALEMBERTSchen Gleichungen sich auf vier Gleichungen mit vier Unbekannten zurückführen lassen. Es müssen also auch die acht verallgemeinerten MAXWELLSchen Gleichungen (43) bis (44a) sich auf ein System von vier Gleichungen erster Ordnung reduzieren. Eine solche Reduktion kann tatsächlich ausgeführt werden, und zwar in der folgenden Weise:

Wir fassen die Gleichungen (43) und (44a) *paarweise* zusammen, z. B. die beiden ersten Gleichungen (43) und die dritte mit (44a). Multipliziert man die erste Gleichung des zweiten Paares mit i und addiert zu der anderen, so wird

$$\begin{aligned} (u_x - iu_y)M_x + (iu_x + u_y)M_y + u_z(M_z - iM_0) + u'_t(-iN_z - N_0) \\ = (u_x - iu_y)(M_x + iM_y) + u_z(M_z - iM_0) + u'_t(-iN_z - N_0) = 0. \end{aligned}$$

Ebenso ergibt sich durch Subtraktion der zweiten Gleichung (43) von der mit i multiplizierten ersten Gleichung

$$\begin{aligned} (u_x + iu_y)M_z + u_z(-M_x - iM_y) + u'_t(-iN_x + N_y) - (iu_x - u_y)M_0 \\ = (u_x + iu_y)(M_z - iM_0) - u_z(M_x + iM_y) + u'_t(-iN_x + N_y) = 0. \end{aligned}$$

Setzt man also

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= M_x + iM_y, & \psi_2 &= M_z - iM_0 \\ \psi_3 &= -iN_x + N_y, & \psi_4 &= -iN_z - N_0 \end{aligned} \right\}, \quad (48)$$

so lassen sich die betrachteten vier Gleichungen zu den folgenden zwei zusammenfassen

$$\left. \begin{aligned} (u_x - iu_y)\psi_1 + u_z\psi_2 + u'_t\psi_4 &= 0 \\ (u_x + iu_y)\psi_2 - u_z\psi_1 + u'_t\psi_3 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (48a)$$

In ähnlicher Weise können die übrigbleibenden vier Gleichungen (43a) bis (44) zu zwei Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} (u_x - iu_y)\psi_3 + u_z\psi_4 + u''_t\psi_2 &= 0 \\ (u_x + iu_y)\psi_4 - u_z\psi_3 + u''_t\psi_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (48b)$$

mit denselben vier Unbekannten (48) vereinigt werden.

Die Gleichungen (48a, b) sind in einer formal verschiedenen Gestalt zuerst von DIRAC auf Grund von Betrachtungen, die mit der Vertiefung der Analogie zwischen Licht- und Materiewellen nichts zu tun haben, abgeleitet worden. Bei DIRAC erscheinen sie in der Form

$$\sum_{l=1}^4 (u_x \alpha_{kl} + u_y \beta_{kl} + u_z \gamma_{kl} + u_t \delta_{kl} + m_0 c \varepsilon_{kl}) \psi_l = 0 \quad (k = 1, 2, 3, 4), \quad (49)$$

wo α_{kl} usw. gewisse Zahlenkoeffizienten bedeuten, die man durch Vergleich von (49) mit (48a, b) leicht bestimmen kann. Es ergibt sich auf diese Weise, wenn man das durch jene griechischen Buchstaben dargestellte Koeffizientenschema als quadratische *Matrix* auffaßt und in der Form

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} & \alpha_{14} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} & \alpha_{24} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} & \alpha_{34} \\ \alpha_{41} & \alpha_{42} & \alpha_{43} & \alpha_{44} \end{pmatrix} \text{ usw.}$$

schreibt:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +i \end{pmatrix},$$

$$\gamma = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \delta = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Die sich aus den Gleichungen (49) ergebenden Gleichungen zweiter Ordnung, die den verallgemeinerten D'ALEMBERTSchen Gleichungen (45) bis (45a) oder (47) bis (47a) entsprechen, bleiben bei beliebigen Vertauschungen der fünf Matrizen (49a) untereinander unverändert. Die DIRACschen Gleichungen (49) können dementsprechend in $5! = 120$ verschiedenen Formen geschrieben werden. Diese Formen dürfen aber *nicht* als äquivalent angesehen werden, denn sie entsprechen verschiedenen aufeinander nicht zurückführbaren Gleichungen vom Typus (48a, b).

Durch Multiplikation der einzelnen Gleichungen (48a, b) mit ± 1 oder $\pm i$ kann man eine Reihe von äquivalenten Formen der DIRACschen Gleichung erhalten, speziell solche, bei welchen nicht u_x , sondern einer der drei anderen Operatoren u oder die Größe $m_0 c$ mit der „Einheitsmatrix“ α verknüpft ist. Diese abweichenden Formen der DIRACschen Gleichung lassen sich aus (49) direkt ableiten durch Komposition (Multiplikation) mit einer der Matrizen $\beta, \gamma, \delta, \varepsilon$ gemäß den Formeln

$$\sum_{k=1}^4 \beta_{ik} \gamma_{kl} = (\beta \gamma)_{il}.$$

Durch Multiplikation von (49) mit ε_{ik} und Summation nach k ergibt sich z. B. die Gleichung

$$\sum_{l=1}^4 (u_x \Gamma_{xil} + u_y \Gamma_{yil} + u_z \Gamma_{zil} + u_t \Gamma_{til}) \psi_l + m_0 c \psi_i = 0 \quad (49a)$$

mit

$$\Gamma_x = \varepsilon \alpha = \varepsilon, \quad \Gamma_y = \varepsilon \beta, \quad \Gamma_z = \varepsilon \gamma, \quad \Gamma_t = \varepsilon \delta.$$

DIRAC selbst hat die Gestalt

$$u_t \psi_i + \sum_{l=1}^4 (u_x \gamma_{xil} + u_y \gamma_{yil} + u_z \gamma_{zil} + m_0 c \gamma_{0il}) \psi_l = 0 \quad (49b)$$

vorgezogen mit $\gamma_x = \delta \alpha = \delta$, $\gamma_y = \delta \beta$, $\gamma_z = \delta \gamma$, $\gamma_0 = \delta \varepsilon$, die der Zeitkoordinate eine ausgezeichnete Rolle zuweist. Dabei läßt er das Summenzeichen und die Indizes i, l weg, so daß die vorhergehenden Gleichungen in der Gestalt

$$(u_x \Gamma_x + u_y \Gamma_y + u_z \Gamma_z + u_t \Gamma_t + m_0 c) \psi = 0 \quad (50)$$

bzw.

$$(u_t + u_x \gamma_x + u_y \gamma_y + u_z \gamma_z + m_0 c \gamma_0) \psi = 0 \quad (50a)$$

geschrieben werden. Die Funktion ψ wird hier ebenfalls als eine Matrix aufgefaßt, die aus vier Zeilen und einer Spalte besteht.

Diese Matrizengleichungen stehen in einem engen, obwohl rein formalen Zusammenhang mit den korpuskularmechanischen Beziehungen

$$g_x \frac{v_x}{c \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + g_y \frac{v_y}{c \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + g_z \frac{v_z}{c \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} - m c \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} + m_0 c = 0$$

bzw.

$$- m c + g_x \frac{v_x}{c} + g_y \frac{v_y}{c} + g_z \frac{v_z}{c} + m_0 c \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = 0,$$

die sich aus (25a) ergeben. Aus der ersten dieser Beziehungen kann man nämlich zum Operator der Gleichung (50) direkt übergehen, indem man die Komponenten des vierdimensionalen Impulsenergievektors $g_x = \dot{p}_x - G_x, \dots, - m c = -\frac{1}{c} (\varepsilon - U)$ in der üblichen Weise durch

die Differentialoperatoren u_x, u_y, u_z, u_t ersetzt und die vom korpuskulartheoretischen Standpunkt damit äquivalenten Komponenten des durch c dividierten vierdimensionalen Geschwindigkeitsvektors

$$\frac{v_x}{c\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{1}{c} \frac{dx}{d\tau}, \dots, \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} = \frac{1}{c} \frac{dct}{d\tau}$$

durch die Matrizenoperatoren $\Gamma_x, \dots, \Gamma_t$. In ähnlicher Weise kann man die in (50a) auftretenden Matrizenoperatoren $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z, \gamma_0$ als die wellenmechanischen Äquivalente der mit c dividierten *dreidimensionalen* Geschwindigkeitskomponenten $\left(\frac{v_x}{c}, \frac{v_y}{c}, \frac{v_z}{c}\right)$ und der Größe $\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$ deuten. Eine Bestätigung dieser Deutung werden wir unten bei der Betrachtung der statistischen Quantitätsgrößen finden.

Auf die Möglichkeit, die DIRACschen Gleichungen in ein System von quasi-MAXWELLSchen Gleichungen aufzuspalten, ist zuerst von DARWIN hingewiesen worden.

Es sei bemerkt, daß auch die gewöhnlichen MAXWELLSchen Gleichungen sich in der DIRACschen Form schreiben lassen. Setzt man z. B. in Analogie mit (48)

$$\left. \begin{aligned} H_x + iH_y &= \psi_1, & H_z &= \psi_2 \\ -iE_x + E_y &= -i(E_x + iE_y) = \psi_3, & -iE_z &= \psi_4, \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

so erhält man statt der acht Gleichungen (33) bis (34a) die folgenden vier Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) \psi_1 + \frac{\partial}{\partial z} \psi_2 + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \psi_4 &= 0 \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) \psi_2 - \frac{\partial}{\partial z} \psi_1 + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \psi_3 &= 0 \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right) \psi_3 + \frac{\partial}{\partial z} \psi_4 + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \psi_2 &= 0 \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right) \psi_4 - \frac{\partial}{\partial z} \psi_3 + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \psi_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (51a)$$

Eine andere bekannte Möglichkeit, die acht MAXWELLSchen Gleichungen in vier zusammenzufassen, besteht in der Vereinigung der elektrischen und der magnetischen Feldstärke zu einem komplexen Vektor

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{S} \pm i\mathfrak{C}.$$

Man erhält dabei statt (33) bis (34a) vier Gleichungen von demselben Typus wie (33) bis (34) oder wie (33a) bis (34a), nämlich

$$\text{rot } \mathfrak{R} \pm \frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{R} = 0, \quad \text{div } \mathfrak{R} = 0.$$

Auf die verallgemeinerten MAXWELLSchen Gleichungen (43) bis (44a) läßt sich dieses Verfahren nicht anwenden.

Die Formeln (51) und (51a) entsprechen der Vereinigung der Veränderlichen x und y , sowie der zugehörigen Komponenten von verschiedenen reellen Vektoren, zu *komplexen* Größen $w = x + iy$, $H_x + iH_y = \psi_1$, $E_x + iE_y = i\psi_3$ usw. Die Operatoren $\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}$ und $\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}$ lassen sich dabei als die der komplexen Veränderlichen w und der komplex konjugierten Veränderlichen $w^* = x - iy$ entsprechenden Differentialoperatoren $\left(\frac{\partial}{\partial w}, \text{ bzw. } \frac{\partial}{\partial w^*}\right)$ auffassen.

Während man die Formeln (51) als eine Zerlegung der komplexen Funktionen ψ_1, \dots, ψ_4 in reelle und imaginäre Bestandteile ansehen kann, ist das bei den analogen Formeln (48) nicht der Fall. Die Tatsache, daß alle acht Größen M, N im allgemeinen komplexe Werte annehmen müssen, folgt unmittelbar aus dem komplexen Charakter der Operatoren u in den sie bestimmenden Gleichungen (43) bis (45a).

Die Reduktion dieser acht Gleichungen auf die vier Gleichungen (48a, b) bedeutet also eine wirkliche Halbierung der Anzahl der Unbekannten, während man es bei den MAXWELLSchen Gleichungen einfach mit einer Vereinigung von reellen Größen — wie es die Komponenten des elektromagnetischen Feldes sind — zu komplexen Größen zu tun hat.

Der Grund dafür läßt sich aus den Beziehungen (46) und (46a), die zwei verschiedenen partikulären Lösungen der Gleichungen (45) und (45a) entsprechen, leicht einsehen. Die erste Partikularlösung gibt nach (48a) $\psi_3 = \psi_1$, $\psi_4 = \psi_2$, die zweite $\psi_3 = -\psi_1$, $\psi_4 = -\psi_2$. Die acht unabhängigen Funktionen $M_x, \dots, N_z, M_0, N_0$ entsprechen also nur vier unabhängigen Funktionen ψ_1, \dots, ψ_4 .

Wenn die vier komplexen Größen ψ_1, \dots, ψ_4 zur vollkommenen Bestimmung der Materiewellen wirklich ausreichen, muß es möglich sein, mittels dieser Funktionen die statistischen „Quantitätsgrößen“, d. h. die Exemplarendichte ρ und die Komponenten der Exemplarenstromdichte j_x, j_y, j_z — die wir früher mittels des Skalars ψ bestimmt hatten — auszudrücken. Bei der neuen Bestimmung dieser Größen wollen wir uns zunächst durch dieselbe Analogie leiten lassen, die uns zu den verallgemeinerten MAXWELLSchen Gleichungen — oder zu den ihnen äquivalenten DIRACSchen Gleichungen — geführt hat. Von diesem Standpunkt aus müssen die Größen ρ und \mathfrak{j} der elektromagnetischen Energiedichte

$$P = \frac{1}{8\pi} (E^2 + H^2)$$

bzw. der Energieströmungsdichte (d. h. dem POYNTIGSchen Vektor)

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E} \times \mathfrak{H}$$

entsprechen [vgl. Kap. I, § 5, Formeln (16a) und (16b)].

Setzt man hier statt der Komponenten von \mathfrak{E} und \mathfrak{H} die aus (51) folgenden Ausdrücke

$$\begin{aligned} H_x &= \frac{1}{2} (\psi_1 + \psi_1^*), & H_y &= \frac{1}{2i} (\psi_1 + \psi_1^*), & H_z &= \psi_2 = \psi_2^* \\ E_x &= \frac{i}{2} (\psi_3 + \psi_3^*), & E_y &= \frac{1}{2} (\psi_3 + \psi_3^*), & E_z &= i \psi_4 = -i \psi_4^* \end{aligned}$$

ein, so erhält man

$$P = \frac{1}{8\pi} (\psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^* + \psi_3 \psi_3^* + \psi_4 \psi_4^*);$$

ferner

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{c}{8\pi} (E_y H_z - E_z H_y) = \frac{c}{8\pi} [(\psi_3 + \psi_3^*) \psi_2 + \psi_4^* (\psi_1 - \psi_1^*)] = \\ &= \frac{c}{8\pi} (\psi_3 \psi_2^* + \psi_3^* \psi_2 + \psi_4^* \psi_1 + \psi_4 \psi_1^*) \end{aligned}$$

und ähnliche Formeln für J_y und J_z .

Diese quadratischen Ausdrücke sind selbstverständlich reell und bleiben auch bei komplexen Werten aller vier Größen ψ_1, \dots, ψ_4 reell. Es liegt deshalb nahe, sie zur Darstellung der Größen ϱ und \mathfrak{j} zu benutzen.

Unterdrückt man den gemeinsamen Faktor $\frac{1}{8\pi}$, so wird

$$\varrho = \psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^* + \psi_3 \psi_3^* + \psi_4 \psi_4^* \quad (52)$$

$$\left. \begin{aligned} j_x &= c (\psi_1 \psi_4^* + \psi_4 \psi_1^* + \psi_2 \psi_3^* + \psi_3 \psi_2^*) \\ j_y &= -i c (\psi_1 \psi_4^* - \psi_4 \psi_1^* + \psi_2 \psi_3^* - \psi_3 \psi_2^*) \\ j_z &= -c (\psi_1 \psi_3^* + \psi_3 \psi_1^* + \psi_2 \psi_4^* + \psi_4 \psi_2^*) \end{aligned} \right\} \quad (52a)$$

Wenn diese Ausdrücke richtig sind, müssen sie ebenso wie die früher erhaltenen Ausdrücke für ϱ und \mathfrak{j} der „Kontinuitätsgleichung“

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z} = 0$$

genügen. Es läßt sich auf Grund der Gleichungen (48a, b) leicht nachweisen, daß dies tatsächlich der Fall ist.

Es ist aber einfacher und aufschlußreicher, diesen Beweis auf Grund der Matrixgleichung (50a) durchzuführen.

Wir multiplizieren diese Gleichung (links) mit ψ^* und subtrahieren davon die mit ψ multiplizierte konjugierte Gleichung für ψ^* , d. h. bilden die Differenz

$$\begin{aligned} \psi^* (u_t + u_x \gamma_x + u_y \gamma_y + u_z \gamma_z + m_0 c \gamma_0) \psi \\ - \psi (u_t^* + u_x^* \gamma_x^* + u_y^* \gamma_y^* + u_z^* \gamma_z^* + m_0 c \gamma_0^*) \psi^* = 0, \end{aligned}$$

oder ausführlich aufgeschrieben:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^4 \{ \psi_i^* [u_t \psi_i + \sum_{l=1}^4 (u_x \gamma_{xil} + u_y \gamma_{yil} + u_z \gamma_{zil} + m_0 c \gamma_{0il}) \psi_l] \\ - \psi_i [u_t^* \psi_i^* + \sum_{l=1}^4 u_x^* \gamma_{xil}^* + u_y^* \gamma_{yil}^* + u_z^* \gamma_{zil}^* + m_0 c \gamma_{0il}^*] \psi_i^* \}. \end{aligned}$$

Dabei erhalten wir mit Rücksicht auf die Bedeutung der Matrizen γ ;

$$\gamma_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\gamma_z = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \gamma_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

die zu beweisende Kontinuitätsgleichung in der Gestalt

$$\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\psi^* \psi) + \frac{\partial}{\partial x} (\psi^* \gamma_x \psi) + \frac{\partial}{\partial y} (\psi^* \gamma_y \psi) + \frac{\partial}{\partial z} (\psi^* \gamma_z \psi) = 0$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \psi^* \psi \equiv \sum_i \psi_i^* \psi_i \\ j_x &= c \psi^* \gamma_x \psi = \sum_i \sum_l \psi_i^* \gamma_{xil} \psi_l \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Die letzten Ausdrücke für ρ und j haben eine sehr anschauliche korpuskularmechanische Bedeutung, die die oben angeführte Deutung der Matrizen $c\gamma_x, c\gamma_y, c\gamma_z$ als dreidimensionaler Geschwindigkeitskomponenten sehr schön bestätigen. In der Korpuskularmechanik hat man nämlich [vgl. (16b)] $j_x = \rho v_x$ usw., was den Formeln (53) vollkommen entspricht.

Die Formel (52) ist die unmittelbare Verallgemeinerung der Formel $\rho = \psi\psi^*$ der ursprünglichen nichtrelativistischen SCHRÖDINGERSchen Theorie. Die Ausdrücke (52a) haben dagegen eine von den ursprünglichen Ausdrücken für die Stromdichte

$$j_x = \frac{\hbar}{4\pi m_0 i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) \quad \text{usw.},$$

ganz verschiedene Gestalt.

Eine genauere Untersuchung der Gleichungen (48a, b) zeigt aber, daß dieser Unterschied nicht so groß ist, wie er scheint. Bei harmonisch schwingenden Materiewellen, bei welchen die Abhängigkeit der Funktionen ψ_1, \dots, ψ_4 von der Zeit durch den gemeinsamen Faktor $e^{-2\pi i \frac{\varepsilon}{\hbar} t}$ charakterisiert wird, verwandeln sich die Operatoren u'_i und u''_i in gewöhnliche Faktoren:

$$\left. \begin{aligned} u'_i &= -\frac{1}{c} (\varepsilon + m_0 c^2) = -\frac{1}{c} (W + 2m_0 c^2) \\ u''_i &= -\frac{1}{c} (\varepsilon - m_0 c^2) = -\frac{W}{c} \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

Da der erste im allgemeinen ungeheuer groß im Vergleich zum zweiten ist, *müssen die damit multiplizierten Funktionen ψ_3 und ψ_4 , ihrer absoluten Größe nach, sehr klein im Vergleich zu den Funktionen ψ_1, ψ_2 sein.* Man kann deshalb auch bei allgemeinen, nichtharmonischen Schwingungen die Gleichungen (48a) durch die angenäherten Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} 2m_0 c \psi_3 &\cong (u_x + i u_y) \psi_2 - u_z \psi_1 \\ 2m_0 c \psi_4 &\cong (u_x - i u_y) \psi_1 + u_z \psi_2 \end{aligned} \right\} \quad (54a)$$

ersetzen. Wenn man noch $A_1 = A_2 = A_3 = 0$ setzt — was dem früher betrachteten Fall entspricht —, so wird

$$\begin{aligned} 2m_0 c \psi_3 &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi_2}{\partial x} + \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi_2}{\partial y} - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi_1}{\partial z} \\ 2m_0 c \psi_4 &= \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi_1}{\partial x} - \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi_1}{\partial y} + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi_2}{\partial z} \end{aligned}$$

und folglich nach (53a)

$$\begin{aligned} \dot{j}_x &= \frac{\hbar}{4\pi m_0 i} \left(\psi_1^* \frac{\partial \psi_1}{\partial x} - \psi_1 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial x} + \psi_2^* \frac{\partial \psi_2}{\partial x} - \psi_2 \frac{\partial \psi_2^*}{\partial x} \right) \\ &+ \frac{\hbar}{4\pi m_0} \left(-\psi_1^* \frac{\partial \psi_1}{\partial y} - \psi_1 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial y} + \psi_2^* \frac{\partial \psi_2}{\partial y} + \psi_2 \frac{\partial \psi_2^*}{\partial y} \right) \\ &+ \frac{\hbar}{4\pi m_0 i} \left(\psi_1^* \frac{\partial \psi_2}{\partial z} - \psi_1 \frac{\partial \psi_2^*}{\partial z} - \psi_2^* \frac{\partial \psi_1}{\partial z} + \psi_2 \frac{\partial \psi_1^*}{\partial z} \right). \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck läßt sich offenbar als die Verallgemeinerung des früher gefundenen auffassen.

Wir sehen also, daß durch die vier Funktionen ψ_1, \dots, ψ_4 (oder in erster Näherung schon durch die zwei Funktionen ψ_1, ψ_2) die statistischen Quantitätsgrößen ρ und \dot{j} wirklich dargestellt werden können, ohne daß man auf die ursprünglichen acht Größen M, N zurückzugreifen braucht.

Drückt man die ψ durch M, N nach den Formeln (48) aus, so erhält man für ρ die Formel

$$\begin{aligned} \rho &= \sum (M M^* + N N^*) = M_x M_x^* + M_y M_y^* + M_z M_z^* + M_0 M_0^* \\ &+ N_x N_x^* + N_y N_y^* + N_z N_z^* + N_0 N_0^*, \end{aligned}$$

die der Formel

$$P = \frac{1}{8\pi} (E^2 + H^2) = \frac{1}{8\pi} (H_x^2 + H_y^2 + H_z^2 + E_x^2 + E_y^2 + E_z^2)$$

für die Raumdichte der elektromagnetischen Energie ganz analog ist.

Für die Komponenten des Vektors \dot{j} ergeben sich aber Ausdrücke, die nur bei reellen Werten der Größen M, N eine einfache, den entsprechenden Ausdrücken für die Komponenten des Energieströmungsvektors analoge Gestalt annehmen. Der Gebrauch der Größen M, N zur Beschreibung der Materiewellen ist also nicht nur unnötig, sondern sogar unzulässig.

Wir müssen noch betonen, daß die durch (52) und (52a) definierten Größen einen Vierervektor bilden, während die entsprechenden elektromagnetischen Größen J_x, J_y, J_z, P die vierte Zeile (d. h. die zeitliche Projektion) einer komplizierteren Größe, nämlich eines (vierdimensionalen) Tensors zweiten Ranges (des sogenannten „Energiespannungstensors“; vgl. I, § 5) darstellen. Es ist ferner zu beachten, daß die Größen M_0 und N_0 mit den dreidimensionalen Vektoren M und N keine vierdimensionalen Vektoren bilden, sondern eigentliche Skalare (Invariante) sind, während M und N sich zu einem sogenannten antisymmetrischen Tensor zweiten Ranges ($T_{ik} = -T_{ki}$) vereinigen lassen.

Diese Aussage ist übrigens auch nicht ganz korrekt, denn die verallgemeinerten MAXWELLSchen Gleichungen, infolge des unsymmetrischen Auftretens der Masse, sind nicht invariant im eigentlichen Sinne.

Die DIRACschen Gleichungen können dagegen als invariant angesehen werden, wenn man das Funktionenquadrupel ψ als eine Größe von einer besonderen bisher nicht betrachteten Art (Tensor vom Range $\frac{1}{2}$, nach L. LANDAU) mit eigentümlichen Transformationseigenschaften auffaßt.

Zum Schluß sei noch auf folgendes hingewiesen:

Die oben aufgestellten relativistischen Wellengleichungen sind invariant gegenüber einem Vorzeichenwechsel der Ladung e , — in dem Sinne, daß dieser Vorzeichenwechsel dem Übergange zu den komplex-konjugierten Gleichungen für die Funktionen ψ^* bei unveränderter Ladung äquivalent ist. Dies bedeutet, daß die DIRACschen Gleichungen [sowie die Gleichung (32a)] tatsächlich das Verhalten von zwei verschiedenartigen Teilchen charakterisieren, mit derselben Masse und mit entgegengesetzten Ladungen.

Hier liegt eine grundsätzliche Schwierigkeit der bisherigen Theorie vor. Diese Schwierigkeit ist wahrscheinlich in der Weise zu beseitigen, daß in den Grundgleichungen der endgültigen Wellentheorie die entgegengesetzten Ladungen, die offenbar der Dualität der Elektrizität entsprechen, mit *verschiedenen Massen* auftreten. Es ist also zu hoffen, daß diese noch unbekanntes Gleichungen das Verhalten der *Doppeleinheit* der Materie, d. h. des Systems Proton + Elektron, und zwar in beliebig vielen Exemplaren (im Sinne der „Überquantelungstheorie“ des Kap. I) beschreiben werden.

§ 8. Die korpuskulare Deutung der „quasi-elektromagnetischen“ Theorie der Materiewellen; Theorie des Kreiselektrons.

Bei der Deutung der „quasi-elektromagnetischen“ Theorie der Materiewellen mit Hilfe der korpuskularen Vorstellungen, wie sie in den vorhergehenden Paragraphen dargelegt worden ist, geht man vorteilhafter von den verallgemeinerten D'ALEMBERTschen Gleichungen (45) und (45a) als von den DIRACschen aus.

Wir setzen dabei in diesen Gleichungen

$$M = M^0 e^{2\pi i \frac{S}{h}}, \quad N = N^0 e^{2\pi i \frac{S}{h}} \quad (55)$$

an, wo $\frac{S}{h}$ eine für alle in Betracht kommenden Funktionen gemeinsame Phase bedeutet, und betrachten die Amplituden M^0, N^0 als konstante komplexe Größen (als komplex muß man sie voraussetzen, um die eventuell vorhandenen konstanten Phasendifferenzen zwischen ihnen zu berücksichtigen). Man erhält auf diese Weise das folgende Gleichungssystem:

$$\left. \begin{aligned} TM_0^0 &= \frac{i h e}{2\pi c} (\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{M}^0 - \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{N}^0) \\ TN_0^0 &= \frac{i h e}{2\pi c} (\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{N}^0 + \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{M}^0) \\ T\mathfrak{M}^0 &= \frac{i h e}{2\pi c} [(\mathfrak{S} \times \mathfrak{M}^0 - \mathfrak{S} \mathfrak{M}_0^0) - (\mathfrak{E} \times \mathfrak{N}^0 - \mathfrak{E} N_0^0)] \\ T\mathfrak{N}^0 &= \frac{i h e}{2\pi c} [(\mathfrak{S} \times \mathfrak{N}^0 - \mathfrak{S} N_0^0) + (\mathfrak{E} \times \mathfrak{M}^0 - \mathfrak{E} M_0^0)] \end{aligned} \right\} \quad (55a)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} T \equiv & \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 S}{\partial t^2} \right) + \left(\frac{\partial S}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right)^2 \\ & + \left(\frac{\partial S}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial S}{\partial t} + e \varphi \right)^2 + m_0^2 c^2. \end{aligned} \right\} \quad (55b)$$

Bei konsequenter Durchführung der der klassischen Korpuskularmechanik entsprechenden Näherung müßte man die mit h multiplizierten Glieder auf der linken wie auf der rechten Seite der Gleichungen (55a) weglassen. Dabei würden wir die uns schon bekannte relativistische HAMILTON-JACOBISCHE Gleichung (28a) erhalten. Um die korpuskulartheoretische Bedeutung der für die quasi-elektromagnetische Theorie charakteristischen Zusatzglieder aufzuklären, wollen wir die rechtsstehenden Glieder beibehalten und nur das mit h multiplizierte Glied in T weglassen, also

$$\begin{aligned} T = & \left(\frac{\partial S}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right)^2 \\ & - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial S}{\partial t} + e \varphi \right)^2 + m_0^2 c^2 \end{aligned}$$

setzen.

Die Gleichungen (55a) lassen sich dabei als ein lineares homogenes Gleichungssystem für die acht Amplituden M^0, N^0 auffassen; durch Nullsetzen ihrer Determinante ergibt sich als Lösbarkeitsbedingung die Differentialgleichung für die Funktion S .

Statt diese allgemeine Lösungsmethode anzuwenden, wollen wir zur Ermittlung der Bedeutung der betrachteten Zusatzglieder folgendermaßen fortfahren:

Wir setzen zunächst — ebenso wie bei den Gleichungen (45) und (45a) —

$$N^0 = \pm M^0,$$

dividieren die erste und dritte Gleichung (55a) durch $2m_0M_0^0$, die zweite und vierte durch $2m_0N_0^0$ und führen die folgenden Bezeichnungen ein:

$$\varkappa = \frac{he}{4\pi m_0 c}, \quad (56)$$

$$m = i\varkappa \frac{\mathfrak{M}^0}{M_0^0} = i\varkappa \frac{\mathfrak{M}^0}{N_0^0}, \quad n = i\varkappa \frac{\mathfrak{M}^0}{N_0^0} = -i\varkappa \frac{\mathfrak{M}^0}{M_0^0}. \quad (56a)$$

Die Gleichungen (55a) vereinfachen sich dabei mit Rücksicht auf

$$n = \pm im \quad (56b)$$

zu

$$\frac{1}{2m_0} T = \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{m} + \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{n} = (\mathfrak{H} \mp i\mathfrak{E}) \cdot \mathfrak{m}, \quad (57)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2m_0} T m &= i\varkappa \mathfrak{H} \times \mathfrak{m} + \varkappa^2 \mathfrak{H} + i\varkappa \mathfrak{E} \times \mathfrak{n} \mp i\varkappa^2 \mathfrak{E} = \\ &= i\varkappa (\mathfrak{H} \mp i\mathfrak{E}) \times \mathfrak{m} + \varkappa^2 (\mathfrak{H} \mp i\mathfrak{E}). \end{aligned} \right\} \quad (57a)$$

Differentiiert man die erste Gleichung nach einer der Koordinaten, z. B. nach x , so erhält man [vgl. die Ableitung der Formel (29) aus (28a)]:

$$\frac{m}{m_0} \left[\frac{d\mathfrak{p}_x}{dt} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{e\mathfrak{v}}{c} \cdot \mathfrak{A} - e\varphi \right) \right] = \frac{\partial}{\partial x} (\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{m} + \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{n}),$$

d. h. [vgl. (29a) und (31)]:

$$\frac{d}{dt} (m\mathfrak{v}) = e \left(\mathfrak{E} + \frac{\mathfrak{v}}{c} \times \mathfrak{H} \right) + \text{grad} \frac{\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{m} + \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{n}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (58)$$

Die Größe

$$U = - \frac{\mathfrak{H} \cdot \mathfrak{m} + \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{n}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (58a)$$

kann man demgemäß als die potentielle Zusatzenergie des Teilchens, das wir bisher nur durch seine Ladung e und seine Ruhmasse m_0 charakterisiert hatten, in dem äußeren elektromagnetischen Feld $(\mathfrak{E}, \mathfrak{H})$ betrachten.

Nun stellt bekanntlich die Formel

$$U_m = - \mathfrak{H} \cdot \mathfrak{m}$$

die potentielle Energie eines (ruhenden) Elementarmagneten mit dem Moment \mathfrak{m} dar, während

$$U_e = - \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{n}$$

die potentielle Energie eines (ruhenden) elementaren Dipols mit dem elektrischen Moment \mathfrak{n} bedeutet.

Der Faktor $\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ im Ausdruck (58a) entspricht der üblichen

Abhängigkeit der Energie von der Bewegungsgeschwindigkeit v . Es ergibt sich also vom Standpunkte der (inkonsequenten) korpuskularen Deutung der quasi-elektromagnetischen Theorie der Materiewellen, daß *jedes geladene Materieteilchen — insbesondere jedes Elektron oder Proton — ein magnetisches und ein elektrisches Moment besitzen muß. Mit anderen Worten: jedes Elektron oder Proton muß nicht bloß als Punktladung, sondern zugleich als elementarer Magnet und elementarer elektrischer Dipol behandelt werden.*

Setzt man den Ausdruck von $\frac{1}{2m_0} T$ aus (57) in (57a) ein, so erhält man die Gleichung

$$[(\mathfrak{S} \mp i \mathfrak{C}) \cdot \mathfrak{m}] \mathfrak{m} = i \kappa (\mathfrak{S} \mp i \mathfrak{C}) \times \mathfrak{m} + \kappa^2 (\mathfrak{S} \mp i \mathfrak{C}), \quad (59)$$

die zur Bestimmung des Vektors \mathfrak{m} und folglich auch \mathfrak{n} , gemäß (56b), dienen kann. Beide Vektoren müssen dabei im allgemeinen als komplexe Größen betrachtet werden.

In dem Spezialfall $\mathfrak{C} = 0$ läßt sich die Gleichung (59) durch ein reelles \mathfrak{m} befriedigen. Schreibt man sie in der Form

$$(\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{m}) \mathfrak{m} - \kappa^2 \mathfrak{S} = i \kappa \mathfrak{S} \times \mathfrak{m}$$

und beachtet, daß die linke Seite reell, die rechte imaginär ist, so folgt, daß beide Seiten verschwinden müssen. Zu demselben Ergebnis führt auch der Vergleich der Richtungen der Vektoren $(\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{m}) \mathfrak{m} - \kappa^2 \mathfrak{S}$ und $\mathfrak{S} \times \mathfrak{m}$: wären sie von Null verschieden, so sollte der erste in der \mathfrak{S} , \mathfrak{m} -Ebene und der zweite senkrecht dazu liegen.

Aus der Gleichung $\mathfrak{S} \times \mathfrak{m} = 0$ folgt, daß für das magnetische Moment nur *zwei Einstellungen möglich sind, und zwar entweder die parallele oder die antiparallele*. Dabei folgt aus der Gleichung $(\mathfrak{S} \cdot \mathfrak{m}) \mathfrak{m} - \kappa^2 \mathfrak{S} = 0$

$$|\mathfrak{m}| = \kappa = \frac{h e}{4 \pi m_0 c}. \quad (59a)$$

Der Betrag des magnetischen Momentes wird also eindeutig bestimmt. Dieser Betrag fällt mit dem sogenannten BOHRschen „Magneton“ zusammen, wobei unter dem BOHRschen Magneton das magnetische Moment einer „einquantigen“, d. h. durch die Bedingung

$$m v r = \frac{h}{2\pi}$$

bestimmten Bahn verstanden wird. Hier bedeutet $m v r$ das mechanische Drehmoment des betrachteten Teilchens (Elektrons oder Protons) bei kreisförmiger Bahn. Ersetzt man die Masse m (die wir mit der Ruhmasse m_0 identifizieren) durch die durch $2c$ dividierte Ladung, so erhält man das *magnetische Bahnmoment*

$$\frac{e}{2c} v r = \frac{e}{2c m} \frac{h}{2\pi} = \frac{h e}{4 \pi m c}.$$

Einem reellen Wert von m entspricht ein rein imaginärer Wert des elektrischen Momentes. Im allgemeinen Fall müssen die beiden Momente komplexe Werte haben. Setzt man

$$m = m_r + i m_i, \quad n = n_r + i n_i,$$

so folgt aus $n = \pm i m$

$$n_r = \mp m_i, \quad n_i = \pm m_r. \quad (60)$$

Vom Standpunkt der Relativitätstheorie aus können die Beträge dieser Vektoren nicht konstant sein. Sie müssen vielmehr von der Geschwindigkeit des betreffenden Teilchens (wir denken uns im folgenden ein Elektron) in bezug auf das Koordinatensystem, für welches sie bestimmt werden, in derselben Weise wie die Feldvektoren \mathfrak{H} und \mathfrak{E} abhängen. Hat man z. B. im Koordinatensystem S nur ein magnetisches Feld \mathfrak{H} ($\mathfrak{E} = 0$), so muß in einem anderen System S' , das sich relativ zum ersten mit der Geschwindigkeit $v' = -v$ bewegt, neben dem von \mathfrak{H} etwas verschiedenen Magnetfeld \mathfrak{H}' noch ein elektrisches Feld $\mathfrak{E}' = -\frac{v}{c} \times \mathfrak{H}'$ auftreten und umgekehrt: beim Vorhandensein eines rein elektrischen Feldes \mathfrak{E} ($\mathfrak{H} = 0$) im System S , muß im System S' neben einem etwas davon verschiedenen elektrischen Feld \mathfrak{E}' noch ein Magnetfeld $\mathfrak{H}' = +\frac{v}{c} \times \mathfrak{E}'$ entstehen.

Diese Formeln lassen sich auch auf die Momentvektoren m und n anwenden. Wir nehmen dabei an, daß in einem Koordinatensystem S , wo das Elektron ruht, sein magnetisches Moment den reellen Betrag \varkappa und das elektrische Moment den imaginären Betrag $i\varkappa$ hat. In einem Koordinatensystem, wo das Elektron sich mit der Geschwindigkeit v bewegt, bekommt es ein zusätzliches reelles elektrisches Moment

$$n'_r = \frac{v}{c} \times m'_r \cong \frac{v}{c} \times m_r \quad (|m_r| = \varkappa, \quad |n_r| = 0) \quad (60a)$$

und ein zusätzliches imaginäres magnetisches Moment

$$i m'_i = -\frac{v}{c} \times i n'_i \cong -\frac{v}{c} \times i n_i = -\frac{v}{c} \times i m_i. \quad (60b)$$

Diese Formeln stehen in Einklang mit den für jedes Koordinatensystem gültigen Beziehungen (60). Es gelten ferner die invarianten Beziehungen

$$m'^2 - m_i'^2 = m^2, \quad m'_r \cdot m'_i = 0,$$

die man auf Grund der vorhergehenden Formeln leicht beweisen kann.

Ein bewegtes Elektron (oder Proton) besitzt also ein reelles magnetisches Moment, das ungefähr gleich dem konstanten Wert \varkappa ist, und ein reelles elektrisches Moment, das durch die Formel (60a) bestimmt wird. Dieses elektrische Moment hat daher eine zur Bewegungsgeschwin-

digkeit und zum magnetischen Moment senkrechte Richtung und die Größenordnung $\propto \frac{v}{c}$.

Wenn man sich auf diese reellen Momente beschränken könnte, würde die korpuskulare Deutung der quasi-elektromagnetischen Theorie der Materiewellen keine prinzipielle Schwierigkeiten bieten. Man könnte sich z. B. vorstellen, daß das magnetische Moment des Elektrons durch einen *Drall* („spin“) um seine Achse erzeugt wird. Wir müßten dabei freilich zur „naiven“ Vorstellung des Elektrons, als eines flächen- oder volumgeladenen Kügelchens zurückkehren. Der Gedanke eines solchen „Kreiselektrons“ ist zuerst von M. ABRAHAM noch vor der Entstehung der Relativitätstheorie und der Quantentheorie entwickelt worden. Das wesentlichste Ergebnis der ABRAHAMschen Arbeit ist die Feststellung, daß der Elektronendrall neben dem magnetischen Moment noch ein dazu paralleles und proportionales *mechanisches Drehmoment* erzeugen muß — ebenso wie dies bei der Umlaufbewegung des Elektrons um einen positiven Kern der Fall ist. Im letzteren Falle ist das Verhältnis des magnetischen Moments zum mechanischen gleich $\frac{e}{2cm}$. Im Falle des flächengeladenen Kreiselektrons ergibt sich für das Verhältnis der entsprechenden, von der Drallbewegung bedingten Momente der *doppelt* so große Wert $\frac{e}{cm_0}$, wenn man dabei die Masse des Elektrons nach der bekannten Formel $m_0 = \frac{4}{3} \frac{e^2}{c^2 a}$ bestimmt, wo a den Elektronenradius bedeutet.

H. COMPTON hat 1921 die ABRAHAMsche Theorie durch den Gedanken einer *gequantelten* Drallbewegung zu ergänzen versucht. Er nahm an, daß das mechanische Drallmoment des Elektrons mit demjenigen zusammenfällt, das einer einquantigen Bahn der BOHRschen Theorie entspricht $\left(\frac{h}{2\pi}\right)$. Aber erst Ende 1925 hat der Gedanke des gequantelten Kreiselektrons in einer bahnbrechenden Arbeit von UHLENBECK und GOUDSMIT eine fruchtbare Anwendung und eine direkte experimentelle Bestätigung auf dem Gebiete der spektroskopischen Erscheinungen gefunden.

Die experimentelle Analyse der Atomspektren auf Grund der BOHRschen Deutung der Frequenzen als Differenzen von Energieniveaus und der BOHR-SOMMERFELDSchen Quantenvorschriften zur Bestimmung dieses Energieniveaus hat eine Reihe von *Anomalien* ergeben, die sich besonders auf die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes (anomaler Zeemaneffekt) bezogen. Es gelang nun UHLENBECK und GOUDSMIT zu zeigen, daß diese Anomalien sich im großen und ganzen durch die Annahme erklären lassen, daß das Elektron neben seiner Ladung noch ein festes magnetisches Moment m besitzt. Von einem elektrischen Dipolmoment war dabei keine Rede. UHLENBECK und

GOUDSMIT haben aber darauf hingewiesen, daß, wenn das „Magnetelektron“ sich in einem elektrischen Feld \mathfrak{E} (z. B. im COULOMBSchen Feld des Atomkernes) mit der Geschwindigkeit v bewegt, dieses Feld dieselbe Wirkung ausüben muß wie ein magnetisches Zusatzfeld $\mathfrak{H}' = -\frac{v}{c} \times \mathfrak{E}$, in bezug auf welches das Elektron ruht. Der „Elektronenmagnet“ muß also auch in einem *elektrischen* Feld eine zusätzliche „magnetische Energie“ $U'_m = -m \cdot \mathfrak{H}'$ besitzen. Diese Zusatzenergie läßt sich aber, wegen der bekannten Vektoridentität $m \cdot \left(\frac{v}{c} \times \mathfrak{E}\right) = \mathfrak{E} \cdot \left(m \times \frac{v}{c}\right)$ auch in der Gestalt $U'_m = U_e = -n \cdot \mathfrak{E}$ schreiben, wobei man den Vektor $n = \frac{v}{c} \times m$ als zusätzliches, durch die Bewegung des „Elektronenmagnets“ bedingtes elektrisches Dipolmoment ansehen kann.

Der Mittelwert der Zusatzenergie des Magnetelektrons

$$U = -m \cdot \mathfrak{H} - n \cdot \mathfrak{E},$$

berechnet für die „ungestörte“ Umlaufbewegung in einem bestimmten (d. h. durch bestimmte Quantenzahlen charakterisierten) stationären Zustand, gibt in erster Näherung die durch die zusätzlichen „Störungskräfte“ bedingte Änderung der Energie W_n dieses Zustandes. — Aus dem Vergleich der berechneten Ergebnisse mit spektroskopischen Angaben über die schon erwähnten Anomalien haben UHLENBECK und GOUDSMIT folgende Schlüsse gezogen:

1. Das magnetische Moment des Elektrons ist gleich einem BOHRschen Magneton, d. h. der oben eingeführten Größe μ .

2. Der Vektor m kann sich nur in *zwei* entgegengesetzten *Richtungen einstellen*. Unter dem Einfluß eines starken äußeren Magnetfeldes sind diese Einstellungsrichtungen dem Felde parallel und antiparallel; sonst werden sie in einer komplizierteren Weise bestimmt. Dementsprechend spaltet sich jeder Zustand, der durch eine bestimmte (ungestörte) Quantenbahn charakterisiert ist, in zwei gequantelte Zustände auf, die sich durch die entgegengesetzten Orientierungen des Elektrons und damit auch durch ihre Energie unterscheiden.

Diese empirischen Schlüsse stimmen vollkommen mit denjenigen Ergebnissen überein, die wir oben durch korpuskulare Deutung der „quasi-elektromagnetischen“ Theorie der Elektronenwellen gewonnen haben.

3. Das Verhältnis des magnetischen Momentes des Elektrons (m) zum mechanischen (β) ist zweimal größer als das entsprechende Verhältnis für die Elektronenbahnen, also gleich $\frac{e}{c m_0}$. Daraus folgt, daß das mechanische Drallmoment einen „halbquantigen“ Wert $\left(\frac{\hbar}{4\pi}\right)$ haben muß.

4. Wenn die Zusatzenergie des Elektrons in einem äußeren Magnetfeld nach der üblichen Formel $U_m = -\mathbf{m} \cdot \mathfrak{H}$ ausgedrückt wird, so ist seine Zusatzenergie in einem elektrischen Feld gleich der Hälfte des theoretischen Wertes $-\mathbf{m} \cdot \mathfrak{H}' = -\mathbf{n} \cdot \mathfrak{E}$ (s. oben).

H. THOMAS und ich haben versucht, den Ursprung dieser Hälfte auf Grund rein korpuskularer Vorstellungen in Verknüpfung mit den Prinzipien der Relativitätstheorie zu erklären. Neben der schon oben betrachteten Translationsbewegung (58) sind von mir relativistische Gleichungen für den Elektronendrall von der Form

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\mathfrak{s}}{d\tau} &= \mathbf{m} \times \mathfrak{H} + \mathbf{n} \times \mathfrak{E} \\ \frac{d\mathbf{q}}{d\tau} &= \mathbf{n} \times \mathfrak{H} - \mathbf{m} \times \mathfrak{E} \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

aufgestellt worden, wo \mathbf{q} einen Vektor bedeutet, der sich zum Drallmoment \mathfrak{s} ebenso verhält wie das elektrische Moment \mathbf{n} zum magnetischen \mathbf{m} . Die Ausdrücke $\mathbf{m} \times \mathfrak{H}$ und $\mathbf{n} \times \mathfrak{E}$ in der ersten Gleichung (61) charakterisieren die auf das Elektron ausgeübten Drehwirkungen. Die entsprechenden Ausdrücke in der zweiten Gleichung, die sich auf Grund rein formaler relativistischer Betrachtungen ergeben, scheinen dagegen keinen unmittelbaren physikalischen Sinn zu haben.

Die Gleichungen (61) sind analog gebaut wie die wellenmechanischen Gleichungen (45a) oder die daraus folgenden Näherungsgleichungen (55a). Man könnte deshalb die erwähnten wellenmechanischen Gleichungen als wellentheoretisches Äquivalent der korpuskularen Drallgleichungen betrachten — etwa in demselben Sinne wie die Gleichungen (45) oder (57) das wellentheoretische Äquivalent der korpuskularen Translationsgleichung (58) bilden. Die Übereinstimmung zwischen den wellentheoretischen und den korpuskular-theoretischen Gleichungen ist aber bei der Drallbewegung nicht so vollständig wie bei der Translationsbewegung; es fehlen nämlich auf der rechten Seite der Gleichungen (61) Glieder von der Form $\varkappa \mathfrak{H}$ oder $\varkappa \mathfrak{E}$, die in der entsprechenden Gleichung (55a) vorhanden sind, und — was noch wesentlicher ist — die linke Seite dieser Gleichung $\frac{1}{2m_0} T \mathbf{m}$ läßt sich nicht als die zeitliche Ableitung (oder die nach der Eigenzeit τ) des zu \mathbf{m} proportionalen Drallvektors \mathfrak{s} darstellen.

Bei der Untersuchung der Beziehung zwischen den Vektoren \mathfrak{s} , \mathbf{m} einerseits und den Vektoren \mathbf{q} , \mathbf{n} andererseits bin ich ursprünglich von dem Gedanken ausgegangen, daß in einem Koordinatensystem, wo das Elektron momentan ruht (abgesehen selbstverständlich von der Drallbewegung), sein elektrisches Moment — und zugleich auch der Vektor \mathbf{q} — verschwinden muß. Bei dieser Bedingung ist es aber notwendig, die rechten Seiten der Gleichungen (61) durch gewisse Zusatzglieder zu ergänzen. IG. TAMM hat vorgeschlagen, die beiden

Gleichungen (61) durch Einführung der Beziehungen $n = \pm i m$ und $q = \pm i \beta$ gleichbedeutend zu machen. Die Annahme von imaginären Werten der den Elektronendrall charakterisierenden Vektoren, die vom rein formalen Standpunkt so naheliegend und natürlich erscheint, stößt aber bei der physikalischen Deutung auf unüberwindliche Schwierigkeiten.

Diese sowie die anderen Schwierigkeiten sind darauf zurückzuführen, daß die korpuskularmechanische Deutung der quasi-MAXWELLSchen Wellentheorie mittels des Begriffes der Dralldbewegung eine bloße Fiktion ist; denn es erscheinen in der Wellentheorie gar keine Winkelkoordinaten, die die Orientierung und die Kreiselbewegung des Elektrons bestimmen sollten; die „Lage“ des Elektrons wird einfach durch das Koordinatentripel xyz charakterisiert, was offenbar nur dann möglich ist, wenn man das Elektron als *punktförmig* behandelt. — Ferner beruht, wie wir am Anfang dieses Paragraphen gesehen haben, die Einführung der dem Dralleffekte entsprechenden Zusatzglieder in die Gleichungen der Korpuskularmechanik — solange die letztere als angenäherte Form der Wellenmechanik angesehen wird — auf einem inkonsequenten Näherungsverfahren, bei dem nur ein Teil der mit der PLANCKSchen Konstanten h multiplizierten Glieder der exakten Gleichungen weggelassen wird.

Die oben erwähnten Anomalien in der Struktur der Atomspektren, die sich auf Grund der UHLENBECK-GOUDSMITSchen Theorie des Kreis elektrons nur ungenau und in einer nicht ganz konsequenten Weise erklären lassen, lassen sich — wie wir unten sehen werden (Kap. IV) — mit vollkommenster Genauigkeit und in allen Einzelheiten auf Grund der „quasi-elektromagnetischen“ oder der DIRACschen Theorie der Elektronenwellen erklären, von welcher wir ausgegangen sind.

§ 9. Die Wellenmechanik komplizierter Systeme.

Wir haben bisher allein die Wellentheorie solcher Vorgänge untersucht, die der Bewegung einzelner punktförmigen Teilchen oder einer beliebigen Anzahl gleichartiger Teilchen, die aufeinander nicht wirken, entsprechen. Wir wenden uns jetzt zur Wellentheorie komplizierter mechanischer Systeme, die vom korpuskularen Standpunkt aus mehreren — gleichartigen oder verschiedenartigen — Teilchen bestehen, welche *aufeinander gewisse Wechselwirkungen* ausüben.

Wie schon im I. Kapitel auseinandergesetzt wurde, gibt es zwei verschiedene Wege zur Lösung dieser Aufgabe — nämlich einmal die Einführung von Materie- oder Wahrscheinlichkeitswellen im mehrdimensionalen Koordinatenraum aller in Betracht gezogenen Teilchen, sodann die „Quantelung“ der gewöhnlichen dreidimensionalen Wellen mittels einer „Überwellengleichung“ im Eigenschwingungsamplitudenraum.

Obwohl der zweite Weg prinzipiell vorteilhafter erscheint, wollen wir hier den ersten Weg einschlagen, der praktisch bequemer ist und einen unmittelbaren Anschluß an die klassische Mechanik der Mehrteilchensysteme gestattet. Wir wollen dabei von der relativistischen Verfeinerung der Theorie, die in den vier letzten Paragraphen dargelegt worden ist, zunächst absehen und die Verallgemeinerung der nicht relativistischen skalaren SCHRÖDINGERSchen Gleichung auf komplizierte Systeme parallel mit der entsprechenden Verallgemeinerung der HAMILTON-JACOBISchen Gleichung durchführen.

Die NEWTONSchen Bewegungsgleichungen eines Systems von n punktförmigen Teilchen mit den verschiedenen Massen m_1, m_2, \dots, m_n lauten:

$$\left. \begin{aligned} m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial x_1}, & m_1 \frac{d^2 y_1}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial y_1}, & m_1 \frac{d^2 z_1}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial z_1} \\ m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial x_2}, & m_2 \frac{d^2 y_2}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial y_2}, & m_2 \frac{d^2 z_2}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial z_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ m_n \frac{d^2 x_n}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial x_n}, & m_n \frac{d^2 y_n}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial y_n}, & m_n \frac{d^2 z_n}{dt^2} &= -\frac{\partial U}{\partial z_n} \end{aligned} \right\}, \quad (62)$$

wo die Funktion

$$U(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2; \dots; x_n, y_n, z_n; t)$$

die potentielle Energie des ganzen Systems bedeutet.

Führt man statt der Koordinaten x_k, y_k, z_k die damit proportionalen Größen

$$\xi_k = \sqrt{\frac{m_k}{m}} x_k, \quad \eta_k = \sqrt{\frac{m_k}{m}} y_k, \quad \zeta_k = \sqrt{\frac{m_k}{m}} z_k \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (62a)$$

ein, wo m einen willkürlichen Parameter von der Dimension der Masse bedeutet, so nehmen die früheren Gleichungen die Gestalt

$$m \frac{d^2 \xi_k}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \xi_k}, \quad m \frac{d^2 \eta_k}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \eta_k}, \quad m \frac{d^2 \zeta_k}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial \zeta_k} \quad (62b)$$

an.

Diese Gleichungen kann man rein formal behandeln als die Bewegungsgleichungen eines Teilchens in einem Raum von $f = 3n$ Dimensionen, der durch die Gesamtheit der $3n$ Koordinaten ξ_1, \dots, ζ_n definiert wird.

Betrachtet man aber statt eines bestimmten „Teilchens“ (d. h. Systems) ein *Kontinuum von Exemplaren* dieses Teilchens in dem soeben definierten mehrdimensionalen Koordinatenraum, so kann man die Gleichungen (62b) durch die partielle Differentialgleichung

$$\sum_{k=1}^n \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \xi_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial \eta_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial \zeta_k} \right)^2 \right] + 2m \left(\frac{\partial S}{\partial t} + U \right) = 0 \quad (63)$$

ersetzen, mit den folgenden Verknüpfungsformeln für die „Wirkungsfunktion“ S

$$m \frac{d\xi_k}{dt} = \frac{\partial S}{\partial \xi_k}, \quad m \frac{d\eta_k}{dt} = \frac{\partial S}{\partial \eta_k}, \quad m \frac{d\zeta_k}{dt} = \frac{\partial S}{\partial \zeta_k}. \quad (63a)$$

Der Äquivalenzbeweis dieser HAMILTON-JACOBISCHEN Gleichung mit den NEWTONSchen Bewegungsgleichungen (62b) ergibt sich genau so wie im Spezialfall $n = 1$ (vgl. § 3).

Die HAMILTON-JACOBISCHE Gleichung ist eine Brücke von der Korpuskularmechanik zur Wellenmechanik.

Um die entsprechende Wellengleichung zu gewinnen, genügt es, zur linken Seite von (63) das Zusatzglied

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi_k^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial \eta_k^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial \zeta_k^2} \right)$$

hinzuzufügen und statt der Funktion S die Funktion

$$\psi = e^{i \frac{2\pi}{\hbar} S}$$

einzuführen. Man erhält dabei

$$\sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta_k^2} \right) - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + U \right) \psi = 0. \quad (64)$$

Diese Gleichung läßt sich in den ursprünglichen Koordinaten in der Gestalt

$$\left\{ \sum_{k=1}^n \frac{1}{2m_k} \left[\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_k} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_k} \right)^2 \right] + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + U \right\} \psi = 0 \quad (64a)$$

schreiben, die formal der „Energiegleichung“ der klassischen Mechanik

$$\sum_{k=1}^n \frac{1}{2m_k} (\dot{p}_{kx}^2 + \dot{p}_{ky}^2 + \dot{p}_{kz}^2) + U - W = 0 \quad (64b)$$

entspricht. Die Gleichung (64a) ergibt sich nämlich aus (64b), wenn man die Impulskomponenten und die Gesamtenergie als Differentialoperatoren

$$\dot{p}_{kx} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad \dot{p}_{ky} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_k}, \quad \dot{p}_{kz} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_k}, \quad W = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}$$

auffaßt und die linke Seite von (64b) mit der Funktion ψ „multipliziert“.

Wenn die Teilchen aufeinander *nicht wirken*, muß die Gleichung (64a) — wenn sie richtig ist — der Gesamtheit der Gleichungen

$$\left\{ \frac{1}{2m_k} \left[\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_k} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_k} \right)^2 \right] + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + U_k \right\} \psi_k = 0$$

für die einzelnen Teilchen äquivalent werden. Hier bedeutet $U_k(x_k, y_k, z_k, t)$ die potentielle Energie des k -ten Teilchens in bezug auf die als bekannt vorausgesetzten äußeren Kräfte.

Nun setzt sich die Funktion U bei Fehlen innerer Wechselwirkungskräfte aus n solchen Summanden zusammen, so daß die Gleichung (64 a) in der Gestalt

$$\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{k=1}^n H_k \right) \psi = 0 \quad (65)$$

geschrieben werden kann, wo

$$H_k = \frac{1}{2m_k} \left[\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_k} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_k} \right)^2 \right] + U_k \quad (65a)$$

den „Energieoperator“ oder den „HAMILTONSchen Operator“ des k -ten Teilchens bedeutet. — Betrachtet man eine Partikularlösung von (65) von der Form

$$\psi = \psi_1(x_1, y_1, z_1, t) \cdot \psi_2(x_2, y_2, z_2, t) \cdot \dots \cdot \psi_n(x_n, y_n, z_n, t), \quad (65b)$$

so erhält man nach Division durch ψ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\psi_1} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + H_1 \right) \psi_1 + \frac{1}{\psi_2} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + H_2 \right) \psi_2 + \dots \\ + \frac{1}{\psi_n} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + H_n \right) \psi_n = 0. \end{aligned}$$

Da die verschiedenen Variablen Tripel x_k, y_k, z_k voneinander unabhängig sind, so folgt daraus

$$\left[\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + (H_k + c_k) \right] \psi_k = 0,$$

wo c_k willkürliche Konstanten bedeuten, deren Summe gleich Null ist. Da die Hinzufügung der Konstante c_k zum Operator H_k sich nur in dem praktisch unwesentlichen Zeitfaktor $e^{-2\pi i \frac{c_k}{\hbar} t}$ bei ψ_k äußert, so kann man ohne wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit die c_k einzeln gleich Null setzen. Dabei reduzieren sich die obigen Gleichungen auf die üblichen SCHRÖDINGERSchen Gleichungen für die einzelnen Teilchen.

Bei einem System von n gleichartigen Teilchen, deren Wechselwirkung außer acht gelassen wird, ist die durch die Formeln (65, a, b) dargestellte „multiplikative Zusammensetzung“ der Lösungen der „individuellen“ SCHRÖDINGERSchen Gleichungen praktisch äquivalent mit deren „additiven Zusammensetzung“ oder Superposition.

Zur Verdeutlichung der allgemeinen SCHRÖDINGERSchen Gleichung (64a) wollen wir sie auf den einfachsten Fall zweier Teilchen bei Fehlen äußerer Kräfte anwenden. Um etwas Bestimmtes ins Auge zu fassen, sprechen wir von einem Elektron und einem Proton, die zusammen

ein Wasserstoffatom bilden. Wir führen zunächst die relativen Koordinaten des Elektrons in bezug auf das Proton $x = x_2 - x_1$, $y = y_2 - y_1$, $z = z_2 - z_1$ und die Schwerpunktskoordinaten des Atoms

$$\xi = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}, \quad \eta = \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2}, \quad \zeta = \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2}$$

ein. Es wird dabei:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial x_1} &= \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x_1} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x_1} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} - \frac{\partial \psi}{\partial x}, \\ \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} &= \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \left(\frac{\partial \xi}{\partial x_1} \right)^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial x_1} \frac{\partial x}{\partial x_1} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \left(\frac{\partial x}{\partial x_1} \right)^2 \\ &= \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} - \frac{2 m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial \xi} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \end{aligned}$$

und

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{2 m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial \xi} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2},$$

woraus folgt

$$\frac{1}{m_1} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} = \frac{1}{m_1 + m_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}.$$

Ähnliche Formeln ergeben sich für die zwei anderen Achsen. In den neuen Koordinaten nimmt also die Gleichung (64a) die folgende Gestalt an:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} \right) + \frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) \\ - \frac{8\pi^2}{h^2} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + U \psi \right) = 0 \end{aligned} \right\}; \quad (66)$$

dabei ist

$$\mu = m_1 + m_2, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}. \quad (66a)$$

Da die potentielle Energie U nach unserer Voraussetzung nur von den relativen Koordinaten abhängt, kann man die Lösung von (66) in der Form

$$\psi = \psi_\mu(\xi, \eta, \zeta) \cdot \psi_m(x, y, z) \quad (67)$$

darstellen — als ob es sich um zwei Teilchen mit den Massen μ und m und den Koordinaten (ξ, η, ζ) bzw. (x, y, z) handelte, die aufeinander keine Wirkung ausüben. Man erhält dabei für die beiden Faktoren in (67) die Gleichungen

$$\frac{\partial^2 \psi_\mu}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi_\mu}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \psi_\mu}{\partial \zeta^2} - \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \cdot \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi_\mu}{\partial t} = 0 \quad (67a)$$

und

$$\frac{\partial^2 \psi_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi_m}{\partial z^2} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + U \right) \psi_m = 0. \quad (67b)$$

Die erste von ihnen charakterisiert die „freie Bewegung“ des Schwerpunktes des betrachteten Systems (Wasserstoffatoms), während die

zweite die relative Bewegung des einen Teilchens (Elektrons) in bezug auf das andere (Proton) bestimmt. Vom Standpunkt der Wellenmechanik aus geschieht diese relative Bewegung genau so, als ob das eine Teilchen (Proton) unbeweglich wäre, während das andere (Elektron) die Masse $m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ besitzt. — Dieses Ergebnis stimmt vollkommen mit demjenigen überein, das aus der üblichen Korpuskularmechanik folgt. Es müssen nämlich die auf beide Teilchen ausgeübten Wechselwirkungskräfte einander gleich und entgegengesetzt gerichtet sein. Man hat also

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} = \frac{1}{m_2} F_x, \dots; \quad \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -\frac{1}{m_1} F_x, \dots$$

Daraus folgt

$$\frac{d^2}{dt^2} (x_2 - x_1) = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) F_x, \dots,$$

d. h.

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}, \dots$$

im Einklang mit (67 b).

Die Gleichung (64 a) kann leicht auf den Fall verallgemeinert werden, daß die Teilchen des betrachteten Systems sich in einem *äußeren magnetischen Feld* befinden. Bezeichnet man das Vektorpotential dieses Feldes mit $\mathfrak{A}(x, y, z, t)$ und führt die entsprechenden „potentiellen Impulse“ der verschiedenen Teilchen

$$\mathfrak{G}_k = \frac{e_k}{c} \mathfrak{A}(x_k, y_k, z_k, t) \quad (68)$$

ein, so erhält man statt (64 a)

$$\left\{ \sum_{k=1}^n \frac{1}{2m_k} \left[\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k} - G_{kx} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_k} - G_{ky} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_k} - G_{kz} \right)^2 \right] + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + U \right\} \psi = 0. \quad (68a)$$

Die potentielle Energie läßt sich in der Form

$$U = \sum_{k=1}^n e_k \varphi(x_k, y_k, z_k, t) + \sum_{k>l} \sum \frac{e_k e_l}{r_{kl}} \quad (68b)$$

darstellen, wo φ das elektrische Potential des äußeren Feldes, e_k die Ladungen der einzelnen Teilchen und r_{kl} ihre gegenseitigen Abstände bedeuten.

Die magnetischen Wechselwirkungen der verschiedenen Teilchen könnte man durch Hinzufügung von Gliedern, die den klassischen (BIOT-SAVARTSchen) Ausdrücken

$$\mathfrak{G}_{kl} = \frac{e_k}{c} \frac{e_l}{c} \frac{\mathbf{v}_l}{r_{kl}}$$

entsprechen, zu den „potentiellen Impulsen“ (68) berücksichtigen. Man müßte dabei den Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v}_i durch einen Vektoroperator mit den Komponenten $\frac{1}{m_i} \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_i}$ usw. ersetzen. Diese Frage ist jedoch bisher noch nicht vollständig aufgeklärt worden. Wir wollen sie hier nicht in Angriff nehmen. — Wir verzichten ebenfalls auf die Berücksichtigung der relativistischen Korrekturen; denn die klassische Vorstellung von Wechselwirkungskräften, die durch eine Funktion U der *simultanen* Koordinaten aller Teilchen dargestellt werden können, entspricht der Behandlung der Zeit als einer *absoluten* Größe; sie steht also in grundsätzlichem Widerspruch zu der Relativitätstheorie.

Eine konsequente relativistische Theorie des Mehrteilchenproblems würde die Einführung einer individuellen Zeit für jedes Teilchen erfordern. Dadurch würde aber die Möglichkeit ausgeschlossen, die Gesamtheit aller Teilchen als ein eigentliches System zu behandeln. Eine solche Behandlungsweise ist in der Tat auch in der relativistischen Korpuskularmechanik unmöglich. Eine HAMILTON-JACOBISCHE Gleichung vom Typus (63) läßt sich in diesem Fall nicht aufstellen, man muß direkt die EINSTEINSCHEN Bewegungsgleichungen für die einzelnen Teilchen in Verbindung mit den elektrodynamischen Gleichungen für das von ihnen erzeugte elektromagnetische Feld lösen. Diese Methode müßte die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wirkungen berücksichtigen; sie läßt sich auf die Wellenmechanik nicht übertragen, denn die klassische Elektrodynamik müßte dabei einer grundsätzlichen Umbildung unterworfen werden. Das ist bisher noch nicht geschehen.

Es scheint, daß eine relativistische Theorie des Mehrteilchenproblems auf dem hier eingeschlagenen Wege — der mehrdimensionalen SCHRÖDINGERSCHEN Wellen — sich überhaupt nicht entwickeln läßt. Gerade hier liegen große prinzipielle Vorzüge des anderen — JORDANSCHEN — Weges gegenüber dem SCHRÖDINGERSCHEN.

Wir können aber auf diese Frage hier nicht näher eingehen.

Es wäre schließlich möglich, ohne Rücksicht auf die Relativitätstheorie, die SCHRÖDINGERSCHE Gleichung (64a) oder (68a) durch ein System von Gleichungen *erster Ordnung* mit ebenso vielen unbekanntem ψ -Funktionen zu ersetzen, ungefähr in derselben Weise, wie dies von DIRAC für den Fall *eines* Teilchens durchgeführt worden ist. Eine solche nicht-relativistische Verallgemeinerung der DIRACschen Theorie ist neulich von verschiedenen Verfassern versucht worden; dabei können die „Kreiseffekte“, die wir oben bei den einzelnen Elektronen und Protonen aufgestellt und untersucht haben, auch für komplizierte Systeme wellenmechanisch beschrieben werden. Es sei bemerkt, daß die von einem äußeren Magnetfeld bedingten Kreiseffekte von derselben Größenordnung sind, wie diejenigen Effekte, welche von der durch die

potentiellen Impulse (68) bestimmten Zusatzkräfte abhängen. Die Vernachlässigung der Kreiseffekte bei Berücksichtigung dieser Kräfte muß also als ein inkonsequentes Verfahren angesehen werden.

Wir werden im folgenden diese Komplikationen der SCHRÖDINGERSchen Mehrkörpertheorie außer acht lassen und uns mit der — sicher angenäherten und unvollständigen — ursprünglichen Form dieser Theorie begnügen.

Wir müssen zum Schluß nur noch auf die dieser Theorie entsprechenden statistischen Größen kurz eingehen.

Bei einem System von *unabhängigen* Teilchen kann man die Wahrscheinlichkeit irgendeines Ereignisses, das sie alle betrifft, einfach als *Produkt* der entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Teilchen definieren. Bezeichnet man z. B. mit $\varrho_k dV_k$ die Wahrscheinlichkeit des Vorhandenseins des k -ten Teilchens im Volumelement dV_k , so erhält man für die Wahrscheinlichkeit eines simultanen Vorhandenseins des ersten Teilchens im Volumelement dV_1 , des zweiten im Volumelement dV_2 usw. den Ausdruck

$$\varrho dV = \varrho_1 dV_1 \cdot \varrho_2 dV_2 \cdots \varrho_n dV_n,$$

wo $dV = dV_1 dV_2 \cdots dV_n$ das Volumelement des $3n$ -dimensionalen Koordinatenraum aller Teilchen ($dV = dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_n dy_n dz_n$) bedeutet und

$$\varrho = \varrho_1 \varrho_2 \cdots \varrho_n$$

ist.

Setzt man nun nach BORN-SCHRÖDINGER $\varrho_k = \psi_k \psi_k^*$, so folgt daraus

$$\varrho = \psi \psi^* \tag{69}$$

mit

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \cdots \psi_n.$$

Dieses Produkt ist aber nach (65, a, b) gerade die Partikularlösung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung für das ganze durch die betrachteten Teilchen gebildete System. Es liegt deshalb nahe, den Ansatz (69) auch auf ein beliebiges System von Teilchen zu übertragen. Ist also $\psi(x_1, \dots, z_n; t)$ eine Lösung der allgemeinen Gleichung (64a) oder (68a), die sich in einzelnen Faktoren nicht zerlegen läßt, so bedeutet das Produkt

$$\psi \psi^* dV_1 dV_2 \cdots dV_n$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das betrachtete System sich in der durch die Volumelementen dV_1, \dots, dV_n charakterisierten (simultanen) Konfiguration befindet. Wenn man das System durch ein Teilchen im mehrdimensionalen Koordinatenraum $\xi_1 \dots \xi_n$ darstellt, so läßt sich die Größe (69) in der üblichen Weise als „Wahrscheinlichkeitsdichte“, oder „Exemplarendichte“ definieren.

Die Funktion ψ muß dabei selbstverständlich derart normiert werden, daß das über den ganzen Koordinatenraum erstreckte Integral $\int \psi \psi^* dV$ gleich 1 wird.

Dann kann man die Größe

$$\varrho_1 dV_1 = dV_1 \iint \dots \int \varrho dV_2 dV_3 \dots dV_n$$

als die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein des ersten Teilchens im Volumelement dV_1 bei beliebiger Lage der übrigen Teilchen betrachten. Die Größe

$$\varrho_1 = \iint \dots \int \psi \psi^* dV_2 dV_3 \dots dV_n \quad (69a)$$

stellt also die gewöhnliche Wahrscheinlichkeits- oder Exemplarendichte (im dreidimensionalen Raum) des ersten Teilchens dar.

Die Ausdrücke

$$j_{1x} = \iint \dots \int \frac{\hbar}{4\pi i m_1} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x_1} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x_1} \right) dV_2 dV_3 \dots dV_n \text{ usw.} \quad (69b)$$

lassen sich dementsprechend als die Komponenten der sich auf das erste Teilchen beziehenden Wahrscheinlichkeits- oder Exemplarenstromdichte deuten — wenigstens wenn kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, — denn in diesem Fall besteht wegen der Differentialgleichung (64a) die Beziehung

$$\frac{\partial \varrho_1}{\partial t} + \frac{\partial j_{1x}}{\partial x_1} + \frac{\partial j_{1y}}{\partial y_1} + \frac{\partial j_{1z}}{\partial z_1} = 0,$$

die den Erhaltungssatz für die Exemplare des ersten Teilchens ausdrückt. Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes muß man die Größen

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \quad \text{und} \quad -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi^*}{\partial x_1}$$

durch die Differenzen

$$\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_1} - G_{1x} \right) \psi, \quad \text{bzw.} \quad \left(-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_1} - G_{1x} \right) \psi^*$$

ersetzen. Die verschiedenen Kontinuitätsgleichungen für die einzelnen Teilchen lassen sich dabei als eine Folge der Differentialgleichung (68a) beweisen. Auf den Beweis, der übrigens keine Schwierigkeiten bietet, wollen wir nicht eingehen.

Drittes Kapitel.

Wellenmechanik und Quantentheorie.

§ 1. Die stationären (gequantelten) Zustände.

Wir haben schon im I. Kap. (§ 14) gesehen, daß die stationären oder die „gequantelten“ Zustände der BOHRschen Quantentheorie der Atome (im einfachsten Fall eines Wasserstoffatoms) sich deuten lassen als die verschiedenen „Hohlraumeigenschwingungen“ der das Verhalten

des Elektrons darstellenden DE BROGLIESchen Kathodenwellen. Wir wollen die Beziehung der wellenmechanischen Eigenschwingungen zur BOHRschen Quantentheorie der stationären Zustände näher untersuchen, um schließlich die exakte, von HEISENBERG, BORN und JORDAN herrührende Formulierung der Quantengesetze anzugeben, die unabhängig von der wellenmechanischen Theorie aufgefunden wurde und sich später als vollkommen äquivalent mit ihr erwiesen hat.

Die Beziehung der Wellenmechanik zur BOHRschen Theorie läßt sich in einer besonders übersichtlichen Weise darstellen, wenn man bei der Aufstellung der BOHR-SOMMERFELDSchen Quantenbedingungen von der HAMILTON-JACOBISchen Form der korpuskularmechanischen Bewegungsgleichungen ausgeht. Das betrachtete mechanische System sei also durch den folgenden Ausdruck der Gesamtenergie W als Funktion der (rechtwinkligen) Koordinaten $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ und den zugehörigen Impulsen p_{1x}, \dots, p_{nz} charakterisiert:

$$H = \sum_{k=1}^n \frac{1}{2 m_k} [(p_{kx} - G_{kx})^2 + (p_{ky} - G_{ky})^2 + (p_{kz} - G_{kz})^2] + U, \quad (1)$$

wobei die potentielle Energie U und die (äußeren) potentiellen Impulse G_k als gegebene, die Zeit explizite nicht enthaltende Funktionen der Koordinaten vorausgesetzt sind. Der Ausdruck (1) wird gewöhnlich als die HAMILTONSche Funktion des Systems bezeichnet. Die HAMILTON-JACOBISche Gleichung für konservative Bewegungen mit der konstanten Gesamtenergie W lautet

$$H - W = 0, \quad (1a)$$

wobei im Ausdruck von H die Impulse p als Ableitungen der „Wirkungsfunktion“ S nach den entsprechenden Koordinaten, d. h. gemäß den Formeln:

$$p_{kx} = \frac{\partial S}{\partial x_k}, \quad p_{ky} = \frac{\partial S}{\partial y_k}, \quad p_{kz} = \frac{\partial S}{\partial z_k} \quad (1b)$$

dargestellt werden müssen.

Zur Formulierung der Quantenbedingungen ist es im allgemeinen notwendig, statt der ursprünglichen rechtwinkligen Koordinaten neue Veränderliche (verallgemeinerte Koordinaten) q_1, q_2, \dots, q_f ($f = 3n$) einzuführen. Wenn es dabei gelingt, diese neuen Veränderlichen so zu wählen, daß S die Gestalt

$$S = \sum_{\alpha=1}^f S_{\alpha}(q_{\alpha}) \quad (2)$$

annimmt („Separationsvariablen“), so lauten die Quantenbedingungen

$$\oint p_{\alpha} dq_{\alpha} = \oint \frac{dS_{\alpha}}{dq_{\alpha}} dq_{\alpha} = [S_{\alpha}] = n_{\alpha} h \quad (n_{\alpha} \text{ ganzzahlig}). \quad (2a)$$

Hier bedeuten $p_{\alpha} = \frac{\partial S}{\partial q_{\alpha}}$ die „verallgemeinerten Impulse“ und $[S_{\alpha}]$ die

sogenannten „Periodizitätsmoduln“ der Funktion S (nach K. SCHWARZSCHILD), d. h. diejenigen Änderungen dieser Funktion, welche einer „zyklischen“ Änderung der entsprechenden Separationskoordinate bei festgehaltenen Werten aller übrigen entsprechen. Unter einer „zyklischen“ Änderung der Koordinate q_α wird dabei eine solche Änderung verstanden, bei der das betrachtete mechanische System in die ursprüngliche Konfiguration zurückkehrt — bei der also die rechtwinkligen Koordinaten ihre ursprünglichen Werte annehmen. Wenn die Koordinate q_α den Charakter eines Winkels hat, so daß die rechtwinkligen Koordinaten periodische Funktionen davon sind, so bedeutet die „zyklische Änderung“ von q_α einfach den Zuwachs um die betreffende Periode Δq_α (z. B. 2π); sonst bedeutet sie eine Oszillation von q_α innerhalb gewisser, durch die Beschaffenheit des Systems bestimmter Grenzen (hin und her). Die zyklischen Änderungen der einzelnen Separationskoordinaten finden bei der wirklichen Bewegung des Systems im allgemeinen in voneinander verschiedenen Zeitperioden Δt_α statt, so daß die Bewegung in bezug auf die Zeit als nicht periodisch oder *bedingt periodisch* erscheint.

Diese Abhängigkeit der Veränderlichen q_α von der Zeit spielt aber für die durch die Formeln (2a) definierte „Quantelung“ gar keine Rolle.

Die Periodizitätsmoduln $[S_\alpha]$ charakterisieren S nicht als Funktion der Zeit, sondern als *Ortsfunktion* im Koordinatenraum x_1, \dots, z_n — und zwar als eine *mehrdeutige Ortsfunktion* —, denn sie stellen gerade diejenigen Änderungen dieser Funktion dar, die sich bei der Rückkehr zu einem beliebig gewählten Ausgangspunkt längs einer *geschlossenen Kurve* „vom Typus α “ ergeben. Die Kurven „vom Typus α “ sind dabei definiert als diejenigen Kurven im Koordinatenraum x_1, \dots, z_n , denen eine zyklische Änderung der Separationsvariable q_α , bei festgehaltenen Werten der anderen Separationsvariablen, entspricht.

Solche mehrdeutige Funktionen lassen sich sehr anschaulich durch das *skalare magnetische Potential* Φ eines Systems von linearen Stromkreisen verdeutlichen. Das skalare magnetische Potential verhält sich zur magnetischen Feldstärke \mathfrak{H} ebenso wie das skalare elektrische Potential zur elektrischen Feldstärke \mathfrak{E} . Man kann also $\mathfrak{H} = -\text{grad } \Phi$ und folglich

$$\Phi_0 - \Phi_P = \int_{P_0}^P (H_x dx + H_y dy + H_z dz) = \int_{P_0}^P H_\sigma d\sigma,$$

wo die Integration längs einer beliebigen Kurve (σ) mit dem willkürlichen Ausgangspunkt P_0 ausgeführt wird. Wenn diese Kurve geschlossen ist, so ist die Änderung $\Phi_0 - \Phi_P = [\Phi]$ entweder gleich Null oder im allgemeinen gleich

$$4\pi (k_1 J_1 + k_2 J_2 + \dots),$$

wo J_1, J_2, \dots die Stromstärken in verschiedenen Stromkreisen bedeuten, während k_1, k_2, \dots ganze positive oder negative Zahlen sind, die die Anzahl und Richtung der „Wicklungen“ der betrachteten Kurve um die entsprechenden Stromlinien bestimmen. — Wenn es *drei* Stromkreise gibt, so kann man drei Typen von geschlossenen Kurven definieren, welche diese Kreise einzeln umschließen. Für die entsprechenden „Periodizitätsmoduln“ des Potentials Φ erhält man dabei die Größen $k_1 4\pi J_1, k_2 4\pi J_2, k_3 4\pi J_3$.

Bei der Betrachtung der konservativen Bewegung eines Teilchens nach der HAMILTON-JACOBISCHEN Methode erhält man statt des Magnetfeldes ein stationäres „Impulsfeld“ $\mathfrak{p}(x, y, z)$, für welches die mit negativem Vorzeichen genommene Wirkungsfunktion S die Rolle des skalaren Potentials spielt. Dieses durch die Bewegung des Exemplarenkontinuums des betrachteten Teilchens erzeugte Impulsfeld kann unter gewissen Bedingungen denselben Charakter wie das Magnetfeld von drei Stromkreisen haben. Die BOHR-SOMMERFELDSCHEN Quantenbedingungen sind nur auf solche Fälle anwendbar; sie besagen dann, daß die den Stromstärken entsprechenden Größen gleich der (mit 4π dividierten) PLANCKSCHEN Konstante h oder einem ganzen Vielfachen davon sein müssen.

Die Gleichungen (2a) kann man, wie man leicht sieht, durch die Forderung ersetzen, daß die *Änderung der Funktion* S („Impulspotential“) *längs einer beliebigen geschlossenen Kurve im Koordinatenraum gleich einem ganzen Vielfachen von h ist*. Diese Forderung, die gewissermaßen die Mehrdeutigkeit der Funktion S beschränkt, ist offenbar äquivalent mit der *Eindeutigkeitsforderung* für die Funktion $e^{2\pi i \frac{S}{h}}$ oder allgemeiner für eine Funktion von der Gestalt

$$\psi = A e^{2\pi i \frac{S}{h}}, \quad (3)$$

wo A eine beliebige *eindeutige* Funktion bedeutet.

Das ist die prägnanteste und allgemeinste Formulierung der BOHR-SOMMERFELDSCHEN Quantenbedingungen.

Wenn wir von der Wellenmechanik gar nichts wüßten, so würde schon diese Formulierung allein genügen, um die (mit $\frac{2\pi}{h}$ multiplizierte) Wirkungsfunktion S als eine *Schwingungsphase* zu deuten und die Lösung des „quantenmechanischen Problems“ — d. h. des mechanischen Problems mit Rücksicht auf die Quantenbedingungen — auf die Bestimmung einer „Wellenfunktion“ von der Gestalt (3) zurückzuführen. Die *Eindeutigkeitsforderung* würde dabei die zunächst so befremdend aussehenden Quantenbedingungen (2a) *implizite* schon enthalten.

Merkwürdigerweise ist aber dieser einfache und natürliche Gedanke erst dann klar geworden, als SCHRÖDINGER seine Wellengleichung für

die Funktion ψ fand und den Zusammenhang dieser Funktion mit der Wirkungsfunktion S aufdeckte.

Die SCHRÖDINGERSche Gleichung läßt sich im betrachteten Fall (Bewegung mit konstanter Gesamtenergie) in der Gestalt

$$(H - W) \psi = 0 \quad (4)$$

schreiben, wo H den sich aus der HAMILTONSchen Funktion (1) durch die Substitution

$$\hat{p}_{kx} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x_k}, \quad \hat{p}_{ky} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y_k}, \quad \hat{p}_{kz} = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z_k} \quad (4a)$$

ergebende Operator („HAMILTONScher Operator“) bedeutet.

Bei der Lösung dieser Gleichung hat SCHRÖDINGER von der Funktion ψ neben der Eindeutigkeit noch die Stetigkeit und Endlichkeit gefordert; es hat sich aber später erwiesen, im Zusammenhang mit der statistischen Bedeutung der Funktion ψ , daß bei quantisierbaren Vorgängen die Endlichkeitsbedingung durch die *Konvergenzbedingung* des über den ganzen Raum erstreckten Integrals $\int \psi \psi^* dV$ zu ersetzen ist. In dieser Bedingung, die wir in der Form

$$\int \psi \psi^* dV = \text{endlich} \quad (4b)$$

schreiben können, ist das Verschwinden der Funktion ψ in unendlich entfernten Punkten von selbst vorausgesetzt.

Das so gestellte Problem läßt sich nur für bestimmte diskrete „Eigenwerte“ der Energie W lösen. Die diesen Eigenwerten $W_1, W_2, \dots, W_n, \dots$ zugehörigen Lösungen $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ pflegt man als die „Eigenfunktionen“ des Operators H zu bezeichnen.

Die Eigenfunktionen ψ_n charakterisieren die verschiedenen stationären oder gequantelten Zustände (im Sinne der BOHRschen Theorie); die Eigenwerte W_n stellen die entsprechenden gequantelten „Energie-niveaus“ dar.

Wie schon im I. Kap. (§ 14) auseinandergesetzt worden ist, bestimmen die Eigenfunktionen die verschiedenen Hohlraumeigenschwingungen, die im Koordinatenraum auftreten können. Die BOHR-SOMMERFELDSchen Quantenzahlen bedeuten dabei der Anzahl von Knotenflächen jeder Art. Der Index n bei W_n oder ψ_n vertritt also die Gesamtheit der f Indizes n_1, n_2, \dots, n_f , die den entsprechenden Schwingungszustand geometrisch charakterisieren.

Eine exakte Übereinstimmung der SCHRÖDINGERSchen Eigenwerte mit den entsprechenden BOHRschen Energieniveaus ist von vornherein nicht zu erwarten; trotzdem tritt sie in manchen Fällen ein; in anderen Fällen ergibt sie sich, wenn man für die Quantenzahlen n_α halbzahlige Werte annimmt (s. unten IV. Kap.).

Man muß ferner beachten, daß die HAMILTON-JACOBISChe Differentialgleichung nur den angenäherten Ausdruck für die wellenmechanische

Phasenfunktion liefern kann. Es ist nicht schwierig, auf Grund der SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung (4) ein System von zwei Gleichungen für die Amplitudenfunktion $A = |\psi|$ und die exakte Phasenfunktion φ auf Grund der Definitionsformel $\psi = |\psi| e^{i\varphi}$ aufzustellen. Dies lohnt sich aber kaum; denn es ist viel einfacher, die Funktion ψ selbst zu bestimmen, woraus sich $|\psi|$ und φ ohne weiteres ergeben.

In ganz grober Näherung kann man einfach

$$\psi = \text{konst. } e^{2\pi i \frac{S}{h}}$$

setzen und den klassischen Ausdruck für S benutzen. In denjenigen Punkten, wo die Funktion S reell bleibt, behält sie die Bedeutung der Phase; in anderen Gebieten, wo S komplexe oder imaginäre Werte annimmt, bestimmt sie auch die Amplitude. In der klassischen Mechanik sind solche Gebiete ausgeschlossen, denn sie entsprechen imaginären Werten der Impulskomponenten. In der Wellenmechanik sind sie dagegen mit den reellen Gebieten vollkommen gleichberechtigt. Sie erweisen sich dabei als besonders wichtig für den Verlauf der Dichtefunktion $\psi \psi^*$.

§ 2. Statistische Mittelwerte für die stationären Zustände und Vergleich mit den zeitlichen Mittelwerten der klassischen Mechanik.

Wir fassen eine bestimmte Eigenfunktion ψ_n des betrachteten Problems ins Auge und normieren sie „auf 1“, d. h. durch die Bedingung

$$\int \psi_n \psi_n^* dV = 1, \quad (5)$$

die sich offenbar (wegen der Linearität der SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung) immer erfüllen läßt.

Wenn die in den vorigen Kapiteln gegebene Deutung der Größe $\psi_n \psi_n^* dV$ als der Wahrscheinlichkeit für die durch das Volumelement dV bestimmte Lage (im Falle eines Teilchens) oder Konfiguration (im Falle eines komplizierteren Systems) zutreffend ist, so liegt es nahe, durch die Formel

$$F_{nn} = \int F \psi_n \psi_n^* dV$$

den „statistischen Mittelwert“ (oder „wahrscheinlichen Wert“ oder auch „Erwartungswert“) einer beliebigen Ortsfunktion $F(x_1, \dots, z_n)$ zu definieren. Falls F keine Ortsfunktion, sondern ein Operator ist, kann man die vorhergehende Formel durch die allgemeinere

$$F_{nn} = \int \psi_n^* F \psi_n dV \quad (5a)$$

ersetzen; dabei wird vorausgesetzt, daß der Operator F nur auf den rechtsstehenden Faktor, d. h. auf die Funktion ψ_n wirkt. Dieser Ansatz

läßt sich unter anderem durch die Betrachtung des Spezialfalls $F = H$ (HAMILTONScher Operator) rechtfertigen. Und zwar erhält man dabei wegen $H\psi_n = W_n \cdot \psi_n$:

$$H_{nn} = W_n \int \psi_n \psi_n^* dV = W_n. \quad (5b)$$

In der klassischen Korpuskularmechanik pflegt man statt solcher statistischer Mittelwerte *Zeitmittelwerte* zu betrachten, die sich auf die Bewegung eines bestimmten Teilchens oder Systems beziehen und ohne Einführung von Exemplarenkontinua definiert werden können. Bei einer rein periodischen Bewegung mit der Periode T hat man einfach

$$\bar{F} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} F dt$$

oder bei den bedingt periodischen (quasi-periodischen) Bewegungen

$$\bar{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-\frac{T}{2}}^{+\frac{T}{2}} F dt. \quad (6)$$

Den Fall vollkommen aperiodischer Bewegungen wollen wir hier außer acht lassen, und die Beziehung der Zeitmittelwerte (6) zu den statistischen Mittelwerten (5a) nur für bedingt periodische Bewegungen, die das eigentliche Anwendungsgebiet der bisherigen (BOHRschen) Quantentheorie bildeten, untersuchen.

Dazu ist nötig, die Abhängigkeit der Koordinaten x_1, \dots, z_n und der Impulse p_{1x}, \dots, p_{nz} , die in der Funktion F als Argumente auftreten können (im Operator F sind die Impulse durch die entsprechenden Differentialoperatoren zu ersetzen), von der Zeit t näher zu betrachten.

Die NEWTONSchen Bewegungsgleichungen lauten, in der sogenannten *kanonischen Form* geschrieben (vgl. Kap. I, § 18):

$$\frac{dp_{kx}}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial x_k}, \dots; \quad \frac{dx_k}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_{kx}}, \dots \quad (7)$$

Zur Homogenisierung der Schreibweise schreiben wir im folgenden statt $x_1 y_1 z_1, \dots, x_n y_n z_n, Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_{3n-2}, Q_{3n-1}, Q_{3n}$ ($3n = f$) und statt $p_{1x}, \dots, p_{nz}, P_1, \dots, P_f$. Die vorhergehenden Gleichungen nehmen dabei die Gestalt

$$\frac{dP_\alpha}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial Q_\alpha}, \quad \frac{dQ_\alpha}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_\alpha} \quad (7a)$$

an.

Wir führen nun neue Koordinaten Q'_1, \dots, Q'_f ein, die durch f Gleichungen von der Form

$$Q'_\beta = Q'_\beta(Q_1, \dots, Q_f) \quad \text{oder} \quad Q_\alpha = Q_\alpha(Q'_1, \dots, Q'_f) \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, f) \quad (8)$$

bestimmt sein mögen. Die neuen Impulse P'_1, \dots, P'_f definieren wir dabei

nach den Formeln

$$P'_\beta = \frac{\partial S}{\partial Q'_\beta} = \sum_{\alpha=1}^f \frac{\partial S}{\partial Q_\alpha} \frac{\partial Q_\alpha}{\partial Q'_\beta} = \sum_{\alpha=1}^f P_\alpha \frac{\partial Q_\alpha}{\partial Q'_\beta} \quad \text{oder} \quad P_\alpha = \sum_{\beta=1}^f P'_\beta \frac{\partial Q'_\beta}{\partial Q_\alpha}, \quad (8a)$$

die die Kenntnis der Wirkungsfunktion S offenbar nicht voraussetzen. Es läßt sich dann leicht zeigen, daß diese neuen Koordinaten und Impulse einem Gleichungssystem von derselben Gestalt wie (7a)

$$\frac{dP'_\beta}{dt} = -\frac{\partial H'}{\partial Q'_\beta}, \quad \frac{dQ'_\beta}{dt} = \frac{\partial H'}{\partial P'_\beta} \quad (\beta = 1, 2, \dots, f) \quad (9)$$

genügen, wo H' die neue HAMILTONSche Funktion bedeutet, die sich ergibt, wenn man in der ursprünglichen Funktion $H(Q, P)$ die alten Koordinaten und Impulse durch die neuen nach den Formeln (8) und (8a) ausdrückt. Die durch diese Formeln definierte Transformation heißt eine „Punkttransformation“. Sie ist ein Spezialfall der sogenannten „Kontakttransformationen“ oder *kanonischen* Transformationen, welche dadurch ausgezeichnet sind, daß sie die Gestalt der kanonischen Gleichungen invariant lassen. Diese Transformationen lassen sich durch die Formeln

$$P_\alpha = \frac{\partial \Phi}{\partial Q_\alpha}, \quad Q'_\beta = \frac{\partial \Phi}{\partial P'_\beta} \quad (9a)$$

definieren, wo $\Phi(Q, P')$ eine *ganz beliebige* Funktion der ursprünglichen Koordinaten und der neuen Impulse bedeutet. Setzt man speziell

$$\Phi = \sum_{\beta}^f P'_\beta \cdot f_\beta(Q_1, \dots, Q_f),$$

so ergibt sich nach (9a)

$$Q'_\beta = f_\beta(Q_1, \dots, Q_f), \quad P_\alpha = \sum_{\beta} P'_\beta \frac{\partial Q'_\beta}{\partial Q_\alpha},$$

was der Punkttransformation (8), (8a) entspricht.

Daß die ursprünglichen kanonischen Gleichungen (7a) sich wegen (9a) in die Gleichungen (9) transformieren müssen, kann folgendermaßen bewiesen werden.

Wir bilden das vollständige Differential der Funktion Φ , das einer *virtuellen* (von der wirklichen Bewegung vollkommen unabhängigen) Änderung der Variablen Q, P' entspricht:

$$\delta \Phi = \sum \frac{\partial \Phi}{\partial Q_\alpha} \delta Q_\alpha + \sum \frac{\partial \Phi}{\partial P'_\beta} \delta P'_\beta = \sum P_\alpha \delta Q_\alpha + \sum Q'_\beta \delta P'_\beta$$

und differenzieren diesen Ausdruck nach der Zeit. Sodann bilden wir die Zeitableitung von Φ

$$\frac{d\Phi}{dt} = \sum P_\alpha \frac{dQ_\alpha}{dt} + \sum Q'_\beta \frac{dP'_\beta}{dt}$$

und nehmen die Variation davon. Durch Subtraktion der sich dabei ergebenden Ausdrücke voneinander erhält man mit Rücksicht auf die

Vertauschbarkeit von δ und $\frac{d}{dt}$:

$$\sum_{\alpha} \left(\frac{dP_{\alpha}}{dt} \delta Q_{\alpha} - \frac{dQ_{\alpha}}{dt} \delta P_{\alpha} \right) = \sum_{\beta} \left(\frac{dP'_{\beta}}{dt} \delta Q'_{\beta} - \frac{dQ'_{\beta}}{dt} \delta P'_{\beta} \right).$$

Nun ist nach (7a):

$$\sum_{\alpha} \left(\frac{dP_{\alpha}}{dt} \delta Q_{\alpha} - \frac{dQ_{\alpha}}{dt} \delta P_{\alpha} \right) = - \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial H}{\partial Q_{\alpha}} \delta Q_{\alpha} + \frac{\partial H}{\partial P_{\alpha}} \delta P_{\alpha} \right) = - \delta H.$$

Man hat also bei

$$\begin{aligned} H(P, Q) &= H'(P', Q') \\ - \delta H' &= - \sum_{\beta} \left(\frac{\partial H'}{\partial Q'_{\beta}} \delta Q'_{\beta} + \frac{\partial H'}{\partial P'_{\beta}} \delta P'_{\beta} \right) = \sum_{\beta} \left(\frac{dP'_{\beta}}{dt} \delta Q'_{\beta} - \frac{dQ'_{\beta}}{dt} \delta P'_{\beta} \right). \end{aligned}$$

Daraus folgen, wegen der Willkürlichkeit der Variationen $\delta Q'_{\beta}$ und $\delta P'_{\beta}$, die Gleichungen (9).

Eine besondere Rolle spielt diejenige kanonische Transformation, bei welcher die transformierte HAMILTONSche Funktion H' nur von den *Impulsen* P' , nicht aber von den *Koordinaten* Q' abhängt. Solche *Koordinaten* pflegt man als *zyklisch* zu bezeichnen. Die Gleichungen (9) reduzieren sich in diesem Fall auf

$$P'_{\beta} = \text{konst.}, \quad \frac{dQ'_{\beta}}{dt} = \frac{\partial H'}{\partial P'_{\beta}} = \omega_{\beta} = \text{konst.},$$

d. h.

$$Q'_{\beta} = \omega_{\beta} t + \varphi_{\beta}.$$

Wenn die erzeugende Funktion Φ bekannt ist, ist das mechanische Problem als gelöst anzusehen, denn die ursprünglichen *Koordinaten* und *Momente* drücken sich dabei nach den Gleichungen (9a) als *Funktionen der Zeit*, die außer t nur *Konstanten* — P'_{β} , ω_{β} und φ_{β} — enthalten, aus.

Es ist nun leicht einzusehen, daß diese ausgezeichnete erzeugende Funktion die *Wirkungsfunktion* S ist, aufgefaßt als Funktion von Q_1, \dots, Q_f und von irgendwelchen f *Konstanten*, die bei der Integration der HAMILTON-JACOBISchen Gleichung notwendig auftreten. Man kann dabei — sofern es sich um bedingt periodische Bewegungen handelt — die Integrationskonstanten durch die *Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion* $J_{\alpha} = [S_{\alpha}]$ in bezug auf irgendein System von separierbaren *Koordinaten* q_1, \dots, q_f (die wir nicht näher zu betrachten brauchen) ausdrücken und diese neuen *Konstanten* als die transformierten *Impulse* betrachten ($P'_{\beta} = J_{\beta}$). Die entsprechenden *zyklischen Koordinaten* heißen die „*Winkelvariablen*“ des betrachteten Problems. Wir wollen sie mit w_{β} ($= Q'_{\beta}$) bezeichnen.

Man hat also

$$w_{\beta} = \omega_{\beta} t + \varphi_{\beta}, \quad (10)$$

$$\omega_{\beta} = \frac{\partial H'}{\partial J_{\beta}} = \text{konst.} \quad (H' = W) \quad (10a)$$

und

$$P_\alpha = \frac{\partial S}{\partial Q_\alpha}, \quad w_\beta = \frac{\partial S}{\partial J_\beta}. \quad (10b)$$

Die Koordinaten Q_α sind periodische Funktionen der Veränderlichen w_β — dies folgt aus dem vorausgesetzten bedingt periodischen Charakter der Bewegung.

Wir führen nun für einen Augenblick noch die Separationskoordinaten q_1, \dots, q_f ein. Als Funktion der letzteren ausgedrückt nimmt S die Gestalt $S = \sum_{\alpha=1}^f S_\alpha(q_\alpha, J_1, \dots, J_f)$ an. Einer zyklischen Änderung der Koordinate q_α (vgl. § 1) entspricht nach (10b) eine Änderung der Koordinaten w_β um $\Delta_\alpha w_\beta = \Delta_\alpha \frac{\partial S_\alpha}{\partial J_\beta}$. Es gilt folglich wegen $\Delta_\alpha S_\alpha = [S_\alpha] = J_\alpha$:

$$\Delta_\alpha w_\beta = \frac{\partial J_\alpha}{\partial J_\beta} = \begin{cases} 1 & \text{bei } \alpha = \beta \\ 0 & \text{bei } \alpha \neq \beta. \end{cases}$$

Diese Formeln zeigen, daß bei einem Zuwachs von irgendeiner Winkelvariable w_β um den Betrag 1 bei konstant gehaltenen Werten der übrigen w die Wirkungsfunktion S gerade den Zuwachs J_β erhält, der der zyklischen Änderung der Separationskoordinate q_β , d. h. dem Rückkehr des betrachteten Systems in die ursprüngliche Konfiguration längs einer „ β -Kurve“.

Daraus folgt, daß die Koordinaten Q_β und Impulse P_α als Funktionen der Winkelkoordinaten in der Gestalt von mehrfachen (im allgemeinen f -fachen) FOURIERSCHEN Reihen mit Perioden, die sämtlich gleich 1 sind, ausgedrückt werden können. Dasselbe gilt selbstverständlich für jede Funktion $F(Q, P)$. Wir gelangen so zu der folgenden harmonischen Reihenentwicklung

$$F = \sum_{k_1, \dots, k_f} F_{k_1, \dots, k_f} e^{2\pi i(k_1 w_1 + k_2 w_2 + \dots + k_f w_f)}, \quad (11)$$

wo k_1, \dots, k_f ganze Zahlen sind, die alle Werte von $-\infty$ bis $+\infty$ durchlaufen, und F_{k_1, \dots, k_f} gewisse für die Funktion F charakteristische Entwicklungskoeffizienten. Setzt man statt w_β ihre Ausdrücke nach (10a) ein, so erhält man

$$F = \sum_{k_1, \dots, k_f} C_{k_1, \dots, k_f} e^{2\pi i(k_1 \omega_1 + k_2 \omega_2 + \dots + k_f \omega_f)t}, \quad (11a)$$

wo die C_k neue Entwicklungskoeffizienten bedeuten, die man als Amplituden von verschiedenen harmonischen Schwingungen auffassen kann, während

$$\omega = k_1 \omega_1 + k_2 \omega_2 + \dots + k_f \omega_f \quad (11b)$$

die *Frequenzen* dieser Schwingungen sind. Die Größen ω_β , d. h. die der Winkelkoordinaten zugehörigen Geschwindigkeiten, stellen also die *Grundfrequenzen* des betrachteten mechanischen Systems dar.

Wir können nun zu der am Anfang dieses Paragraphen gestellten Aufgabe, der Bestimmung des Zeitmittelwertes von F , übergehen. Diese Aufgabe läßt sich auf Grund der Formel (11a) sofort lösen. Und zwar muß der gesuchte Zeitmittelwert offenbar gleich demjenigen Amplitudenkoeffizienten in (11a) sein, für welchen die Schwingungsfrequenz ω verschwindet — oder der Summe solcher Koeffizienten, wenn die Gleichung $\omega = 0$ für mehrere verschiedene Kombinationen der Zahlen k_1, \dots, k_f erfüllt ist.

Nun ist es klar, daß dieser Mittelwert nicht nur durch die Formel (5), sondern ebensogut durch das *mehrfache* Integral

$$\bar{F} = \int_0^1 \dots \int_0^1 F dw_1, \dots, dw_f, \tag{12}$$

das über den „Periodenkubus“ im Koordinatenraume der Winkelvariablen zu erstrecken ist, dargestellt werden kann — wobei F als Funktion der Winkelvariablen durch die Formel (11) gegeben ist.

Der Ausdruck (12) hat seiner Gestalt nach die Bedeutung eines *statistischen Mittelwerts*. Er entspricht in der Tat einer Mittelung über die verschiedenen Exemplare des betrachteten Systems, bei einer *konstanten Exemplarendichte* im Raume der Winkelkoordinaten. Seine zahlenmäßige Übereinstimmung mit dem Zeitmittelwert von F für ein bestimmtes Exemplar bedeutet, daß die bei der Bewegung eines solchen Exemplars beschriebene Kurve diesen Raum gleichmäßig erfüllt¹.

Wir können jetzt von den Winkelkoordinaten zu unseren ursprünglichen rechtwinkligen Koordinaten Q zurückkehren. Nach dem bekannten Satz von JACOBI erhält man dabei

$$\bar{F} = \int_{(V)} F D dV, \tag{12a}$$

wo

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial w_1}{\partial Q_1}, \dots, \frac{\partial w_1}{\partial Q_f} \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial w_f}{\partial Q_1}, \dots, \frac{\partial w_f}{\partial Q_f} \end{vmatrix}$$

ist. Nach (10b) läßt sich diese Funktionaldeterminante in der Form

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 S}{\partial J_1 \partial Q_1}, \dots, \frac{\partial^2 S}{\partial J_1 \partial Q_f} \\ \vdots \\ \frac{\partial^2 S}{\partial J_f \partial Q_1}, \dots, \frac{\partial^2 S}{\partial J_f \partial Q_f} \end{vmatrix} \tag{12b}$$

darstellen.

¹ Diese Bedingung ist bei „nicht entarteten“ Bewegungen erfüllt. Bei einer r -fachen Entartung reduziert sich das Bewegungsgebiet auf ein Kontinuum von $f - r$ -Dimensionen.

Das Volumenelement dV bedeutet bloß das Produkt $dQ_1 \dots dQ_f = dV_1 \dots dV_n$ und das Integrationsgebiet (V) entspricht dem „Periodenkubus“ des w -Raumes. Die Grenzen dieses Gebiets werden von denjenigen Punkten gebildet, an denen die Wirkungsfunktion S komplex oder imaginär wird. Da innerhalb V S reell bleibt, so kann man

$$D = \psi \psi^*$$

setzen, mit dem folgenden Näherungsausdruck für die Funktion ψ :

$$\psi = \sqrt{D} e^{\frac{2\pi i}{h} S}. \quad (12c)$$

VAN VLECK hat durch unmittelbare Lösung der SCHRÖDINGERSchen Gleichung (nach einem hier nicht näher zu betrachtenden Näherungsverfahren) gezeigt, daß die Formel (12c) wirklich als eine Näherungsformel für die SCHRÖDINGERSche Wellenfunktion anzusehen ist, die nicht nur im „Realitätsbereiche“ der Funktion S , sondern im ganzen Koordinatenraum gültig bleibt¹.

Damit ist der Beweis erbracht, daß der nach der Wellenmechanik bestimmte statistische Mittelwert irgendeiner Funktion für einen gegebenen stationären Zustand mit dem zeitlichen Mittelwert der klassischen Korpuskularmechanik übereinstimmt.

Zur Erläuterung dieser Tatsache mag der *Virialsatz* dienen, der durch die bekannte Formel

$$2\bar{T} = \sum_{k=1}^n \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial x_k} x_k + \frac{\partial U}{\partial y_k} y_k + \frac{\partial U}{\partial z_k} z_k \right)} \quad (13)$$

ausgedrückt wird. T bedeutet hier die kinetische Energie des betrachteten Systems, dessen Bewegung dabei als *bedingt periodisch* vorausgesetzt wird. Diese Formel ergibt sich folgendermaßen: wir multiplizieren die NEWTONschen Bewegungsgleichungen²

$$m_k \frac{d^2 x_k}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial x_k} \text{ usw.}$$

mit den entsprechenden Koordinaten und schreiben

$$x_k \frac{d^2 x_k}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(x_k \frac{dx_k}{dt} \right) - \left(\frac{dx_k}{dt} \right)^2.$$

Durch Addition der so transformierten Gleichungen erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_k m_k \left(x_k \frac{dx_k}{dt} + \dots \right) - \sum_k m_k \left[\left(\frac{dx_k}{dt} \right)^2 + \dots \right] \\ = - \sum_k \left(\frac{dU}{dx_k} x_k + \dots \right). \end{aligned}$$

¹ Es sei bemerkt, daß außerhalb dieses Bereiches die Funktion ψ im allgemeinen sehr rasch abnimmt.

² Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist.

Daraus folgt, durch Mittelwertbildung in bezug auf die Zeit mit Rücksicht darauf, daß der Mittelwert von $\frac{d}{dt} \sum m_k \left(x_k \frac{dx_k}{dt} + \dots \right)$ verschwindet, die Formel (13). — Ersetzt man die kinetische Energie T durch die Differenz $W - U$ und nimmt an, daß die potentielle Energie eine homogene Funktion s -ten Grades der Koordinaten ist, so reduziert sich die Formel (13) auf die Gestalt $2(\overline{W - U}) = s\overline{U}$ oder

$$\overline{U} = \frac{2}{s+2} \overline{W}.$$

Dasselbe Ergebnis läßt sich, und zwar in der Form

$$U_{nn} = \frac{2}{s+2} W_n \quad (13a)$$

oder in der allgemeinen Form

$$W_n = U_{nn} + \frac{1}{2} \left[\sum \left(\frac{\partial U}{\partial x_k} x_k + \dots \right) \right]_n, \quad (13b)$$

aus der SCHRÖDINGERSchen Gleichung durch *statistische* Mittelwertbildung ableiten. Wir betrachten beispielsweise den einfachsten Fall eines eindimensionalen wellenmechanischen Problems, das durch die Gleichung

$$\frac{d^2 \psi_n}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W_n - U) \psi_n = 0$$

charakterisiert wird.

Multipliziert man diese Gleichung mit $x \frac{d\psi_n^*}{dx}$ und die konjugierte Gleichung $\frac{d^2 \psi_n^*}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W_n - U) \psi_n^* = 0$ mit $x \frac{d\psi_n}{dx}$ und addiert sie zueinander, so erhält man

$$x \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi_n}{dx} \frac{d\psi_n^*}{dx} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} W_n x \frac{d}{dx} (\psi_n \psi_n^*) - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U x \frac{d}{dx} (\psi_n \psi_n^*) = 0.$$

Daraus ergibt sich durch partielle Integration über x , mit Rücksicht auf die Grenzbedingungen ($\psi_n = 0$ und $\frac{d\psi_n}{dx} = 0$ für $x = \pm \infty$)

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi_n}{dx} \frac{d\psi_n^*}{dx} dx - \frac{8\pi^2 m}{h} W_n \int \psi_n \psi_n^* dx + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int \psi_n \psi_n^* \frac{d(Ux)}{dx} dx = 0$$

oder wegen (5) und (5a) (mit $dV = dx$)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi_n}{dx} \frac{d\psi_n^*}{dx} dx + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[W_n - \left(\frac{d(Ux)}{dx} \right)_{nn} \right] = 0.$$

Weiter ergibt sich durch Multiplikation der SCHRÖDINGERSchen Gleichung mit ψ_n^*

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^* \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} dx + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int (W - U) \psi_n \psi_n^* dx = 0.$$

Daraus folgt durch partielle Integration

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\psi_n}{dx} \frac{d\psi_n^*}{dx} dx + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W_n - U_{nn}) = 0.$$

Es gilt also

$$W_n - U_{nn} + W_n - \left(\frac{d(Ux)}{dx} \right)_{nn} = 0$$

$$\text{oder} \quad 2W_n = 2U_{nn} + \left(x \frac{dU}{dx} \right)_{nn}.$$

Dies ist aber gerade die Formel (13b) für den von uns betrachteten Spezialfall¹.

§ 3. Nicht-quantisierbare stationäre Zustände; Orthogonalitäts- und Normalitätsbedingungen.

Die BOHRSCHE Quantentheorie beschäftigte sich ausschließlich mit periodischen oder quasi-periodischen Bewegungen, denn für nicht-periodische Bewegungen verlieren die BOHR-SOMMERFELDSCHEN Quantenbedingungen jeden Sinn. Für solche Bewegungen sollte man dementsprechend alle Werte der Energie als zulässig ansehen. Man erhielt also in diesem Fall statt diskreter „gequantelter“ Energieniveaus *kontinuierliche* Energiespektren.

In der Wellenmechanik kommen ebenfalls neben den bisher untersuchten *diskreten* Lösungen der SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung

$$(H - W)\psi = 0,$$

die eindeutig, stetig und „quadratisch integrierbar“ — im Sinne der Konvergenzbedingung (4b) — sind, noch andere Lösungen vor, die zwar endlich sind, doch der letzten Bedingung *nicht* genügen und die eine *kontinuierliche* Reihe von W -Werten bilden. Es sei bemerkt, daß in diesem Fall die Größe $|\psi|^2$ ihre übliche Bedeutung als *Wahrscheinlichkeitsdichte* (für die verschiedenen durch das Volumelement dV des Koordinatenraumes definierten Konfigurationen) verliert, denn das Integral dieser Wahrscheinlichkeitsdichte, erstreckt über den ganzen Raum, gleich 1 sein sollte. Bei solchen Bedingungen kann die Größe $|\psi|^2$ nur als *Exemplarendichte* behandelt werden (bei unendlicher Gesamtzahl der Exemplare).

Ein und dasselbe Problem, d. h. ein Problem, das durch denselben HAMILTONSCHEN Operator H bestimmt ist, kann gleichzeitig beide Typen von Lösungen für verschiedene oder sich teilweise überdeckende Intervalle des Energiespektrums besitzen. Beim Wasserstoffatom hat man z. B. neben den diskreten Eigenfunktionen ψ_1, ψ_2, \dots , die einer diskreten Reihe von *negativen* Eigenwerten $W_n = -\frac{R h}{n^2}$

¹ Der angeführte Beweis rührt von B. FINKELSTEIN her.

angehören und den elliptischen Bewegungen des Elektrons entsprechen (vgl. Kap. I, § 14), noch eine kontinuierliche Reihe von Funktionen $\psi(J)$, die für *jeden positiven* Wert der Energie (von 0 bis ∞) existieren und die den Hyperbelbewegungen der klassischen Korpuskularmechanik entsprechen. Bei komplizierteren Atomen erstreckt sich das kontinuierliche Spektrum der Funktionen $\psi(J)$ teilweise in das Gebiet des diskreten Spektrums der Eigenfunktionen ψ_n hinein; so kann z. B. ein Heliumatom bei einer teilweisen Ionisation eine kontinuierlich veränderliche negative Energie besitzen, die mit der Energie einer diskreten Reihe von angeregten Zuständen des neutralen Atoms übereinstimmt.

Die Tatsache, daß die „kontinuierlichen Eigenfunktionen“ $\psi(J)$ der Konvergenzbedingung (4b) nicht genügen und daß die letztere für die diskreten Eigenfunktionen charakteristisch ist, läßt sich in Verbindung mit der schon im Kap. I, § 17 erwähnten Orthogonalitätseigenschaft $\int \psi_m^* \psi_n dV = 0$ ableiten.

Wir wollen zunächst diese Eigenschaft als Folge der Konvergenzbedingung (4b) und des sogenannten „selbstadjungierten“ Charakters des HAMILTONSchen Operators beweisen. Diese „Selbstadjungiertheit“ der Gleichung $(H - W)\psi = 0$ wird durch die folgende allgemeine Beziehung ausgedrückt

$$F_1 H F_2 - F_2 H^* F_1 = \frac{\partial \varphi_1}{\partial Q_1} + \frac{\partial \varphi_2}{\partial Q_2} + \dots + \frac{\partial \varphi_f}{\partial Q_f}, \quad (14)$$

wo F_1 und F_2 zwei beliebige (stetige) Funktionen der rechtwinkligen Koordinaten Q_1, \dots, Q_f sind. Die rechte Seite von (14) kann man als eine f -dimensionale Divergenz auffassen.

Das über einen endlichen Bereich des Koordinatenraums erstreckte Integral dieser „Divergenz“ läßt sich in ein Integral über die entsprechende Grenzfläche transformieren¹. Wenn man nun diese Fläche ins Unendliche verschiebt, d. h. die Volumintegration über den ganzen Raum erstreckt, so muß bei der Voraussetzung, daß *die Funktionen F_1 und F_2 genügend rasch abnehmen*, dieses Flächenintegral gegen Null streben. Man erhält also in diesem Fall

$$\int (F_1 H F_2 - F_2 H^* F_1) dV = 0. \quad (14a)$$

Es ist nun leicht einzusehen, daß die Bedingung (14) für den HAMILTONSchen Operator tatsächlich erfüllt ist.

¹ Man hat nämlich

$$\begin{aligned} \int \sum \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial Q_\alpha} dV &= \iint \dots \int \frac{\partial \varphi_1}{\partial Q_1} dQ_1 dQ_2 \dots dQ_f + \dots \\ &= \int \dots \int (\varphi'_1 - \varphi_1) dQ_2 \dots dQ_f + \dots, \end{aligned}$$

wo φ'_1 und φ_1 die Grenzwerte der Funktion φ_1 auf der betrachteten Oberfläche sind

Bei Fehlen äußerer magnetischer Kräfte reduziert sich dieser Operator auf die Gestalt

$$H = \sum_{\alpha=1}^f \frac{1}{2m_{\alpha}} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \right)^2 + U.$$

Man hat also mit Rücksicht auf $H^* = H$:

$$F_1 H F_2 - F_2 H F_1 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \sum_{\alpha=1}^f \frac{1}{2m_{\alpha}} \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \left(F_2 \frac{\partial F_1}{\partial Q_{\alpha}} - F_1 \frac{\partial F_2}{\partial Q_{\alpha}} \right).$$

Wenn dagegen ein (zeitlich konstantes) Magnetfeld vorhanden ist, muß man den Operator $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}}$ durch die Differenz $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} - G_{\alpha}$ ersetzen. Man erhält in diesem Fall nach leichter Rechnung:

$$F_1 H F_2 - F_2 H^* F_1 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \sum_{\alpha=1}^f \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \frac{1}{2m_{\alpha}} \left(F_2 \frac{\partial F_1}{\partial Q_{\alpha}} - F_1 \frac{\partial F_2}{\partial Q_{\alpha}} + \frac{4\pi i}{\hbar} F_1 F_2 G_{\alpha} \right). \quad (14b)$$

Dadurch ist die „Selbstadjungiertheit“ der SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung bewiesen.

Setzt man nun $F_1 = \psi_m^*$ und $F_2 = \psi_n$, so ist die obige Konvergenzbedingung [wegen der Voraussetzung (4b)] ebenfalls erfüllt.

Folglich gilt

$$\int (\psi_m^* H \psi_n - \psi_n H^* \psi_m^*) dV = 0$$

oder wegen $(H - W_n) \psi_n = 0$ und $(H^* - W_m) \psi_m^* = 0$ (die Eigenwerte müssen offenbar reell sein, s. unten § 8):

$$(W_n - W_m) \int \psi_m^* \psi_n dV = 0.$$

Bei $W_n \neq W_m$ folgt daraus die Orthogonalitätsbeziehung

$$\int \psi_m^* \psi_n dV = 0. \quad (15)$$

Bei $W_m = W_n$ („Entartung“) gilt die Orthogonalitätsbeziehung im allgemeinen nicht. Man kann aber dann die Funktionen ψ_m und ψ_n durch zwei andere daraus gebildete Funktionen

$$\psi'_m = \gamma_{11} \psi_m + \gamma_{12} \psi_n, \quad \psi'_n = \gamma_{21} \psi_m + \gamma_{22} \psi_n$$

ersetzen und die Koeffizienten γ so wählen, daß diese neuen Funktionen zueinander orthogonal werden. Wesentlich ist dabei die Tatsache, daß ψ'_m und ψ'_n ebenfalls Lösungen der Gleichung $(H - W) \psi = 0$ — und zwar für denselben (doppelten) Eigenwert $W = W_m = W_n$ — sind.

Eine solche „Orthogonalisierung“ der Lösungen der Gleichung $(H - W) \psi = 0$ läßt sich auch bei „mehrfacher Entartung“ durchführen,

d. h. beim Zusammenfallen der Eigenwerte $W = W_1 = W_2 = \dots = W_r$ für beliebig viele *verschiedene* Funktionen $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_r$. Die Verschiedenheit oder genauer die *Unabhängigkeit* dieser Funktionen wird durch die Forderung bestimmt, daß keine von ihnen als lineare Kombination der anderen dargestellt werden kann, d. h. daß eine identische lineare Beziehung von der Gestalt

$$\gamma_1 \psi_1 + \gamma_2 \psi_2 + \dots + \gamma_r \psi_r = 0$$

für keine Werte der Koeffizienten γ möglich ist.

Unter dieser Bedingung kann man leicht — und zwar auf unendlich viele Weisen — ein System von r neuen unabhängigen Eigenfunktionen

$$\psi'_k = \gamma_{k1} \psi_1 + \gamma_{k2} \psi_2 + \dots + \gamma_{kr} \psi_r \quad (15a)$$

konstruieren, die zu demselben r -fachen Eigenwert wie die ursprünglichen gehören und die zueinander orthogonal — im Sinne der Formel (14) — sind. Die Orthogonalitätsbedingungen liefern $\frac{1}{2} r(r-1)$ Beziehungen zwischen den r^2 Koeffizienten γ .

Wir können also die Orthogonalitätsbeziehungen (15) immer als erfüllt betrachten — unabhängig davon, ob eine Entartung besteht oder nicht.

Bei $m = n$ erhalten wir statt (15) die Konvergenzbedingung (4b). Da die Funktion ψ_n wegen der Linearität der Gleichung $(H - W_n) \psi_n = 0$ nur bis auf einen willkürlichen Proportionalitätsfaktor bestimmt ist, können wir diese Bedingung in der Form schreiben

$$\int \psi_n^* \psi_n dV = 1. \quad (15b)$$

Diese Formel wird als Normierungsgleichung bezeichnet; die Funktionen ψ_n heißen dabei „auf 1 normiert“.

Wir gehen jetzt zu den „kontinuierlichen“ Funktionen $\psi(J)$ über. Sie lassen sich durch einen oder mehrere *stetig veränderliche* Parameter charakterisieren, die wir im folgenden durch J bezeichnen werden. Die Anzahl der durch J vertretenen Parameter J_1, J_2, \dots (falls nur solche vorkommen), ebenso wie die Anzahl der durch n vertretenen Indizes, muß mit der Anzahl f der Freiheitsgraden des betrachteten Systems übereinstimmen. Die Energie W muß dabei als stetige Funktion aller dieser Parameter $W(J_1, J_2, \dots) = W(J)$ betrachtet werden.

Im allgemeinen hat man es in der Wellenmechanik mit Funktionen von intermediärem oder *gemischtem* Typus zu tun, die durch einige Indizes n_1, n_2, \dots, n_g und einige stetig veränderliche Parameter $J_{g+1}, J_{g+2}, \dots, J_f$ charakterisiert werden. Solche Funktionen $\psi_n(J) = \psi_{n_1, \dots, n_g}(J_{g+1}, \dots, J_f)$ entsprechen teilweise quantisierbaren Zuständen, deren Energie in der Form $W_n(J)$ dargestellt werden kann¹.

¹ Dies sind z. B. die Zustände eines teilweise ionisierten Atoms.

Wir werden diesen allgemeinen Fall nicht betrachten und neben den diskreten Funktionen nur die rein kontinuierlichen untersuchen.

Wäre die Konvergenzbedingung (4b) auch für sie gültig, so müßte die Orthogonalitätsbeziehung $\int \psi^*(J) \psi(J') dV = 0$ bestehen, und zwar für beliebig kleine Werte der Differenz $J - J'$, jedenfalls unter der Bedingung $W' - W \neq 0$ ($W' = W(J')$). Man hätte dann eine sprunghafte Änderung des Integrals $\int \psi^*(J) \psi(J') dV$ bei $J' - J = 0$, was der Stetigkeit von $\psi(J)$ als Funktion von J widerspricht.

Dieses Resultat läßt sich gewissermaßen schon aus rein physikalischen Gründen verstehen. Die im § 12 Kap. I angeführten Betrachtungen bezüglich der „prinzipiellen Unbeobachtbarkeit“ der exakten Werte der Koordinaten und Impulse gelten auch für die kontinuierlich veränderlichen Parameter J (die man als verallgemeinerte Impulse ansehen darf). Dementsprechend muß man statt der exakten Werte der Funktionen $\psi(J)$ für die einzelnen „ J -Punkte“ passend normierte *Mittelwerte* dieser Funktionen für kleine Bereiche ΔJ des J -Raumes in Betracht ziehen. Es läßt sich leicht beweisen, daß diese gemittelten Funktionen, ebenso wie die diskreten Eigenfunktionen, quadratisch integrierbar sind. Für die entsprechenden unscharf bestimmten Zustände kann man in der üblichen Weise die Konfigurationswahrscheinlichkeiten definieren und die Orthogonalitätsbeziehungen aufstellen. Wir teilen also den f -dimensionalen J -Raum in sehr kleine Bereiche ΔJ_n ($n = 1, 2, 3, \dots \infty$) ein und betrachten statt der Funktionen $\psi(J)$ ihre Integrale über diese Bereiche $\int_{(\Delta J_n)} \psi(J) dJ = \varphi_n$. Die Funktionen φ_n , die die Mittelwerte von $\psi(J)$ für die betreffenden Bereiche charakterisieren, lassen sich ungefähr in derselben Weise behandeln wie die diskreten Eigenfunktionen ψ_n . Solange die Bereiche ΔJ_n und ΔJ_m endlich sind und sich nicht überdecken, gilt die Orthogonalitätsbeziehung $\int \varphi_n^* \varphi_m dV = 0$. Ebenso gilt für denselben Bereich die Konvergenzbedingung $\int \varphi_n^* \varphi_n dV = \text{endlich}$. Es ist aber leicht zu zeigen, daß bei Verkleinerung des Bereiches ΔJ_n dieses Integral gegen Null strebt, wobei das Verhältnis $\int \varphi_n^* \varphi_n dV : \Delta J_n$ endlich und von der Wahl von ΔJ_n unabhängig bleibt. Führt man statt φ_n die Funktionen $\bar{\psi}_n = \frac{1}{\sqrt{\Delta J_n}} \varphi_n$ ein, so kann man die Normierungs- und Orthogonalitätsbeziehung für die Funktionen $\psi(J)$ in der Gestalt schreiben:

$$\lim_{\Delta J \rightarrow 0} \int \bar{\psi}_n^* \bar{\psi}_m dV = \begin{cases} 1 & \text{bei } n = m \\ 0 & \text{bei } n \neq m \end{cases} \quad (16)$$

$$\bar{\psi}_n = \frac{1}{\sqrt{\Delta J_n}} \int_{(\Delta J_n)} \psi(J) dJ.$$

Dasselbe Verfahren läßt sich auch auf die Eigenfunktionen von gemischtem Typus $\psi_n(J)$ anwenden. Setzt man nämlich

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{\Delta J_k}} \int_{(\Delta J_k)} \psi_n(J) dJ = \bar{\psi}_{nk}, \\ \text{so wird} & \lim_{\Delta J \rightarrow 0} \int \bar{\psi}_{nk}^* \bar{\psi}_{ml} dV = \begin{cases} 1 & \text{bei } n = m \text{ und } k = l. \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (16a)$$

Zur Erläuterung der Formeln (16) wollen wir sie auf die Funktionen anwenden, die die kräftefreie eindimensionale Bewegung charakterisieren und durch die Gleichung

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m W}{h^2} \psi = 0 \quad \left(W = \frac{1}{2} m v^2 > 0 \right) \quad (17)$$

bestimmt werden. Als Parameter J wählen wir dabei die Größe $\frac{\sqrt{2mW}}{h} = k$, d. h. die Wellenzahl $\left(\frac{1}{\lambda} = \frac{mv}{h} \right)$. Die Lösung von (17) schreiben wir in der Form

$$\psi = c(k) e^{2\pi i k x}. \quad (17a)$$

Wir beschränken uns also auf Wellen, die sich in der positiven x -Richtung fortpflanzen, und lassen den Zeitfaktor $e^{-i \frac{2\pi}{h} (mc^2 + W)t}$ weg (so daß $\psi(k)$ eigentlich nur die Schwingungsamplitude bedeutet).

Betrachtet man c als eine langsam veränderliche Funktion von k , so wird:

$$\varphi_0 = \int_{k_0 - \frac{1}{2} \Delta k}^{k_0 + \frac{1}{2} \Delta k} \psi d k = c(k_0) \int_{k_0 - \frac{1}{2} \Delta k}^{k_0 + \frac{1}{2} \Delta k} e^{2\pi i k x} d k = c(k_0) e^{2\pi i k_0 x} \frac{\sin \pi \Delta k \cdot x}{\pi \cdot x}.$$

Man hat also

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta k} \int |\varphi_0|^2 dV &= |c(k_0)|^2 \text{Lim } \Delta k \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{\sin \pi \Delta k x}{\pi \Delta k x} \right)^2 \\ &= |c(k_0)|^2 \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin \xi}{\xi} \right)^2 d\xi = |c(k_0)|^2, \end{aligned}$$

d. h. nach (16)

$$|c(k_0)|^2 = 1. \quad (17b)$$

Es sei bemerkt, daß die Normierungsgleichung (16) nur den Modul des Koeffizienten c bestimmt; man kann ihn noch mit einem willkürlichen Faktor von der Gestalt $e^{i\nu(k)}$ multiplizieren [dasselbe gilt für die Beziehung (15b)].

Ebenso findet man für zwei Intervalle Δk_0 und Δk_1 um die verschiedenen Mittelwerte k_0 und k_1 :

$$\varphi_0^* \varphi_1 = c_0^* c_1 e^{i 2\pi(k_1 - k_0)x} \frac{\sin \pi \Delta k_0 x}{\pi x} \cdot \frac{\sin \pi \Delta k_1 x}{\pi x}.$$

Setzt man der Einfachheit halber $\Delta k_1 = \Delta k_0$ ($k_1 \neq k_0!$), so nimmt das Integral $\frac{1}{\Delta k} \int \varphi_0^* \varphi_1 dV$ die Gestalt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2}{\Delta k} (k_1 - k_0) \xi} \left(\frac{\sin \xi}{\xi} \right)^2 d\xi \quad (\xi = \pi \Delta k \cdot x)$$

an. Da bei $\Delta k \rightarrow 0$ $\frac{k_1 - k_0}{\Delta k}$ unendlich groß wird, so muß dieses Integral im Limes gleich Null sein.

Neben den Orthogonalitätsbeziehungen (15) und (16) muß man im allgemeinen noch Orthogonalitätsbeziehungen von der Form

$$\int \psi_m^* \psi(J) dV = 0 \quad \text{oder} \quad \int \psi^*(J) \psi_n dV = 0 \quad (18)$$

haben. Sie gelten selbstverständlich nur bei einer genügend raschen Abnahme der Produkte $|\psi_m| |\psi(J)|$ in unendlich entfernten Punkten des Koordinatenraumes.

Wir werden im folgenden zur Vereinfachung und Homogenisierung der Schreibweise die stetig veränderlichen Parameter J als Indizes benutzen, d. h. statt $\psi(J)$ und $W(J)$, ψ_J und W_J schreiben. Es ist ferner in manchen Fällen bequem, als Parameter J oder einen der durch J dargestellten Parameter J_1, J_2, \dots die *Energie selbst* zu wählen. In solchen Fällen werden wir den Index J bei W fortlassen.

§ 4. Zusammengesetzte Schwingungszustände; die Matricelemente physikalischer Größen und die matrizentheoretische Behandlung der Quantenmechanik.

Die harmonischen Schwingungsvorgänge — oder die ihnen entsprechenden quantisierbaren und nicht quantisierbaren stationären Zustände — die durch die Gleichung $(H - W) \psi = 0$ bestimmt werden, können durch Superposition einen komplizierten oder zusammengesetzten Schwingungsvorgang bilden. Die einen solchen Vorgang charakterisierende Funktion

$$\psi(Q, t) = \sum_n c_n \psi_n + \int c_J \psi_J dJ \quad (19)$$

genügt der allgemeinen SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung

$$\left(H + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi = 0, \quad (19a)$$

die sich ergibt, wenn man

$$\psi_n = \psi_n^0(Q) e^{-i\frac{2\pi}{h} W_n t}, \quad \psi_J = \psi_J^0(Q) e^{-i\frac{2\pi}{h} W_J t} \quad (19b)$$

setzt; den gemeinsamen Zeitfaktor $e^{-i\frac{2\pi}{h}(m_1 c^2 + m_2 c^2 + \dots)t}$ mit der konstanten Frequenz $\frac{1}{h} c^2(m_1 + m_2 + \dots)$ — die der Ruhenergie des betrachteten Systems entspricht — kann man dabei weglassen.

Jede Lösung der Gleichung (19a) läßt sich umgekehrt in der Gestalt (19) mit passend gewählten Amplitudenkoeffizienten c_n und c_J darstellen. Es wird dabei vorausgesetzt, daß der Operator H die Zeit nicht enthält, sonst würde die Gleichung (19a) Partikulärlösungen von der Gestalt (19b), die der speziellen SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung $(H - W)\psi = 0$ genügen, nicht zulassen.

Wir betrachten nun die Größe

$$N = \int \psi \psi^* dV, \quad (20)$$

wo die Integration über den ganzen Koordinatenraum zu erstrecken ist. Diese Größe setzt sich aus drei Anteilen zusammen — nämlich aus dem diskreten Anteil

$$\int dV \sum_m c_m^* \psi_m^* \sum_n c_n \psi_n = \sum_m \sum_n c_m^* c_n \int \psi_m^* \psi_n dV = \sum_n c_n c_n^*$$

[nach (15) und (15b)], dem „gemischten“ Anteil

$$\int dV \sum_m c_m^* \psi_m^* \int c_J \psi_J dJ = \sum_m c_m^* \int dJ c_J \int \psi_m^* \psi_J dV = 0$$

[nach (18)], und dem „kontinuierlichen“ Anteil

$$\int dV \int c_J^* \psi_J^* dJ \int c_{J'} \psi_{J'} dJ'.$$

Um den letzten Anteil zu berechnen, zerlegen wir die Integration nach J und J' in einzelne sehr kleine Bereiche $\Delta J_k, \Delta J_{k'}$ (vgl. oben). Dann nimmt dieser Anteil die Gestalt einer Doppelsumme

$$\sum_k \sum_{k'} c_{J_{k'}}^* c_{J_k} \int dV \varphi_k^* \varphi_{k'} \quad (\varphi_k = \int_{\Delta J_k} \psi_J dJ = \bar{\psi}_k \sqrt{\Delta J_k})$$

an. Wegen der Orthogonalitäts- und Normierungsgleichung (16) reduziert sich diese Doppelsumme auf die einfache Summe $\sum_k c_{J_k}^* c_{J_k} \Delta J_k$,

die wir offenbar durch das Integral $\int c_J^* c_J dJ$ ersetzen können.

Folglich wird

$$N = \sum_n |c_n|^2 + \int |c_J|^2 dJ = \text{konst.} \quad (20a)$$

Das Integral $\int \psi \psi^* dV$ ist im allgemeinen konvergent, obwohl die Integrale $\int |\psi_J|^2 dV$ alle divergieren.

Vom korpuskularen Standpunkt aus kann die Superposition von verschiedenen stationären Zuständen nach der Formel (19) nur einen statistischen Sinn haben. Und zwar muß man die verschiedenen Zustände entweder *verschiedenen Exemplaren* des betrachteten mechanischen Systems zuschreiben oder einem bestimmten Exemplar dieses Systems in *verschiedenen Zeitpunkten*.

Im ersten Fall kann man die Größen $|c_n|^2$ und $|c_j|^2 dJ$ als die *relativen Anzahlen* der sich in den entsprechenden Zuständen oder Zustandsbereichen befindlichen Exemplare auffassen oder auch als die *relativen Wahrscheinlichkeiten* dieser Zustände bzw. Zustandsbereiche; im zweiten Fall kann man statt der relativen Wahrscheinlichkeiten von relativen Häufigkeiten reden.

Wir werden im folgenden stets an die erste, rein statistische Auffassung anknüpfen, denn die zweite — geschichtliche — Auffassung setzt die Möglichkeit einer spontanen Änderung der Energie eines bestimmten Systems voraus — was mit der üblichen korpuskularmechanischen Theorie der konservativen Systeme in Widerspruch steht. Die Zahl N muß dabei die in willkürlichen relativen Einheiten gemessene *Gesamtzahl aller Exemplare* des betrachteten Systems bedeuten.

Setzt man $N = 1$, so kann man die Zahlen $|c_n|^2$ und $|c_j|^2 dJ$ als *absolute Zustandswahrscheinlichkeiten* oder als *relative Verteilungszahlen* betrachten. Dementsprechend definieren wir die Größe

$$\bar{F} = \int \psi^* F \psi dV \quad (21)$$

als den *statistischen Mittelwert* (oder wahrscheinlichen Wert oder auch „Erwartungswert“) der durch die Funktion F oder den Operator F dargestellten physikalischen Größe (die von der Zeit nicht explizit abhängen soll) für die durch die Funktion ψ oder die Zahlen c bestimmte Exemplarengesamtheit¹.

Die durch diese Formel dargestellte Mittelwertsdefinition ist die unmittelbare Verallgemeinerung derjenigen, die in § 2 für einen bestimmten stationären Zustand angegeben und untersucht worden ist.

Setzt man in (21) den Ausdruck (19) für ψ ein, so erhält man die folgende Formel:

$$\left. \begin{aligned} \bar{F} = & \sum_m \sum_n c_m^* c_n F_{mn} + \sum_m [c_m^* \int c_J F_{mJ} dJ + c_m \int c_J^* F_{Jm} dJ] \\ & + \iint c_J^* c_{J'} F_{JJ'} dJ dJ' \end{aligned} \right\} \quad (21a)$$

¹ Der Operator F einer Größe, deren klassischer (korpuskularmechanischer) Ausdruck als Funktion der rechtwinkligen Koordinaten Q_α und der entsprechenden Impulse P_α bekannt ist, ergibt sich in den einfachsten Fällen bloß durch Ersetzen von P_α mit $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_\alpha}$. So ist der Operator der kinetischen Energie z. B.

$$T = \sum_\alpha \frac{1}{2m_\alpha} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} - G_\alpha \right)^2 \quad (\text{s. unten}).$$

mit

$$\left. \begin{aligned} F_{mn} &= \int \psi_m^* F \psi_n dV, & F_{mJ} &= \int \psi_m^* F \psi_J dV, \\ F_{Jm} &= \int \psi_J^* F \psi_m dV, & F_{JJ'} &= \int \psi_J^* F \psi_{J'} dV. \end{aligned} \right\} \quad (21b)$$

Die Größen (21 b) sind — da F die Zeit nicht explizit enthält — harmonische Zeitfunktionen von der Gestalt:

$$F_{mn} = F_{mn}^0 e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_n)t}, \quad F_{mJ} = F_{mJ}^0 e^{\frac{2\pi i}{h}(W_m - W_J)t} \quad \text{usw.} \quad (22)$$

Die Amplituden F^0 ergeben sich aus den Formeln (21 b), wenn man dort die Funktionen ψ durch ihre Amplituden ψ^0 ersetzt. Die Größen (22) heißen die *Matrixelemente* (oder Matrixkomponenten) der durch F dargestellten physikalischen Größe in bezug auf die entsprechenden Zustandspaare. Sie befriedigen — sofern F eine *reelle* physikalische Größe darstellt — die folgenden sogenannten HERMITESCHEN Relationen:

$$F_{mn} = F_{nm}^*, \quad F_{Jm} = F_{mJ}^*, \quad F_{JJ'} = F_{J'J}. \quad (22a)$$

Wir wollen beispielsweise die Matrixelemente der Energie, d. h. des HAMILTONSchen Operators H betrachten. Es gilt dabei

$$H_{mn} = \int \psi_m^* H \psi_n dV = \int \psi_m^* W_n \psi_n dV = W_n \int \psi_m^* \psi_n dV = 0 \quad \text{oder } W_n,$$

je nachdem $m \neq n$ oder $m = n$ ist; ferner

$$H_{mJ} = \int \psi_m^* H \psi_J dV = W_J \int \psi_m^* \psi_J dV = 0$$

und

$$H_{JJ'} = \int \psi_J^* H \psi_{J'} dV = W' \int \psi_J^* \psi_{J'} dV \quad (W' = W_{J'}).$$

Der letzte Ausdruck hat im allgemeinen keinen bestimmten Sinn. Integriert man ihn aber nach J und J' innerhalb der sehr kleinen Bereiche ΔJ_k und $\Delta J_{k'}$, so erhält man

$$\int_{\Delta J} \int_{\Delta J_{k'}} H_{JJ'} dJ dJ' = H_{\Delta J_k \Delta J_{k'}} = W' \int dV \varphi_k^* \varphi_{k'} = 0 \quad \text{oder } W' \Delta J_k,$$

je nachdem die beiden Intervalle auseinanderliegen oder sich überdecken.

Es wird folglich gemäß (21a):

$$\bar{H} = \sum_n |c_n|^2 W_n + \int |c_J|^2 W_J dV. \quad (23)$$

Diese Formel steht in Einklang mit der oben festgestellten statistischen Bedeutung der Zahlen $|c_n|^2$ und $|c_J|^2$ als Zustandswahrscheinlichkeiten (oder Verteilungszahlen).

Den Mittelwert von H kann man offenbar mit der mittleren Energie \bar{W} des betrachteten Systems in der durch die Funktion ψ oder die Verteilungszahlen c bestimmten Exemplarengesamtheit identifizieren.

Die Konstanz des Mittelwertes der durch den HAMILTONSchen Operator dargestellten Energie entspricht der Konstanz dieser Größe in der klassischen Korpuskularmechanik. Diese Übereinstimmung

findet nicht nur bei der Energie statt, sondern bei jeder anderen physikalischen Größe, die nach der klassischen Mechanik bei der Bewegung des Systems konstant bleibt. Wellenmechanisch wird diese Konstanz durch das Verschwinden aller solchen Matrixelemente des betreffenden Operators charakterisiert, die von der Zeit (harmonisch) abhängen. Wenn die nichtdiagonalen Matrixelemente eines Operators F verschwinden, kann man seine Diagonalelemente $F_{nn} \equiv F_n$, ebenso wie im Falle von H , als die *Eigenwerte* der Gleichung $(F - F_n)\psi_n = 0$ betrachten. Die Funktionen ψ_n können dabei als die Eigenfunktionen der beiden Operatoren H und F betrachtet werden.

Die Gesamtheit der Matrixelemente einer Größe wird als *Matrix* dieser Größe oder des sie darstellenden Operators bezeichnet. Eine Matrix zerfällt im allgemeinen in drei Matrizen, die aus den diskreten, gemischten und kontinuierlichen Elementen bestehen. Die *diskrete Matrix* läßt sich darstellen als ein unendliches quadratisches Schema

$$(F_{mn}) = \begin{pmatrix} F_{11}, & F_{12}, & F_{13}, & \dots \\ F_{21}, & F_{22}, & F_{23}, & \dots \\ F_{31}, & F_{32}, & F_{33}, & \dots \\ \vdots & \dots & \vdots & \dots & \vdots & \dots \end{pmatrix}.$$

Die Elemente, welche die Hauptdiagonale dieses Schemas bilden, heißen die *Diagonalelemente* der Matrix. Eine Matrix, bei welcher alle anderen Elemente gleich Null sind, bezeichnet man als „Diagonalmatrix“ und speziell als „Einheitsmatrix“, wenn die Diagonalelemente sämtlich gleich 1 sind. Eine ebenso übersichtliche Darstellungsweise für die gemischten und die kontinuierlichen Matrizen ist nicht möglich.

Wir werden uns im folgenden auf die Betrachtung solcher zusammengesetzten Schwingungszustände beschränken, die durch Superposition *diskreter* Eigenschwingungen entstehen, die also korpuskularmechanisch einer über die verschiedenen gequantelten stationären Zustände verteilten Exemplarengesamtheit entspricht.

Eine durch die Funktion oder den Operator F dargestellte physikalische Größe kann dabei — in ihrem *Mittelwert* — vollkommen bestimmt werden durch die entsprechende diskrete Matrix (F_{mn}) und die Amplitudenkoeffizienten c_n . Es gilt nämlich gemäß (21a):

$$\overline{F} = \sum_m \sum_n c_m^* c_n F_{mn} = \sum_m \sum_n c_m^* c_n F_{mn}^0 e^{2\pi i \nu_{mn} t}, \quad (24)$$

wo

$$\nu_{mn} = \frac{W_m - W_n}{h} \quad (24a)$$

die für das Matrixelement F_{mn} charakteristische „Schwebungsfrequenz“ bedeutet. Diese Schwebungsfrequenzen, die durch Superposition von

zwei harmonischen Schwingungsvorgängen (ψ_m und ψ_n) entstehen, lassen sich als die *optischen Spektralfrequenzen* (im Sinne der BOHR'schen Theorie) auffassen.

Eine Diagonalmatrix repräsentiert nach dem oben Gesagten eine zeitlich konstante Größe. Eine solche Größe kann aber im allgemeinen auch durch eine nichtdiagonale Matrix dargestellt werden, falls die Schwebungsfrequenzen der nichtdiagonalen Matrixelemente verschwinden („Entartung“).

Wir wollen hier auf die Frage nach der physikalischen — genauer korpuskularmechanischen — Bedeutung der Matrixelemente nicht eingehen und nur ihre mathematische Bedeutung für die Formulierung der wellenmechanischen — oder „quantenmechanischen“ — Gesetze näher untersuchen.

Die in der allgemeinen Definition der (diskreten) Matrixelemente

$$F_{m n} = \int \psi_m^* F \psi_n dV$$

auftretende Größe $F \psi_n$ läßt sich, wie man leicht sieht, in eine Reihe nach den verschiedenen Eigenfunktionen entwickeln, deren Koeffizienten gerade diese Matrixelemente bilden. Setzt man nämlich

$$F \psi_n = \sum_m a_{m n} \psi_m,$$

wo $a_{m n}$ gewisse nur von der Zeit, nicht aber von den Koordinaten abhängige Koeffizienten bedeuten, so erhält man durch (linksseitige) Multiplikation mit ψ_k^* und Integration über den ganzen Koordinatenraum:

$$\int \psi_k^* F \psi_n dV = \sum_m a_{m n} \int \psi_k^* \psi_m dV = a_{k n},$$

d. h. $a_{k n} = F_{k n}$ oder folglich:

$$F \psi_n = \sum_m F_{m n} \psi_m. \tag{25}$$

Es sei G ein neuer Operator (speziell eine Funktion der Koordinaten Q_1, \dots, Q_f), der ebenso wie F die Zeit nicht explizit enthalten soll, sonst aber ganz willkürlich sein kann. Durch Anwendung dieses Operators auf die beiden Seiten von (25) ergibt sich:

$$GF \psi_n = \sum_m F_{m n} G \psi_m = \sum_m F_{m n} \sum_k G_{k m} \psi_k = \sum_k (\sum_m G_{k m} F_{m n}) \psi_k.$$

Andererseits gilt nach derselben Formel (25):

$$GF \psi_n = \sum_k (GF)_{k n} \psi_k,$$

wo $(GF)_{k n}$ die Matrixelemente des zusammengesetzten Operators GF sind. Daraus folgt

$$(GF)_{k n} = \sum_m G_{k m} F_{m n}. \tag{25a}$$

Diese Formel zeigt, daß die Elemente der Matrix (GF) aus den Elementen der Matrizen G und F ohne Kenntnis der Eigenfunktionen ψ_n berechnet werden können, und zwar in derselben Weise, wie die Elemente der Determinante, die man durch Multiplikation der den Matrizen G und F entsprechenden Determinanten erhalten würde (d. h. durch Kombinierung der Zeilen der ersten und der Spalten der zweiten Matrix). Die Matrix GF wird dementsprechend als *Produkt* der Matrizen G und F bezeichnet. Um die Verwechslung einer Matrix mit dem entsprechenden Operator zu vermeiden, werden wir die Matrix von F mit \underline{F} bezeichnen. Die durch die Formel (25a) definierte Matrixmultiplikation ist im allgemeinen *nicht kommutativ*. Das entspricht der Abhängigkeit eines zusammengesetzten Operators von der Reihenfolge seiner Faktoren (d. h. von der Reihenfolge, in welcher die durch diese Faktoren bestimmten Elementaroperationen ausgeführt werden).

Man hat z. B. bei $F = Q_k$ und $G = \frac{\partial}{\partial Q_k}$

$$(GF - FG) \psi = \frac{\partial}{\partial Q_k} (Q_k \psi) - Q_k \frac{\partial \psi}{\partial Q_k} = \psi,$$

wo ψ eine beliebige Funktion der Koordinaten bedeutet, d. h.

$$GF - FG = 1$$

oder, wenn man von den Operatoren zu den entsprechenden Matrizen übergeht:

$$\underline{GF} - \underline{FG} = \underline{1},$$

wo

$$\underline{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

die Einheitsmatrix bedeutet.

Setzt man $G = P_k = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_k}$, so findet man die folgenden *Vertauschungsrelationen*

$$\underline{P_k Q_k} - \underline{Q_k P_k} = \frac{h}{2\pi i} \underline{1} \quad (26)$$

für die Matrizen, die für beliebige (rechtwinklige) Koordinaten und die zugehörigen Impulse gelten.

Die Matrizen einer Koordinate und irgend eines dazu nicht „konjugierten“ Impulses sind dagegen vertauschbar:

$$\underline{P_k Q_l} - \underline{Q_l P_k} = 0 \quad (l \neq k). \quad (26a)$$

Vertauschbar sind ebenfalls die Matrizen beliebiger Funktionen der Koordinaten allein oder der Impulse allein; insbesondere gilt:

$$\underline{Q}_k \underline{Q}_l - \underline{Q}_l \underline{Q}_k = 0, \quad \underline{P}_k \underline{P}_l - \underline{P}_l \underline{P}_k = 0. \quad (26b)$$

Die SCHRÖDINGERSCHE Gleichung für die Eigenfunktionen

$$(H - W_n) \psi_n = 0$$

läßt sich nach (25) in der Gestalt

$$\sum_m H_{mn} \psi_m - W_n \psi_n = \sum_m (H_{mn} - \mathbf{1}_{mn} W_n) \psi_m = 0$$

schreiben, wo mit $\mathbf{1}_{mn}$ die Elemente der Einheitsmatrix bezeichnet werden ($\mathbf{1}_{mn} = 1$ bei $m = n$ und 0 bei $m \neq n$). Da die verschiedenen Funktionen ψ_m als unabhängig voneinander vorausgesetzt sind, müssen ihre Koeffizienten in der vorhergehenden Summe sämtlich verschwinden. Wir erhalten auf diese Weise das uns schon bekannte Ergebnis

$$H_{mn} = \mathbf{1}_{mn} W_n, \quad (27)$$

welches besagt, daß die Energiematrix eine Diagonalmatrix ist.

Wenn die Gleichung $(H - W) \psi = 0$ schon gelöst ist, d. h. wenn die Eigenwerte und die Eigenfunktionen des Operators H ermittelt sind, so müssen diese Beziehungen als ziemlich trivial erscheinen. Man kann sie aber, in Verbindung mit den Vertauschungsrelationen (26) bis (26b), zur Grundlage einer neuen, rein algebraischen Methode der Bestimmung beliebiger Matrizen machen, einer Methode, bei der die Eigenfunktionen — oder irgendwelche andere Funktionen der *Koordinaten* — gar nicht in Betracht kommen und die *nur* mit Matrixelementen rechnet.

Diese zuerst von HEISENBERG eingeführte und von BORN, HEISENBERG und JORDAN entwickelte „Matrizenmethode“ zur Lösung quantenmechanischer Probleme verlangt nur eines: die Kenntnis der Energiematrix \underline{H} als Funktion der Koordinaten- und Impulsmatrizen $\underline{Q}_1, \dots, \underline{Q}_f, \underline{P}_1, \dots, \underline{P}_f$. Ist die Gestalt dieser Matrixfunktion bekannt, so lassen sich die Argumentmatrizen $\underline{P}, \underline{Q}$ eindeutig derart bestimmen, daß erstens die Vertauschungsrelationen (26) bis (26b) befriedigt werden und zweitens die Energiematrix $\underline{H}(\underline{Q}, \underline{P})$ sich auf eine Diagonalmatrix \underline{W} reduziert. Als rechnerisches Verfahren braucht man dabei keine Differentiationen oder Integrationen, sondern bloß algebraische Operationen, die mit dem durch die Formel (25a) ausgedrückten Multiplikationsgesetz verknüpft sind. Dazu gehören die zur Multiplikation inverse Divisionsoperation, ferner die Potenzierung und das Wurzelziehen. Außerdem muß man die Matrixaddition benutzen, die der Addition von zwei Operatoren entspricht und durch die selbstverständliche Formel

$$(\underline{F} + \underline{G})_{mn} = F_{mn} + G_{mn}$$

definiert wird.

Die Energiematrix kann man als Funktion der Koordinaten- und Impulsmatrizen in genau derselben Gestalt darstellen wie den HAMILTONSchen Operator der SCHRÖDINGERSchen Gleichung, wobei die Operatoren $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_k}$ durch die Matrizen \underline{P}_k zu ersetzen sind. Auf diese Weise ergibt sich ein Ausdruck $\underline{H}(\underline{P}, \underline{Q})$, der mit dem klassischen Ausdruck der HAMILTONSchen Funktion für das betrachtete mechanische System übereinstimmt, d. h.

$$\underline{H} \equiv \sum_{\alpha=1}^f \frac{1}{2m_\alpha} (\underline{P}_\alpha - \underline{G}_\alpha)^2 + \underline{U}. \quad (27a)$$

Die Elemente der Matrix $(\underline{P}_\alpha - \underline{G}_\alpha)^2$ drücken sich durch die Elemente von \underline{P}_α und \underline{G}_α gemäß der Formel

$$((\underline{P}_\alpha - \underline{G}_\alpha)^2)_{mn} = \sum_k (\underline{P}_{\alpha mk} - \underline{G}_{\alpha mk}) (\underline{P}_{\alpha kn} - \underline{G}_{\alpha kn})$$

aus. Die Matrizen \underline{G}_α und \underline{U} sind hier als Funktionen der Koordinatenmatrizen allein anzusehen. Da die letzteren vertauschbar sind, so kann man für \underline{G}_α und \underline{U} dieselben Ausdrücke benutzen wie für die gewöhnlichen Funktionen $G_\alpha(Q)$ und $U(Q)$. Für das Wasserstoffatom hat man z. B. $\underline{U} = -e^2 \underline{r}^{-1}$, wo die Matrix \underline{r}^{-1} durch die Bedingung

$$(\underline{r}^{-1})^2 (\underline{x}^2 + \underline{y}^2 + \underline{z}^2) = \underline{1}$$

bestimmt ist.

Sobald die Elemente der Grundmatrizen \underline{P} , \underline{Q} ermittelt sind, kann man die Matricelemente beliebiger anderer Größen für das betrachtete quantenmechanische Problem berechnen.

Die Elemente der Grundmatrizen werden zunächst einfach als unbekannte komplexe Zahlen, die der HERMITESchen Bedingung $F_{mn} = F_{nm}^*$ genügen, gesucht. Ihre Abhängigkeit von der Zeit läßt sich erst dann ausdrücklich darstellen, wenn die Energieniveaus, d. h. die Elemente der „diagonalisierten“ Matrix \underline{H} bestimmt worden sind.

Diese algebraische Lösungsmethode der quantenmechanischen Probleme beschäftigt sich also nur mit denjenigen Größen, die bei der analytischen (SCHRÖDINGERSchen) Methode in den statistischen Mittelwerten auftreten. Sie verzichtet vollständig auf die Bestimmung der Eigenfunktionen $\psi_n(Q)$ und folglich der Orts- oder Konfigurationswahrscheinlichkeiten $|\psi_n(Q)|^2$. Man kann also sagen, daß die Quantenmechanik von HEISENBERG, BORN und JORDAN das statistische Skelett der SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik bildet.

Außer dieser Unvollständigkeit hat die Matrizenmethode noch den Nachteil einer außerordentlichen Umständlichkeit. Es ist fast immer viel einfacher, zunächst die Gleichung $(H - W)\psi = 0$ zu lösen, d. h. die Eigenfunktionen und die Eigenwerte von H zu bestimmen und

erst danach die Matricelemente irgendwelcher Größen zu berechnen, als diese Matricelemente ohne Hilfe der sie erzeugenden Funktionen zu ermitteln. Außerdem bereitet eine Übertragung der Matrizenalgebra auf die gemischten und kontinuierlichen Matrizen noch viel größere Schwierigkeiten.

§ 5. Theorie der Lichtausstrahlung; BOHR'Sches Korrespondenzprinzip; quantenmechanische und wellenmechanische Theorie.

Die Matrizenmechanik von HEISENBERG, BORN und JORDAN ist in Wirklichkeit unabhängig von und etwas vor der SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik entstanden als Ergebnis eines Versuches, das sogenannte BOHR'Sche *Korrespondenzprinzip* zwischen der klassischen und der Quantentheorie der Lichtausstrahlung zu verschärfen.

Nach der klassischen Elektrodynamik muß jede oszillatorische Bewegung eines elektrisch geladenen Teilchens — oder eines Systems solcher Teilchen — elektromagnetische Wellen — d. h. eine Lichtausstrahlung — aussenden. Die elektromagnetischen Schwingungen sind in großer Entfernung durch das resultierende elektrische Moment des betrachteten Systems, d. h. durch den Vektor \mathfrak{p} mit den Komponenten

$$\dot{p}_x = \sum_k e_k \dot{x}_k, \quad \dot{p}_y = \sum_k e_k \dot{y}_k, \quad \dot{p}_z = \sum_k e_k \dot{z}_k \quad (28)$$

bestimmt¹. Bei einer bedingt periodischen Bewegung kann man \mathfrak{p} darstellen als Summe harmonisch schwingender Anteile, gemäß der Formel

$$\mathfrak{p} = \sum_{\omega} p_{\omega}^0 e^{2\pi i \omega t} = \sum_{\omega > 0} 2 |p_{\omega}^0| \cos(2\pi \omega t + \delta_{\omega}) \quad (28a)$$

mit den Frequenzen

$$\omega = \tau_1 \omega_1 + \tau_2 \omega_2 + \dots + \tau_f \omega_f, \quad (28b)$$

die als Kombinationen von f Grundfrequenzen $\omega_1, \dots, \omega_f$ erscheinen².

Die resultierenden elektromagnetischen Schwingungen sind proportional zur zweiten Ableitung von \mathfrak{p} nach t . Sie können also durch eine Reihe von der Gestalt (28a) dargestellt werden mit denselben Frequenzen ω und mit zu den Produkten $(2\pi\omega)^2 p_{\omega}^0$ proportionalen Amplituden. Die in der Zeiteinheit ausgestrahlte elektromagnetische Energie drückt sich dabei durch die Formel

$$I = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \mathfrak{p}}{dt^2} \right|^2 \quad (29)$$

¹ Es sei darauf hingewiesen, daß auch die elektrischen Momente höherer Ordnung (ebenso wie die magnetischen Momente), insbesondere das Quadrupolmoment, etwas zur Ausstrahlung eines Systems elektrischer Ladungen beitragen müssen. Doch ist dieser Beitrag so gering, daß man ihn nur beim Verschwinden des Dipolmomentes \mathfrak{p} zu berücksichtigen braucht.

² τ_1, \dots, τ_f sind ganze positive und negative Zahlen (einschließlich Null); dabei gilt $p_{-\omega}^0 = p_{\omega}^{0*}$, d. h. $p_{\omega}^0 = |p_{\omega}^0| e^{i\delta_{\omega}}$, $p_{-\omega}^0 = |p_{\omega}^0| e^{-i\delta_{\omega}}$ (Realitätsbedingung).

aus oder durchschnittlich (wenn man den Zeitmittelwert dieses Ausdruckes nimmt):

$$\bar{I} = \frac{4}{3c^3} \sum_{\omega > 0} (2\pi\omega)^4 |p_{\omega}^0|^2. \quad (29a)$$

Diese Energieausstrahlung geschieht auf Kosten der inneren oder „mechanischen“ Energie W des betrachteten Systems. Die Energie W muß folglich gemäß der Formel

$$\frac{dW}{dt} = -\bar{I} \quad (29b)$$

stets abnehmen, im Widerspruch zu dem durch die klassische Mechanik konservativer Systeme geforderten Erhaltungssatz.

Dieser Widerspruch wird bekanntlich durch die Einführung reibungsartiger Zusatzkräfte beseitigt, die die Rückwirkung der Strahlung auf die sie emittierenden Teilchen darstellen und als *Strahlungsdämpfung* bezeichnet werden.

Die klassische Theorie der Strahlung und der damit verknüpften Strahlungsdämpfung steht in krassem Widerspruch mit der Erfahrungstatsache, daß der Normalzustand der Atome strahlungslos und stabil ist.

Das war der entscheidende Grund, weshalb BOHR im Jahre 1913 die klassische Theorie durch seine Quantentheorie der Atome ersetzt hatte. Er mußte dabei neben dem Normalzustand noch eine diskrete Reihe „angeregter“ Zustände einführen, die ebenfalls strahlungslos und *relativ* stabil oder „stationär“ sind. Die klassische kontinuierliche Ausstrahlung der mechanischen Energie ist in der BOHRschen Theorie ersetzt worden durch eine *sprunghafte* Abnahme der letzteren bei den *spontanen* Übergängen des Atoms von einem angeregten Zustand in den Normalzustand oder in einen anderen angeregten Zustand mit kleinerer Energie. Die bei einem solchen spontanen Übergang verlorene mechanische Energie $W_n - W_m$ wird ausgestrahlt in der Gestalt von monochromatischem Licht mit der Schwingungsfrequenz

$$\nu_{nm} = \frac{W_n - W_m}{h}.$$

Dieses quantentheoretische Bild ist später (1917) von EINSTEIN durch die Lichtquantenvorstellung einerseits und den Begriff der *Übergangswahrscheinlichkeiten* andererseits verschärft worden. Ein Atom, das sich in einem relativ stabilen angeregten Zustand (n) befindet, hat die *Tendenz*, in die verschiedenen auf der Energieskala tiefer liegenden Zustände (m) überzugehen, und diese „Tendenz“ läßt sich quantitativ charakterisieren durch die auf die Zeiteinheit bezogene Übergangswahrscheinlichkeit A_{nm} .

Auf diese Weise ist die Quantentheorie der Strahlung zu einem gewissen Abschluß gelangt, der die frühere wellentheoretische Be-

schreibung der Lichtausstrahlung als eines stetigen und streng determinierten Vorgangs vollkommen auszuschließen schien.

Es ist aber BOHR im Jahre 1918 gelungen, eine symbolische *Korrespondenz* zwischen den beiden Strahlungstheorien aufzustellen. Eine solche Korrespondenz wird durch den Vergleich der quantentheoretischen Frequenzen ν_{nm} mit den klassischen Frequenzen (28b) im Gebiete hoher Quantenzahlen nahegelegt. Dieses Gebiet besteht aus denjenigen stationären Zuständen, die sich hinsichtlich ihrer Energie relativ wenig unterscheiden, die sich also in der Nähe der Konvergenzstelle der nach wachsenden Werten der Energie geordneten Reihe $W_1, W_2, \dots, W_m, \dots, W_n, \dots$ befinden.

Betrachtet man nämlich die Energie W als Funktion der sogenannten „Wirkungsvariablen“ J_1, J_2, \dots, J_f , die wir im § 2 als die „Periodizitätsmoduln“ der Wirkungsfunktion S eingeführt haben und die nach den BOHR-SOMMERFELD'SCHEN Quantenbedingungen ganze Vielfache von h sein müssen, so kann man eine geringe Differenz $W_n - W_m$ näherungsweise folgendermaßen darstellen:

$$W_n - W_m = \frac{\partial W}{\partial J_1} \Delta J_1 + \frac{\partial W}{\partial J_2} \Delta J_2 + \dots + \frac{\partial W}{\partial J_f} \Delta J_f. \quad (30)$$

Der Anfangszustand n sei durch die Bedingungen $J_\alpha = n_\alpha h$ und der Endzustand m durch die Bedingungen $J_\alpha = m_\alpha h$ definiert ($W_n > W_m$). Man erhält also bei Division der obigen Gleichung durch h :

$$\nu_{nm} = \sum_{\alpha=1}^f \frac{\partial W}{\partial J_\alpha} \cdot k_\alpha, \quad k_\alpha = n_\alpha - m_\alpha. \quad (30a)$$

Bei der Differentiation von W nach J_α kann man W auf den Anfangs- oder Endzustand oder auf einen beliebigen intermediären (nicht-stationären) Zustand beziehen. Dabei sind gemäß der Formel (10a) § 2 die Ableitungen $\frac{\partial W}{\partial J_\alpha}$ gerade die zu den Winkelkoordinaten w_α gehörigen Schwingungsfrequenzen ω_α , d. h. *genau die Grundfrequenzen, die in der klassischen Formel (28b) auftreten.*

Man erhält also eine angenäherte Übereinstimmung zwischen der klassischen Frequenz ω und der quantentheoretischen ν_{nm} , wenn man

$$\tau_\alpha = n_\alpha - m_\alpha \quad (31)$$

setzt, d. h. wenn man die klassischen „Oberschwingungszahlen“ mit den quantentheoretischen Übergangszahlen (die wegen der BOHR'SCHEN Quantenbedingungen ebenfalls *ganz* sind) identifiziert. In diesem Sinne kann man die durch die einzelnen Summanden von (28a) dargestellten „Oberschwingungen“ korrespondenzmäßig mit den durch (31) definierten Übergängen verbinden.

BOHR hat nun den naheliegenden Gedanken ausgesprochen, daß man diese Korrespondenz nicht nur für die Frequenzen, sondern auch

für die *Intensitäten* des ausgestrahlten Lichtes annehmen darf, daß also die durch die einzelnen Glieder der klassischen Formel (29) dargestellten Intensitäten mit den quantentheoretischen Intensitäten der bei den korrespondierenden Übergängen ausgestrahlten Spektrallinien näherungsweise übereinstimmen.

Die in der Zeiteinheit durchschnittlich ausgestrahlte Lichtenergie von der Schwingungsfrequenz ν_{nm} ist quantentheoretisch gleich dem Produkte von $h\nu_{nm} = W_n - W_m$ mit der EINSTEINSchen Übergangswahrscheinlichkeit A_{nm} . Das BOHRsche Korrespondenzprinzip läßt sich folglich durch die angenäherte Gleichung

$$A_{nm} h \nu_{nm} \cong \frac{4(2\pi\omega)^4}{3c^3} |p_{\omega}^0|^2 \quad (31a)$$

ausdrücken, in Verbindung mit den Gleichungen (31) (und den Bedingungen $\omega > 0$, $\nu_{nm} > 0$), die die Zuordnung der klassischen Oberschwingungen zu gewissen Quantenübergängen bestimmen.

Die Beziehung (31a) konnte ihrem Wesen nach nicht verschärft werden, solange man auf dem Boden der klassischen Vorstellungen blieb, d. h. die Ausstrahlung mit *einer* bestimmten Bewegung und nicht mit einem *Übergang* zwischen zwei Zuständen verknüpfte.

Nun hat W. HEISENBERG Ende 1925 den kühnen Versuch gemacht, das BOHRsche Korrespondenzprinzip durch eine grundsätzliche Umgestaltung der klassischen Mechanik zu verschärfen. In der neuen „Quantenmechanik“ sollten nur solche Größen auftreten, die sich auf die verschiedenen Quantenübergänge (m, n) beziehen, und zwar in der Gestalt von harmonisch schwingenden Elementen $F_{nm} = F_{nm}^0 e^{2\pi i \nu_{nm} t}$. Jede physikalische Größe F sollte durch eine aus solchen Elementen gebildete Matrix charakterisiert sein. Das einem *bestimmten* Übergang (n, m) zugeordnete Matrixelement der *Summe* und *des Produktes* irgendwelcher physikalischen Größen F und G muß sich dabei durch die Matrixelemente der beiden Summanden oder Faktoren derart ausdrücken, daß es die zum betrachteten Übergang gehörige Frequenz besitzt. Diese Forderung kann befriedigt werden, wenn man

$$(F + G)_{nm} = F_{nm} + G_{nm} \quad \text{und} \quad (FG)_{nm} = \sum_k F_{nk} G_{km}$$

setzt, denn es ist

$$\nu_{nk} + \nu_{km} = \frac{1}{h} (W_n - W_k) + \frac{1}{h} (W_k - W_m) = \frac{1}{h} (W_n - W_m) = \nu_{nm}.$$

Neben dieser fundamentalen Umwandlung der zu bestimmenden Größen und des entsprechenden Rechenverfahrens hat HEISENBERG die *Form* der klassischen Gleichungen vollkommen unverändert gelassen. Es gelang ihm dabei, die üblichen BOHR-SOMMERFELDSchen Quantenbedingungen auf die Vertauschungsrelationen (26) zurückzuführen.

Auf diese Weise ist die in dem vorhergehenden Paragraphen dargestellte Matrizenmethode der Quantenmechanik entstanden. Die

SCHRÖDINGERSche Wellenmechanik wurde einige Monate später geboren und hat sich zunächst ganz unabhängig von der HEISENBERG-BORN-JORDANSchen Matrizen­theorie entwickelt. Die Tatsache, daß die letzte eine unmittelbare Folge der ersten bildet, ist aber bald von SCHRÖDINGER selbst (und unabhängig von W. PAULI) erkannt worden.

Zur Durchführung der von HEISENBERG beabsichtigten Verschärfung der Gleichung (31a) genügt es, auf der rechten Seite ω durch ν_{nm} und p_{ω}^0 durch p_{nm}^0 zu ersetzen. Man erhält dabei für die EINSTEINSche Übergangswahrscheinlichkeit den Ausdruck

$$A_{nm} = \frac{4(2\pi)^4}{3c^3} \frac{\nu_{nm}^3}{h} |p_{nm}^0|^2. \tag{31b}$$

Wie schon in Kap. I bemerkt wurde, ist der von HEISENBERG verfolgte Weg ein — und zwar höchst merkwürdiger — *Umweg* in dem Aufbau der Quantenmechanik. Der geradlinigste und zugleich der aufschlußreichste Weg liegt nicht in der Richtung zum Diskreten, sondern umgekehrt in der Richtung zum Kontinuierlichen. Bei der Verfolgung dieses Weges ist SCHRÖDINGER in einer ganz natürlichen Weise zur Wiederherstellung der klassischen kontinuierlichen Vorstellung der Lichtemission gekommen.

Wie wir im letzten Paragraphen gesehen haben, gehen die BOHR'schen Übergangsfrequenzen in den Ausdruck für den (statistischen) Mittelwert jeder physikalischen Größe ein, mit Ausschluß solcher Größen, wie die Energie und die anderen „Bewegungskonstanten“ des betrachteten Systems.

Es liegt deshalb nahe anzunehmen, daß die Lichtausstrahlung in genau derselben Weise erfolgt, wie dies in der klassischen Elektrodynamik beschrieben wird, mit dem einzigen Unterschied, daß *das elektromagnetische Strahlungsfeld nicht durch das elektrische Moment p selbst, sondern durch seinen (statistischen) Mittelwert*

$$\bar{p} = \int \psi^* p \psi dV = \sum_n \sum_m c_n^* c_m p_{nm}^0 e^{2\pi i \nu_{nm} t}$$

bestimmt wird. Das elektromagnetische Feld muß dementsprechend proportional der Größe

$$\frac{d^2}{dt^2} \bar{p} = - \sum_n \sum_m c_n^* c_m (2\pi \nu_{nm})^2 p_{nm}^0 e^{2\pi i \nu_{nm} t}$$

sein. Nach der klassischen Elektrodynamik drücken sich die elektrischen und magnetischen Feldstärken im Abstände R von irgendeinem Punkte des emittierenden Systems durch die Formeln

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{c^2 R} \left[- \frac{d^2 p'}{dt^2} + \mathfrak{R}_0 \left(\mathfrak{R}_0 \cdot \frac{d^2 p'}{dt^2} \right) \right], \quad \mathfrak{H} = \frac{1}{c^2 R} \mathfrak{R}_0 \times \frac{d^2 p'}{dt^2}$$

aus, wo $\mathfrak{R}_0 = \frac{\mathfrak{R}}{R}$ der die Richtung der Lichtstrahlen bestimmende

Einheitsvektor ist und \mathfrak{p}' denjenigen Wert des Vektors \mathfrak{p} bedeutet, der sich ergibt, wenn t durch $t' = t - \frac{R}{c}$ ersetzt wird.

Das elektromagnetische Strahlungsfeld drückt sich nach der SCHRÖDINGERSchen Theorie durch die Formeln:

$$\mathfrak{E} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \mathfrak{E}_{nm}, \quad \mathfrak{H} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \mathfrak{H}_{nm} \quad (32)$$

aus mit

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}_{nm} &= \frac{(2\pi \nu_{nm})^2}{c^2 R} [\mathfrak{p}_{nm}^0 - \mathfrak{R}_0 (\mathfrak{R}_0 \cdot \mathfrak{p}_{nm}^0)] e^{2\pi i \nu_{nm} (t - \frac{R}{c})} \\ \mathfrak{H}_{nm} &= \frac{(2\pi \nu_{nm})^2}{c^2 R} \mathfrak{R}_0 \times \mathfrak{p}_{nm}^0 e^{2\pi i \nu_{nm} (t - \frac{R}{c})} = \mathfrak{R}_0 \times \mathfrak{E}_{nm} \end{aligned} \right\}. \quad (32a)$$

Als Quelle dieses Feldes dient dabei nicht die Exemplarengsamtheit des betrachteten korpuskularmechanischen Systems (Atoms, Moleküls), sondern das entsprechende, durch die Formel $\psi = \sum c_n \psi_n^0 e^{-2\pi i \frac{W_n}{h} t}$ definierte wellenmechanische Eigenschwingungssystem. Im einfachsten Falle eines Wasserstoffatoms, das schon in Kap. I § 16 besprochen worden ist, läßt sich die Lichtquelle als eine „pulsierende“ Elektronenwolke“ oder „Elektronenatmosphäre“ auffassen; denn der Mittelwert von \mathfrak{p} entspricht offenbar dem exakten Wert des elektrischen Moments für eine solche Wolke mit der Ladungsdichte

$$\varrho = e \psi \psi^* \quad (\bar{p}_x = \int p_x \psi \psi^* dV = \int e x \psi \psi^* dV = \int \varrho x dV).$$

Als Schwerpunkt der Elektronenwolke, auf den der Abstand R bezogen werden kann, kann man den Punkt mit den Koordinaten

$$\bar{x} = \frac{\int x \psi \psi^* dV}{\int \psi \psi^* dV} = \sum |c_n|^2 x_{nn} \quad \text{usw.}$$

wählen, wo der Doppelstrich die zweifache Mittelwertbildung über den Koordinatenraum und über die Zeit bedeutet¹.

Wenn man den elektromagnetischen Energiestrom (pro Flächen- und Zeiteinheit) nach der klassischen Formel

$$\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E} \times \mathfrak{H} = \frac{c}{4\pi} E^2 \mathfrak{R}_0 = \frac{c}{4\pi} H^2 \mathfrak{R}_0$$

bestimmt, so erhält man für die in der Zeiteinheit nach allen Richtungen ausgestrahlte Energie einen Ausdruck, dessen durchschnittlicher Wert gleich

$$\bar{I} = \frac{4}{3c^3} \sum_{\nu_{nm} > 0} \sum |c_n|^2 |c_m|^2 (2\pi \nu_{nm})^4 |\mathfrak{p}_{nm}^0|^2 \quad (32b)$$

ist.

¹ Es wäre richtiger einen solchen Schwerpunkt gar nicht einzuführen, sondern für jedes Volumelement der Elektronenwolke den entsprechenden Wert von R zu benutzen. Dabei sollte man das elektromagnetische Feld nicht durch die Matrixelemente des elektrischen Momentes, sondern durch die Größen

$e \int x \psi_n^* \psi_m e^{-2\pi i \nu_{nm} \frac{R}{c}}$ usw. charakterisieren (vgl. Kap. IV, § 5).

Dieser Ausdruck läßt sich nach (31 b) in der Form

$$\bar{I} = \sum_{\nu_{nm} > 0} \sum |c_n|^2 |c_m|^2 A_{nm} h \nu_{nm}$$

darstellen. Will man ihn korpuskulartheoretisch (oder quantenmechanisch) deuten, so stößt man auf die folgende Schwierigkeit: Die Intensität des bei den spontanen Quantenübergängen $n \rightarrow m$ ausgestrahlten Lichtes hängt nicht nur von $|c_n|^2$ (Anzahl der Atome im Anfangszustand) ab, sondern in einer ganzsymmetrischen Weise von $|c_m|^2$ (Anzahl der Atome im Endzustand). Nach der Definition der EINSTEINschen Übergangswahrscheinlichkeiten sollte man für eine durch die Verteilungszahlen $|c_n|^2$ definierte Exemplarengesamtheit des betrachteten Systems den folgenden Ausdruck für \bar{I} erwarten:

$$\bar{I} = \sum_n |c_n|^2 \sum_{k < n} A_{nk} h \nu_{nk} = \frac{4}{3c^3} \sum_n |c_n|^2 \sum_{k < n} (2\pi \nu_{nk})^4 |p_{nk}^0|^2 \quad (33)$$

(bei der Voraussetzung $W_1 < W_2 < W_3 \dots$).

Wir müssen daraus schließen, daß die oben benutzte klassische Formel für den Energiestrom $\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E} \times \mathfrak{H}$ falsch ist. Um den Ausdruck (33) für \bar{I} zu erhalten, müssen wir diese klassische Formel durch die quantentheoretische Formel

$$\bar{\mathfrak{S}} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \mathfrak{S}_{nm} \quad (33 a)$$

ersetzen mit

$$\mathfrak{S}_{nm} = \frac{c}{8\pi} \sum_k (\mathfrak{E}_{nk} \times \mathfrak{H}_{km} - \mathfrak{H}_{nk} \times \mathfrak{E}_{km}). \quad (33 b)$$

Dann wird, wenn wir uns auf die von der Zeit unabhängigen Glieder von $\bar{\mathfrak{S}}$ beschränken, d. h. den Zeitmittelwert von (33 a) nehmen:

$$\bar{\bar{\mathfrak{S}}} = \sum_n |c_n|^2 \mathfrak{S}_{nn} = \frac{c}{4\pi} \sum_n |c_n|^2 \cdot 2 \sum_{k < n} \mathfrak{E}_{nk} \times \mathfrak{H}_{kn}. \quad (33 c)$$

Daraus ergibt sich in der üblichen Weise, d. h. durch Integration über die Oberfläche der Kugel mit dem Radius R , der Ausdruck (33) für die in der Zeiteinheit durchschnittlich ausgestrahlte Energie. Als Energiequelle ist dabei selbstverständlich nicht die korpuskulare Exemplarengesamtheit anzusehen, sondern das durch ψ bestimmte Eigenschwingungssystem („schwebende Materiewolke“).

Die Formeln (33 a, b) lassen eine sehr natürliche Deutung zu und können gewissermaßen *a priori* begründet werden. Wir dürfen nämlich die elektrische und magnetische Feldstärke (\mathfrak{E} , \mathfrak{H}) nicht als gewöhnliche Raumzeitfunktionen behandeln, sondern besser als gewisse Ortsfunktionen im mehrdimensionalen Koordinatenraum des betrachteten Systems (Q_1, \dots, Q_f) oder noch allgemeiner als gewisse Operatoren in diesem Raum. Ihr Unterschied von den gewöhnlichen Funktionen oder

Operatoren dieser Art — speziell von dem elektrischen Moment \mathfrak{p} des Systems — besteht nur darin, daß ihre Matricelemente

$$\mathfrak{E}_{nm} = \int \psi_n^* \mathfrak{E} \psi_m dV, \quad \mathfrak{H}_{nm} = \int \psi_n^* \mathfrak{H} \psi_m dV,$$

die durch die Formeln (32a) gegeben sind, neben der Zeit noch die *gewöhnlichen* räumlichen Koordinaten x, y, z (die mit den Koordinaten Q_1, \dots, Q_f auch bei $f = 3$ keineswegs zu identifizieren sind!) enthalten.

Die beobachtbaren Strahlungserscheinungen können nun von den Größen $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ oder von irgendwelchen Kombinationen dieser Größen, wie z. B. $\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi} \mathfrak{E} \times \mathfrak{H}$, nicht *direkt* abhängen, sondern *nur von den entsprechenden Mittelwerten*:

$$\overline{\mathfrak{E}} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \mathfrak{E}_{nm}, \quad \overline{\mathfrak{H}} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \mathfrak{H}_{nm}, \quad \overline{\mathfrak{S}} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \mathfrak{S}_{nm} \text{ usw.}$$

Eine solche Größe wie $\frac{c}{4\pi} \overline{\mathfrak{E}} \times \overline{\mathfrak{H}}$, die der klassischen Formel für den elektromagnetischen Energiestrom entspricht, hat dagegen keinen Sinn und kann deshalb gar nicht in Betracht kommen.

Falls \mathfrak{E} und \mathfrak{H} gewöhnliche Operatoren (oder Funktionen im Q -Raum) wären, so würde man, gemäß der allgemeinen Formel der Matrizenmultiplikation (25a) (nach Symmetrisierung in bezug auf \mathfrak{E} und \mathfrak{H}),

$$\mathfrak{S}_{nm} = \frac{c}{8\pi} \sum_k (\mathfrak{E}_{nk} \times \mathfrak{H}_{km} - \mathfrak{H}_{nk} \times \mathfrak{E}_{km})$$

haben, wo die Summation nach k ohne irgendwelche Beschränkung ausgeführt werden muß. Zur tieferen Begründung dieser Formel sind aber neue „quantenelektrodynamische“ Gesichtspunkte nötig, die außerhalb des von uns bisher untersuchten Gebietes der Wellenmechanik (im engeren Sinne) liegen.

Wir können hier auf diese (von L. LANDAU untersuchte) Frage nicht eingehen und müssen uns mit dem folgenden vorläufigen Hinweis begnügen.

Die von dem betrachteten System — z. B. vom Wasserstoffatom — ausgestrahlten elektromagnetischen Wellen sind nicht als etwas prinzipiell Verschiedenes von denjenigen Wellen anzusehen, die das Verhalten dieses Atoms — oder genauer der entsprechenden Exemplarengesamtheit — bestimmen. Korpuskulartheoretisch bestimmen die Lichtwellen die Exemplarengesamtheit der *Lichtquanten*, die von den einzelnen Atomen emittiert oder auch absorbiert werden können. Um eine vollständige Theorie der Lichtemission und -absorption aufzubauen, muß man zu denjenigen Teilchen, aus welchen ein Exemplar des betrachteten Systems besteht, noch ein weiteres Teilchen — das *Lichtquant* — hinzufügen. Wir erhalten so ein System mit $f + 3$ Freiheitsgraden, das durch $3(n + 1)$ Veränderliche — die Koordinaten $x_1, y_1, z_1,$

\dots, x_n, y_n, z_n der gewöhnlichen Materieteilchen (Elektronen) und die Koordinaten x, y, z des Lichtquants — beschrieben wird. Das Verhalten dieses Systems könnte man versuchen durch eine $3(n+1)$ -dimensionale Wellengleichung $D\psi = 0$ zu bestimmen, wobei der vollständige Operator D neben den additiven Anteilen, die dem Atom allein und dem Quant allein entsprechen, noch ein Wechselwirkungsglied enthalten muß. Wenn man dieses Glied wegläßt, zerfällt die vollständige Wellengleichung in zwei einzelne Wellengleichungen: eine $3n$ -dimensionale für die Materiewellen (d. h. für die nicht strahlende Atomgesamtheit) und eine dreidimensionale Gleichung für die Lichtwellen (d. h. die Lichtquantengesamtheit).

Wie DIRAC gezeigt hat, kann man bei Berücksichtigung des erwähnten Wechselwirkungsgliedes eine vollständige Theorie des Gleichgewichtes zwischen Materie und Strahlung entwickeln, die zum oben angeführten Ausdruck (31b) für die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten führt; die mit der Energieausstrahlung verknüpfte Dämpfung läßt sich dabei ebenfalls quantitativ erklären.

Diese Ergebnisse können aber nicht ohne weiteres aus der vollständigen Wellengleichung $D\psi = 0$ abgeleitet werden. Sie erfordern vielmehr die Durchführung der in Kap. I § 18 erwähnten *Quantelung* der Lichtwellen. Die Lichtabsorption (und die erzwungene Emission) läßt sich dagegen — wenn man von der durch die Strahlungsdämpfung bedingten Korrekturen absieht — ohne diese neuen Schwierigkeiten erklären. Sofern wir uns dabei allein für das Verhalten des mechanischen Systems (und nicht des Lichtes) interessieren, kann das Licht einfach als ein gegebenes äußeres Kraftfeld behandelt werden, und die Aufgabe reduziert sich auf die Bestimmung der durch dieses (als schwach vorausgesetztes) Kraftfeld bedingten *Störung*.

§ 6. Störungswirkung von Wechselkräften; erzwungene Schwingungen und Übergänge; Resonanz.

Wenn das betrachtete mechanische System der Wirkung äußerer störender Wechselkräfte unterworfen ist, so kann sein Verhalten durch harmonisch schwingende Wellen nicht dargestellt werden; denn solchen Kräften entsprechen die Zeit explizit enthaltende Glieder im Ausdruck des HAMILTONschen Operators H ; dann sind aber harmonische Lösungen der Gleichung $\left(H + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = 0$ von der Gestalt $\psi = \psi^0 e^{-i\frac{2\pi W}{h}t}$ ausgeschlossen.

Der Begriff der quantisierbaren oder nichtquantisierbaren stationären Zustände und von bestimmten Energieniveaus läßt sich folglich streng genommen auf diesen Fall nicht anwenden.

Man kann trotzdem, wenn die störenden Kräfte genügend schwach

sind, die allgemeine Lösung der Gleichung $\left(H + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi = 0$ in derselben Form darstellen wie bei Fehlen der Störungskräfte, d. h. nach der Formel

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n + \int c_W \psi_W dW, \quad (34)$$

wo ψ_n und ψ_W die harmonischen Lösungen der ungestörten Gleichung $(H^0 - W) \psi = 0$ sind¹. Dabei darf man aber die Entwicklungskoeffizienten c_n und c_W nicht als Konstanten, sondern muß sie als gewisse Funktionen der Zeit ansehen, die durch Einsetzen von (34) in die Gleichung $\left(H + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi = 0$ mit Rücksicht auf die Gleichungen $(H^0 - W_n) \psi_n = 0$ und $(H^0 - W) \psi_W = 0$ ermittelt werden können.

Hier bedeutet H^0 denjenigen einfachen HAMILTONSchen Operator, der sich aus H ergibt, wenn man den die störenden Wechselkräfte charakterisierenden Operator $H' = H - H^0$ wegläßt.

Der physikalische Sinn dieser Integrationsmethode (die in der Analysis als „Methode der Variationen der Konstanten“ bezeichnet wird und auf den betrachteten Fall zuerst von DIRAC angewandt worden ist) besteht also in der Darstellung des gestörten Schwingungsvorgangs als Superposition von ungestörten Eigenschwingungen mit zeitlich veränderlichen Amplituden.

Korpuskular-statistisch bedeutet dies, daß die Anzahl der Exemplare des betrachteten Systems, die sich in bestimmten, dem Fehlen der Störungskräfte entsprechenden, stationären Zuständen befinden, sich mit der Zeit ändert. Diese Änderung muß offenbar durch Übergänge zwischen verschiedenen stationären Zuständen bedingt werden. Im Gegensatz zu den spontanen Übergängen, die im vorhergehenden Paragraphen untersucht wurden, sind solche Übergänge als „erzwungen“ anzusehen. Vom betrachteten Standpunkt aus besteht die Wirkung der störenden Kräfte gerade in der „Induzierung“ dieser Übergänge.

Setzt man den Ausdruck (34) in die SCHRÖDINGERSche Gleichung des gestörten Schwingungsvorgangs

$$\left(H^0 + H' + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi = 0 \quad (34a)$$

ein, so erhält man bei Beschränkung auf die diskreten Eigenschwingungen:

$$\sum_n c_n \left(H^0 + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi_n + \sum_n c_n H' \psi_n + \frac{\hbar}{2\pi i} \sum_n \psi_n \frac{\partial c_n}{\partial t} = 0,$$

¹ Wir werden im folgenden statt der Parametergesamtheit J die Energie W benutzen. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich durch Berücksichtigung anderer Parameter leicht vervollständigen.

oder wegen

$$\begin{aligned} \left(H^0 + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi_n &= (H^0 - W_n) \psi_n = 0, \\ \frac{\hbar}{2\pi i} \sum_n \psi_n \frac{\partial c_n}{\partial t} + \sum_n c_n H' \psi_n &= 0. \end{aligned}$$

Nun gilt, gemäß der allgemeinen Formel (25),

$$H' \psi_n = \sum_m H'_{mn} \psi_m,$$

wo die Matrixelemente des Operators H'

$$H'_{mn} = \int \psi_m^* H' \psi_n dV$$

gewisse *nichtharmonische* Zeitfunktionen sind.

Es wird also

$$\sum_n c_n H' \psi_n = \sum_m c_m H' \psi_m = \sum_m c_m \sum_n H'_{nm} \psi_n = \sum_n \psi_n \sum_m c_m H'_{nm}$$

und folglich

$$\sum_n \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial c_n}{\partial t} + \sum_m H'_{nm} c_m \right) \psi_n = 0.$$

Diese Gleichung läßt sich nur dann identisch in den Koordinaten Q_1, \dots, Q_f erfüllen, wenn die (nur von der Zeit abhängigen) Koeffizienten der Eigenfunktionen ψ_n sämtlich verschwinden. Wir erhalten auf diese Weise das schon in Kap. I § 17 angegebene System von unendlich vielen linearen Differentialgleichungen

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dc_n}{dt} = \sum_m H'_{nm} c_m, \tag{35}$$

die zur Bestimmung der Koeffizienten c_n als Funktionen der Zeit dienen.

Im allgemeinen Fall, bei Berücksichtigung der kontinuierlichen Eigenschwingungen, erhält man in derselben Weise das folgende System von Integrodifferentialgleichungen

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dc_n}{dt} &= \sum_m H'_{nm} c_m + \int H'_{nW'} c_{W'} dW' \\ -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dc_W}{dt} &= \sum_m H'_{Wm} c_m + \int H'_{WW'} c_{W'} dW' \end{aligned} \right\}, \tag{35a}$$

wo $H'_{nW'}$, H'_{Wm} und $H'_{WW'}$ die gemischten und kontinuierlichen Matrixelemente des Störungsfaktors H' (in bezug auf die Eigenfunktionen von H^0) bedeuten.

Die Gleichungen (35) und (35a) können durch sukzessive Näherungen gelöst werden, indem man als nullte Näherung die Werte der Koeffizienten $c_n(t)$ und $c_{W'}(t)$ für einen willkürlich gewählten Augenblick $t = 0$ betrachtet (man kann sich vorstellen, daß die Stö-

rungskräfte gerade in diesem Augenblick zu wirken beginnen). Wenn die Matricelemente von H' als sehr kleine Größen behandelt werden dürfen, kann man bei der Ermittlung der ersten Näherung ihre Anfangswerte c_n^0 , c_W^0 in die rechte Seite der Gleichungen (35a) einsetzen und nach der Zeit von Null bis dem betrachteten Augenblick t integrieren. Dies gibt

$$\left. \begin{aligned} c_n(t) &= c_n^0 - \frac{2\pi i}{\hbar} \sum_m c_m^0 \int_0^t H'_{nm} dt - \frac{2\pi i}{\hbar} \int dW' c_{W'}^0 \int_0^t H'_{nW'} dt \\ c_W(t) &= c_W^0 - \frac{2\pi i}{\hbar} \sum_m c_m^0 \int_0^t H'_{Wm} dt - \frac{2\pi i}{\hbar} \int dW' c_{W'}^0 \int_0^t H'_{WW'} dt \end{aligned} \right\} \quad (35b)$$

Von dieser ersten Näherung kann man leicht in der üblichen Weise zur zweiten und höheren Näherungen übergehen. Gewöhnlich aber gibt schon die erste Näherung eine praktisch vollkommen genügende Genauigkeit (s. unten).

Multipliziert man die Gleichungen (35) mit c_n^* und die damit konjugierten Gleichungen für die Koeffizienten c_n^*

$$+ \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dc_n^*}{dt} = \sum_m H'_{nm}{}^* c_m^* \quad (36)$$

mit c_n , subtrahiert sie dann voneinander und summiert über alle Werte von n , so erhält man

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \sum_n \frac{d}{dt} (c_n c_n^*) = \sum_n \sum_m H'_{nm}{}^* c_m^* c_n - \sum_n \sum_m H'_{nm} c_m c_n^*,$$

d. h. wegen

$$\begin{aligned} \sum_n \sum_m H'_{nm}{}^* c_m^* c_n &= \sum_n \sum_m H'_{mn} c_m^* c_n = \sum_m \sum_n H'_{nm} c_n^* c_m : \\ \frac{d}{dt} (\sum_n c_n c_n^*) &= 0. \end{aligned} \quad (36a)$$

Diese Gleichung drückt korpuskular-statistisch den *Erhaltungssatz der Gesamtzahl der Exemplare* des betrachteten Systems aus, für den Spezialfall, daß nur gequantelte Zustände möglich sind. Im allgemeinen Fall erhält man in derselben Weise aus den Gleichungen (35a):

$$\frac{d}{dt} (\sum_n |c_n|^2 + \int |c_W|^2 dW) = 0. \quad (36b)$$

Dieser „Erhaltungssatz“ läßt sich wegen

$$\sum_n |c_n|^2 + \int |c_W|^2 dW = \int |\psi|^2 dV$$

[vgl. (20) und (20a) § 4] in der von der Darstellung (34) unabhängigen Form

$$\frac{d}{dt} \int |\psi|^2 dV = 0 \quad (36c)$$

ausdrücken und unmittelbar auf Grund der Gleichungen

$$\left(H + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi = 0 \quad \text{und} \quad \left(H^* - \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \psi^* = 0$$

beweisen. Durch (linksseitige) Multiplikation der ersten Gleichung mit ψ^* und der zweiten mit ψ und Subtraktion erhalten wir

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right) = -(\psi^* H \psi - \psi H^* \psi^*).$$

Daraus folgt wegen des selbstadjungierten Charakters des Operators H und der vorausgesetzten Konvergenz des Integrals $\int \psi \psi^* dV$ die Formel (36c).

Wir wollen etwas eingehender den Fall *harmonisch schwingender* Wechselkräfte untersuchen und setzen dementsprechend (da H' eine *reelle* Funktion der Zeit sein muß)

$$H' = T' \cos 2\pi \nu t = \frac{1}{2} T' (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}), \quad (37)$$

wo T' — die Amplitude des Störungsoperators — von der Zeit unabhängig ist. Die Matrixelemente dieses Operators drücken sich als Funktionen der Zeit durch die Formeln aus:

$$\left. \begin{aligned} H'_{nm} &= \frac{1}{2} T'_{nm} (e^{2\pi i (\nu_{nm} + \nu)t} + e^{2\pi i (\nu_{nm} - \nu)t}) \\ H'_{Wm} &= \frac{1}{2} T'_{Wm} (e^{2\pi i (\nu_{Wm} + \nu)t} + e^{2\pi i (\nu_{Wm} - \nu)t}) \end{aligned} \right\} \quad (37a)$$

usw., wo

$$\nu_{nm} = \nu_n - \nu_m = \frac{1}{\hbar} (W_n - W_m), \quad \nu_{Wm} = \frac{1}{\hbar} (W - W_m), \dots$$

ist, während die T'_{nm} usw. die Matrixelemente der Störungsamplitude T' in bezug auf die Amplituden der Eigenfunktionen oder die „Eigenamplituden“ ψ_n^0 , ψ_W^0 bedeuten:

$$T'_{nm} = \int \psi_n^{0*} T' \psi_m^0 dV, \quad T'_{Wm} = \int \psi_W^{0*} T' \psi_m^0 dV, \dots \quad (37b)$$

Wir nehmen ferner der Einfachheit halber an, daß ursprünglich (bei $t = 0$) nur *eine* diskrete Eigenschwingung angeregt ist, d. h. daß im Augenblick $t = 0$ alle Exemplare des betrachteten Systems sich in demselben gequantelten Zustand (k) befinden. Wir setzen also

$$c_k^0 = 1, \quad c_n^0 = 0 \quad (n \neq k), \quad c_W^0 = 0. \quad (38)$$

Die Formeln (35b) nehmen dabei die folgende einfache Gestalt an:

$$\left. \begin{aligned} c_k &\cong c_k^0 = \text{konst.} \\ c_n &= -\frac{1}{2\hbar} T'_{nk} \left(\frac{e^{2\pi i (\nu_{nk} + \nu)t} - 1}{\nu_{nk} + \nu} + \frac{e^{2\pi i (\nu_{nk} - \nu)t} - 1}{\nu_{nk} - \nu} \right) \quad (n \neq k) \\ c_W &= -\frac{1}{2\hbar} T'_{Wk} \left(\frac{e^{2\pi i (\nu_{Wk} + \nu)t} - 1}{\nu_{Wk} + \nu} + \frac{e^{2\pi i (\nu_{Wk} - \nu)t} - 1}{\nu_{Wk} - \nu} \right) \end{aligned} \right\} \quad (38a)$$

Wenn die Störungsfrequenz ν mit einer der „Schwebungsfrequenzen“ $|\nu_{nk}|$ oder $|\nu_{Wk}|$ zusammenfällt, erhält der entsprechende Koeffizient c oder genauer sein Modul ein stark ausgeprägtes Maximum

$$|c_n| = \frac{\pi}{h} |T'_{nk}| \cdot t, \quad \text{bzw.} \quad |c_W| = \frac{\pi}{h} |T'_{Wk}| \cdot t \quad (38b)$$

und wächst proportional mit der Zeit an.

Diese in der allgemeinen Schwingungslehre geläufige Erscheinung wird als *Resonanz* bezeichnet. Wellentheoretisch besteht die Resonanz in der außerordentlich starken Erregung derjenigen Eigenschwingung ψ_n (oder ψ_W), die zusammen mit der ursprünglich angeregten Eigenschwingung (ψ_k) eine *Schwebung* von derselben Frequenz wie die Schwingungsfrequenz der äußeren Kraft hervorruft. Korpuskularstatistisch bedeutet dies, daß die entsprechenden Übergänge ($k \rightarrow n$ oder $k \rightarrow W$) viel häufiger „induziert werden“ als alle anderen erzwungenen Übergänge.

Es sind dabei zwei Arten von erzwungenen Resonanzübergängen zu unterscheiden, je nachdem die Energie des Systems zunimmt (Absorptionsübergänge) oder abnimmt (Emissionsübergänge). Die Energieänderung beträgt $\pm h\nu$ ($= W_n - W_k$ oder $W - W_k$), wie wenn es sich um die Absorption oder Emission eines Lichtquantens von der Frequenz ν handelte (in Wirklichkeit braucht die Störung mit Licht gar nichts zu tun zu haben, s. unten). Es muß besonders betont werden, daß die Häufigkeit (oder Wahrscheinlichkeit) der Resonanzübergänge von ihrer *Richtung* unabhängig ist. Hat man z. B. $W_n > W_k$, d. h. $\nu_{nk} = \nu$, so wird die Resonanz durch das zweite Glied im Ausdruck (38a) für c_n bestimmt; im umgekehrten Fall ($\nu_{nk} = -\nu$, $W_n < W_k$) spielt das erste Glied dieselbe Rolle.

Diese Tatsache läßt sich auf Grund der Formeln (38b) mit Rücksicht auf $T'_{nk} = T'^*_{kn}$ folgendermaßen formulieren: Befinden sich alle Exemplare des betrachteten Systems ursprünglich in einem bestimmten Zustand k , so ist die Wahrscheinlichkeit des erzwungenen Resonanzübergangs $k \rightarrow n$ dieselbe wie die Wahrscheinlichkeit des umgekehrten Übergangs $n \rightarrow k$ in dem Fall, daß ursprünglich alle Exemplare des Systems sich im Zustand n befinden („Reziprozitätssatz“).

Bei einem Resonanzübergang vom Typus $k \rightarrow W$ sind auch Übergänge in die *Nachbarzustände* des kontinuierlichen W -Spektrums zu berücksichtigen, für die die Resonanzbedingung $|\nu_{Wn}| = \nu$ zwar nicht genau, aber doch „fast genau“ erfüllt ist.

Die Gesamtzahl der Exemplare, die während der Zeit t aus k in die verschiedenen bei

$$W_\nu = W_k + h\nu \quad (39)$$

liegenden Zustände übergehen, drückt sich durch das Integral

$W_\nu + \frac{\Delta W}{2}$
 $\int |c_W|^2 dW$ aus, wo ΔW ein praktisch sehr enges Intervall des kontinuierlichen Spektrums bedeutet. Wir brauchen dabei für c_W nur das zweite „Resonanzglied“ von (38a) zu berücksichtigen. Ferner können wir den sich verhältnismäßig langsam ändernden Faktor $T'_{W,k}$ durch seinen Wert bei $W = W_\nu$ ersetzen. Schließlich können wir bei der Auswertung des Integrals, wegen der sehr raschen Abnahme von $|c_W|^2$ mit $|W - W_\nu|$, die Integrationsgrenzen praktisch ins Unendliche verschieben. Dies gibt:

$$\int |c_W|^2 dW = \left| \frac{T'_{W_\nu, k}}{2h} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{e^{2\pi i(\nu_{Wk} - \nu)t} - 1}{\nu_{Wk} - \nu} \right|^2 d(W - W_\nu) \right.$$

Führt man statt W die Veränderliche

$$\xi = 2\pi(\nu_{Wk} - \nu)t = \frac{2\pi}{h}(W - W_k - h\nu)t$$

ein, so erhält man mit Rücksicht auf

$$|e^{i\xi} - 1|^2 = (e^{i\xi} - 1)(e^{-i\xi} - 1) = 2(1 - \cos \xi) = 4 \sin^2 \frac{\xi}{2} :$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{e^{2\pi i(\nu_{Wk} - \nu)t} - 1}{\nu_{Wk} - \nu} \right|^2 d(W - W_\nu) = 2\pi h t \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\sin \frac{1}{2} \xi}{\frac{1}{2} \xi} \right)^2 d\xi = 4\pi^2 h t.$$

Es wird also

$$\int |c_W|^2 dW = \frac{\pi^2}{h} |T'_{W_\nu, k}|^2 \cdot t = \Gamma_{\nu, k} t. \quad (39a)$$

Den Koeffizient $\Gamma_{\nu, k}$ kann man offenbar als die auf die Zeiteinheit bezogene *Übergangswahrscheinlichkeit* vom Zustand k in das Resonanzgebiet bei W_ν definieren.

§ 7. Die durch das Licht bedingten Störungen; photoelektrischer Effekt, Wärmestrahlung, Dispersion und Streuung.

Die Ergebnisse des vorhergehenden Paragraphen gelten für Störungskräfte beliebiger Natur. Für den Fall des *Lichtes* brauchen wir nur die Gestalt des Störungsoperators H' zu spezialisieren. In erster Näherung kann man die Lichtschwingungen als bloß elektrische Schwingungen, d. h. als ein elektrisches Wechselfeld $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu t$ betrachten und dementsprechend

$$H' = -\mathfrak{p} \cdot \mathfrak{E} = -\mathfrak{p} \cdot \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu t, \quad T' = -\mathfrak{p} \cdot \mathfrak{E}_0 \quad (40)$$

setzen, wo \mathfrak{p} (Q_1, \dots, Q_f) wie früher das elektrische Dipolmoment des betrachteten Systems ist. Es bedeutet also H' einfach die potentielle

Energie U' , die von dem zusätzlichen elektrischen Felde \mathfrak{E} herrührt. Dieses ist streng genommen räumlich inhomogen; wenn aber die Wellenlänge des Lichtes groß genug im Vergleich mit den Abmessungen des betrachteten Systems — z. B. des Wasserstoffatoms — ist, kann man es als homogen betrachten.

Man kann leicht zeigen, daß die räumliche Inhomogenität des elektrischen Feldes von Lichtwellen der Größenordnung nach dieselbe Rolle spielt wie ihr magnetisches Feld. Will man die erstere berücksichtigen, so muß man, um konsequent zu sein, auch das letztere in Betracht ziehen. — Bei Lichtwellen, die sich in einer bestimmten Richtung fortpflanzen, ist die magnetische Feldstärke \mathfrak{H} in jedem Punkt gleich der elektrischen \mathfrak{E} und senkrecht zu \mathfrak{E} und zur Fortpflanzungsrichtung. Fällt die letztere mit der positiven x -Richtung zusammen und schwingt die elektrische Feldstärke parallel zur z -Achse, so hat man

$$H_x = H_z = 0, \quad H_y = -E_z.$$

Ein solches elektromagnetisches Feld läßt sich durch das Vektorpotential

$$\left. \begin{aligned} A_x = A_y = 0, \\ A_z = A_0 \cos 2\pi (kx - \nu t) = \frac{A_0}{2} (e^{2\pi i (kx - \nu t)} + e^{2\pi i (kx - \nu t)}) \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

beschreiben, wo $k = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ die Wellenzahl bedeutet. Man kann dabei das skalare Potential φ gleich Null setzen. Man hat in der Tat nach den Formeln (30a, b) § 5 Kap. II

$$\begin{aligned} E_x = E_y = 0, \quad E_z = -\frac{1}{c} \frac{\partial A_z}{\partial t} = -2\pi \frac{\nu}{c} A_0 \sin 2\pi (kx - \nu t) \\ = -2\pi k A_0 \sin 2\pi (kx - \nu t), \end{aligned}$$

$$H_x = 0, \quad H_y = -\frac{\partial A_z}{\partial x} = +2\pi k A_0 \sin 2\pi (kx - \nu t) = -E_z, \quad H_z = 0.$$

Bei einem Wasserstoffatom oder einem wasserstoffähnlichen System das nur *ein* Elektron enthält, kann man den durch das Vektorpotential \mathfrak{A} bedingten Störungsoperator als die Differenz der Operatoren

$$H = \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{e}{c} A_x \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} A_y \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} - \frac{e}{c} A_z \right)^2 \right]$$

und

$$H^0 = \frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right]$$

definieren.

Dies gibt mit Rücksicht auf $\frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} = 0$ (bei $\varphi = 0$ oder $\varphi = \text{konst.}$), wenn man die in A quadratischen Glieder wegläßt:

$$H' = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{e}{cm} \left(A_x \frac{\partial}{\partial x} + A_y \frac{\partial}{\partial y} + A_z \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (41a)$$

Dieser Ausdruck ergibt sich auch unmittelbar aus der allgemeinen relativistischen Wellengleichung (27) § 5 Kap. II.

Bei einem System mit beliebig vielen Freiheitsgraden muß man die Formel (41a) durch

$$H' = -\frac{\hbar}{2\pi i} \sum_{\alpha=1}^f \frac{1}{m_{\alpha}} G_{\alpha} \frac{\partial}{\partial Q_{\alpha}} \quad (41b)$$

ersetzen.

Die störende Wirkung der Lichtwellen ist also streng genommen durch die *potentiellen Impulse* der Teilchen bestimmt, aus welchen das betrachtete System besteht, und nicht durch die entsprechende potentielle Zusatzenergie.

Die Formel (40) stellt trotzdem eine für manche Anwendungen vollkommen genügende Näherung dar. Wir werden in diesem Paragraphen daran anknüpfen.

Die von den Lichtschwingungen „induzierten“ Übergänge von einem diskreten Zustand k in das kontinuierliche Zustandsgebiet sind als optische Dissoziations- oder Ionisationsvorgänge anzusehen. Im einfachsten Fall, wenn die Ionisation in der Abspaltung eines *Elektrons* besteht, hat man es mit dem photoelektrischen Effekt zu tun. Die Wahrscheinlichkeit dieses Effektes für ein bestimmtes Atom, auf die Zeiteinheit bezogen, ist nach (39a) und (40) durch die Formel

$$I_{\nu k} = \frac{\pi^2}{\hbar} (|\phi_{x, \nu, k}|^2 E_{0x}^2 + |\phi_{y, \nu, k}|^2 E_{0y}^2 + |\phi_{z, \nu, k}|^2 E_{0z}^2) \quad (42)$$

gegeben. Sie ist also proportional dem Quadrat der Lichtschwingungsamplitude, d. h. der *Intensität* des Lichtes. Diese Formel und die Formel (39) für die Energie, die den einzelnen Photoelektronen (oder eher Atomen) vom Licht zugeführt wird, sind in vollkommener Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Das Verhalten des vom Atom abgespaltenen Elektrons — oder genauer des Systems, das aus diesem Elektron und dem zurückbleibenden Ion gebildet ist — läßt sich dabei durch die Gestalt der Funktion ψ_{ν} charakterisieren. Die Untersuchung dieser Funktion erlaubt, die Verteilung der Photoelektronen nach den verschiedenen Emissionsrichtungen zu ermitteln. Dafür genügt es, die entsprechende Exemplarenstromdichte $j = \frac{\hbar}{4\pi m i} (\psi_{\nu}^* \text{grad } \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \text{grad } \psi_{\nu}^*)$ in sehr entfernten Punkten zu bestimmen (s. Kap. IV, § 4).

Für die optischen Resonanzübergänge zwischen diskreten stationären Zuständen erhält man, gemäß der ersten Formel (38b), eine der Zeit proportionale Wahrscheinlichkeit $\frac{|c_n|^2}{t} = \frac{\pi^2}{\hbar^2} |T'_{nk}|^2 \cdot t$. Dieses Ergebnis ist physikalisch sinnlos; denn die Übergangswahrscheinlichkeiten müssen von der Zeit unabhängig sein. Experimentell wird eben-

falls kein Unterschied zwischen der ionisierenden und anregenden Wirkung des Lichtes beobachtet, sofern es sich um die „Häufigkeit“ der entsprechenden Vorgänge, d. h. um die Zahl der ionisierten oder angeregten Atome handelt.

Diese Schwierigkeit erklärt sich daraus, daß man es in der Wirklichkeit *niemals mit vollkommen homogenem, monochromatischem Licht zu tun hat*. Für die „unscharfen“ Resonanzübergänge von dem bisher betrachteten Typus ist dies praktisch belanglos; denn eine endliche Spektralbreite des Lichtes entspricht hier der endlichen Breite des Resonanzgebietes bei W_ν . Für die Resonanzübergänge zwischen diskreten, d. h. scharf definierten Zuständen, hat sie dagegen dieselbe Bedeutung, als ob der eine dieser Zustände (oder die beiden) durch ein kontinuierliches Zustandsgebiet ersetzt würde. Man erhält deshalb in diesem Fall für die gesamte (d. h. dem ganzen Spektralbereich des Lichtes entsprechende) Übergangswahrscheinlichkeit einen Ausdruck von derselben Form (39a) wie bei der Ionisation.

Das „natürliche“ Licht mit einem (vielleicht auch sehr engem) kontinuierlichen Spektrum kann man als eine Mischung von Schwingungen verschiedener Frequenz mit regellos verteilten Richtungen und Phasen betrachten. Bei Superposition solcher „inkohärenter“ Schwingungen werden bekanntlich nicht ihre Amplituden, sondern die Amplitudenquadrate, d. h. die „Intensitäten“ arithmetisch addiert, wobei die Quadratsumme der im unendlich kleinen Bereich zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegenden Schwingungsamplituden in der Form $E_0^2(\nu) d\nu$ dargestellt werden kann. Die Resonanzwirkung des „natürlichen“ Lichtes, welches die „Schwebungsfrequenz“ ν_{nk} oder ν_{kn} enthält, wird nach (38a) und (40) durch die Formel

$$|c_n|^2 = \left| \frac{\mathcal{P}_{nk}}{2\hbar} \right|^2 \overline{\cos^2 \theta} \int \left| \frac{e^{2\pi i(\nu - |\nu_{nk}|)t} - 1}{\nu - |\nu_{nk}|} \right|^2 E_0^2(\nu) d\nu$$

ausgedrückt, wo θ den Winkel zwischen dem Vektor \mathcal{P}_{nk} und den sich zu $E^2(\nu) d\nu$ zusammensetzenden elektrischen Vektoren bedeutet. Sofern dabei alle Richtungen der letzteren gleich oft auftreten, muß der Mittelwert von $\cos^2 \theta$ gleich $\frac{1}{3}$ sein. Das Integral läßt sich wie früher näherungsweise berechnen, indem man das Argument ν in $E_0^2(\nu)$ durch seinen Resonanzwert $|\nu_{nk}|$ ersetzt. Man erhält dabei

$$|c_n|^2 = \Gamma_{nk} \cdot t$$

$$\text{mit} \quad \Gamma_{nk} = \frac{\pi^2}{3\hbar^2} |\mathcal{P}_{nk}|^2 E_0^2(|\nu_{nk}|). \quad (42a)$$

Diese Übergangswahrscheinlichkeit pflegt man in der Form

$$\Gamma_{nk} = B_{nk} u(\nu_{nk}) \quad (43)$$

darzustellen, wo

$$u(\nu_{nk}) = \frac{\overline{E^2}(\nu_{nk}) + \overline{H^2}(\nu_{nk})}{8\pi}$$

die auf die Volumeinheit bezogene Spektraldichte der Lichtwellenenergie ist. Hier bedeuten $\overline{E^2}d\nu$ und $\overline{H^2}d\nu$ die zeitlichen Mittelwerte von $E^2d\nu$ und $H^2d\nu$. Man hat also $\overline{E^2} = \frac{1}{2}E_0^2$ und mit Rücksicht auf $H = E$

$$u(\nu_{nk}) = \frac{E_0^2(\nu_{nk})}{8\pi}. \quad (43a)$$

Daraus folgt

$$B_{nk} = B_{kn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\dot{p}_{nk}|^2. \quad (43b)$$

Diese Koeffizienten, die die Wahrscheinlichkeit der vom Licht induzierten Übergänge zwischen den verschiedenen gequantelten Zuständen bestimmen, sind neben den spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten A_{nk} ($n > k$) von EINSTEIN (1917) eingeführt worden, als er das statistische Gleichgewicht zwischen einer Exemplarengsamtheit gleicher Atome und der von ihr emittierten und absorbierten Strahlung vom Standpunkte der BOHRschen Theorie und der Lichtquantentheorie untersuchte.

Damit ein solches Gleichgewicht bestehen kann, muß die Anzahl der Atome, die aus dem „höheren“ Zustand n in den tieferen — spontan sowie unter der Wirkung des Lichtes — übergehen, gleich der Anzahl der Atome sein, die den umgekehrten Übergang vollziehen. Bezeichnet man die relative Anzahl der Atome in einem Zustand m mit $|c_m|^2 = N_m$, so erhält man als Gleichgewichtsbedingung die Gleichung:

$$N_n(A_{nk} + B_{nk}u(\nu_{nk})) = N_k B_{nk}u(\nu_{nk}).$$

Daraus ergibt sich der folgende Ausdruck für die Spektraldichte der Strahlungsenergie

$$u(\nu) = \frac{\frac{A_{nk}}{B_{nk}}}{\frac{N_k}{N_n} - 1} \quad (44)$$

Wir fordern nun, daß die Wärmestrahlung sich nicht nur mit den betrachteten Atomen, sondern mit Atomen *beliebiger Art* in Gleichgewicht befindet. Diese Forderung läßt sich befriedigen, wenn wir annehmen, daß $u(\nu)$ eine eindeutig bestimmte (d. h. von der Art der Atome unabhängige) Funktion der Frequenz ν ist. Nun hat man gemäß (43b) und (31b)

$$\frac{A_{nk}}{B_{nk}} = \frac{8\pi}{c^3} h \nu_{nk}^3. \quad (44a)$$

Daraus folgt, daß das Verhältnis $\frac{N_k}{N_n}$ in einer ganz allgemeinen (d. h. für die betrachteten Atome nicht charakteristischen) Weise von der Frequenz $\nu_{nk} = \frac{W_n}{h} - \frac{W_k}{h}$ abhängen muß. Die Gleichung

$$\frac{N_k}{N_n} = f(W_n - W_k)$$

hat nur eine allgemeine Lösung, und zwar

$$N_n = \text{konst. } e^{-\alpha W_n},$$

wo α eine Konstante bedeutet. Setzt man $\alpha = \frac{1}{kT}$, so wird

$$N_n = |c_n|^2 \sim e^{-\frac{W_n}{kT}}. \quad (44b)$$

Es läßt sich leicht zeigen, daß die Konstante T die Bedeutung der absoluten Temperatur hat. Dies folgt z. B. aus der von EINSTEIN abgeleiteten Tatsache, daß die Atome wegen der von ihnen bei Emission oder Absorption von Lichtquanten erfahrenen Stöße eine mittlere kinetische Energie von dem Betrag $\frac{3}{2\alpha} = \frac{3}{2} kT$ erhalten — im Einklang mit der elementaren gaskinetischen Definition der absoluten Temperatur.

Die Formel (44b) stellt das bekannte BOLTZMANNsche Verteilungsgesetz dar.

Nach (44a) und (44b) erhalten wir aus (44) die PLANCKSche Strahlungsformel

$$u(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (45)$$

aus der die Quantentheorie entstanden ist.

Wenn keine Resonanz zwischen der erregenden Frequenz ν und irgendeiner Schwebungsfrequenz V_{nm} oder V_{Wm} besteht, wachsen die Koeffizienten c_n und c_W nicht stetig an, sondern schwanken um gewisse verhältnismäßig sehr kleine Mittelwerte. Dies entspricht vom korpuskular-statistischen Standpunkt aus erzwungenen Übergängen des betrachteten Systems aus dem ursprünglichen Zustand (k) nach den anderen hin und zurück ohne regelmäßige Absorption oder Emission der Strahlungsenergie (die spontane Ausstrahlung lassen wir hier beiseite). Der (statistische) Mittelwert irgendeiner für das System charakteristischen Größe F , z. B. seines elektrischen Momentes, muß dabei erzwungene Schwingungen von konstanter Amplitude ausführen, die mit dem störenden Faktor hinsichtlich der Frequenz wenigstens teilweise übereinstimmen.

Zur Bestimmung dieser erzwungenen Schwingungen müssen wir in die allgemeine Formel $\bar{F} = \int \psi^* F \psi dV$ den Ausdruck

$$\psi = \psi_k + \sum_{n \neq k} c_n \psi_n + \int c_W \psi_W dW \quad (46)$$

einsetzen mit den nach den Formeln (38a) bestimmten Werten der Koeffizienten c_n und c_W . Dabei kann man wegen der Kleinheit dieser Koeffizienten in erster Annäherung ihre Produkte mit den konjugierten Größen vernachlässigen.

Wir beschränken uns zunächst auf die diskreten Eigenfunktionen, lassen also das Integral in (46) beiseite. Dann reduziert sich \bar{F} auf

$$\bar{F} = F_{kk} + \sum_{n \neq k} (c_n F_{kn} + c_n^* F_{nk}) = F_{kk} + 2 \Re \sum_{n \neq k} c_n F_{kn}, \quad (46a)$$

wo \Re den reellen Anteil der darauffolgenden komplexen Größe bedeutet (es sei daran erinnert, daß $F_{nk} = F_{kn}^*$ ist). Durch Einsetzen des Ausdruckes (38a) für c_n in diese Formel erhalten wir mit Rücksicht auf $F_{kn} = F_{kn}^0 e^{2\pi i \nu_{kn} t}$

$$F'_{kk} = \bar{F} - F_{kk} = -\frac{1}{h} \Re \sum_e F_{kn}^0 T'_{nk} \left(\frac{e^{2\pi i \nu t}}{\nu_{nk} + \nu} + \frac{e^{-2\pi i \nu t}}{\nu_{nk} - \nu} \right) + \dots, \quad (46b)$$

wo die weggelassenen Glieder die „freien“ Schwingungen (oder genauer die freien Schwebungen) mit den Frequenzen ν_{nk} charakterisieren, die im Anfangsstadium des Vorgangs erregt werden und infolge der spontanen Ausstrahlung allmählich gedämpft werden müssen.

Bei $F = p$ und $H' = -p \cdot \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi \nu t$, d. h. $T' = -p^0 \cdot \mathfrak{E}_0$, bestimmt diese Formel das durch das Wechselfeld \mathfrak{E} induzierte elektrische Zusatzmoment des betrachteten Systems (Atoms oder Moleküls). Die Größe

$$F_{kn}^0 T'_{nk} = -p_{kn}^0 (p_{kn}^0 \cdot \mathfrak{E}_0)$$

hat in diesem Falle einen reellen Wert (wegen $p_{nk} = p_{kn}^*$), so daß der imaginäre Anteil der Summe

$$\frac{e^{2\pi i \nu t}}{\nu_{nk} + \nu} + \frac{e^{-2\pi i \nu t}}{\nu_{nk} - \nu}$$

weggelassen werden darf. Es wird also

$$p'_{kk} = \bar{p} - p_{kk} = \frac{2}{h} \cos 2\pi \nu t \cdot \sum_{n \neq k} \frac{\nu_{nk} p_{kn}^0 (p_{kn}^0 \cdot \mathfrak{E}_0)}{\nu_{nk}^2 - \nu^2}. \quad (47)$$

Diese Formel kann zur Berechnung des Brechungsvermögens μ eines materiellen Mediums, das aus Teilchen (Atomen, Molekülen) der betrachteten Art besteht, dienen. Insbesondere bestimmt sie die *Dispersion* dieses Mediums, d. h. die Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Frequenz ν der Lichtschwingungen¹. In der klassischen Mechanik läßt sich eine „Dispensionsformel“ von der Gestalt (47) nur

¹ Bei einem gasförmigen Medium, das in der Volumeinheit N gleichartige Atome enthält, drückt sich der Brechungsindex durch die Formel $\mu^2 = 1 + 4\pi N\alpha$ aus, wo α die elektrische Suszeptibilität eines Atoms bedeutet, d. h. das Verhältnis des Mittelwertes der Projektion des induzierten elektrischen Momentes auf die Feldrichtung zur Feldstärke. Wenn die Atome schon bei Fehlen des Lichtes auf verschiedene stationäre Zustände verteilt sind, hat man

$$N\alpha = \sum_k N_k \alpha_{kk} = N \sum_k |c_k|^2 \alpha_{kk} \sim \sum_k e^{-\frac{W_k}{kT}} \alpha_{kk}.$$

bei der Annahme von „quasi-elastisch gebundenen“ Elektronen ableiten — einer Annahme, die der gewöhnlichen korpuskularmechanischen Vorstellung über die Bewegung der Elektronen in Atomen widerspricht.

Der Einfluß des kontinuierlichen Eigenwertsspektrums, d. h. des Integrals in der Formel (46), auf die Differenz $F'_{kk} = \bar{F} - F_{kk}$ drückt sich durch eine Formel aus, die man aus (46b) erhält, wenn man W_n durch W und die Summation über n durch eine Integration über W ersetzt. Es ergibt sich dementsprechend statt (47)

$$p'_{kk} = \frac{2}{h} \cos 2\pi \nu t \left[\sum_{n \neq k} \nu_{nk} \frac{p_{kn}^0 (p_{nk}^0 \cdot \mathfrak{G}_0)}{\nu_{nk}^2 - \nu^2} + \int \frac{\nu_{Wk} p_{kW}^0 (p_{Wk}^0 \cdot \mathfrak{G}_0)}{\nu_{Wk}^2 - \nu^2} dW \right]. \quad (47a)$$

Diese Formel gilt selbstverständlich nur bei Fehlen von Resonanz. Die letzte erfordert eine besondere Behandlung.

Diese Ergebnisse lassen sich leicht auf den Fall verallgemeinern, daß das betrachtete System sich ursprünglich (im Augenblick $t = 0$) in einem zusammengesetzten Schwingungszustand befindet, bei welchem mehrere Koeffizienten $c_1^0, c_2^0, c_3^0, \dots$ von Null verschieden sind. (Wenn die entsprechende korpuskular-statistische Exemplarengsamtheit im thermischen Gleichgewicht ist, müssen ihre Modulquadrate proportional $e^{-\frac{W_k}{kT}}$ sein.) Man erhält in diesem Fall, wenn man das kontinuierliche Spektrum außer acht läßt, in erster Annäherung:

$$\bar{F}' = \bar{F} - \bar{F}^0 = 2 \Re \sum_{k \neq n} \sum c_k^0 * c_n' F_{kn}^0 e^{2\pi i \nu_{kn} t},$$

wo $c_n' = c_n - c_n^0$ ist und $\bar{F}^0 = \int \psi^0 * F \psi^0 dV$ den statistischen Mittelwert von F für den Augenblick $t = 0$ bedeutet ($\psi^0 = \sum c_n^0 \psi_n$, $\psi = \psi^0 + \sum c_n' \psi_n$). Setzt man hier die aus (35b) und (38a) folgenden Ausdrücke für c_n' ein, so wird mit Rücksicht auf die Beziehungen $\nu_{kn} + \nu_{nm} = \nu_{km}$:

$$\bar{F}' = -\frac{1}{h} \Re \sum_{k \neq n} \sum c_k^0 * F_{kn}^0 \sum_m c_m^0 T'_{nm} \left(\frac{e^{2\pi i (\nu_{km} + \nu) t}}{\nu_{nm} + \nu} + \frac{e^{2\pi i (\nu_{km} - \nu) t}}{\nu_{nm} - \nu} \right) + \dots, \quad (48a)$$

wo die weggelassenen Glieder ebenso wie in der speziellen Formel (46b) den „freien“, die Frequenz ν nicht enthaltenden Schwebungen entsprechen. Diese Formel zeigt, daß man im allgemeinen neben den „kohärenten“ Schwebungen mit der Frequenz ν noch „inkohärente“ erzwungene Schwebungen mit den Frequenzen $\nu + \nu_{km}$ und $\nu - \nu_{km}$ erhält, deren Amplituden den Produkten $c_k^0 * c_m^0$ proportional sind. Die inkohärenten Schwingungen des durch monochromatische Lichtwellen induzierten elektrischen Momentes

$$\bar{p}' = \frac{1}{h} \Re \sum_{k \neq n} \sum c_k^0 * c_m^0 \sum_{n \neq m} p_{kn}^0 (p_{nm}^0 \cdot \mathfrak{G}_0) \left(\frac{e^{2\pi i (\nu_{km} + \nu) t}}{\nu_{nm} + \nu} + \frac{e^{2\pi i (\nu_{km} - \nu) t}}{\nu_{nm} - \nu} \right) \quad (48b)$$

haben keinen Einfluß auf die Dispersion dieser Wellen. Sie müssen

aber eine unregelmäßige *Streuung* der letzteren bedingen und sich unmittelbar in der Gestalt von gestreuten Lichtstrahlen mit den „Kombinationsfrequenzen“ $\nu \pm \nu_{km}$ äußern.

Eine solche „inkohärente Streustrahlung“ ist 1928 von RAMAN und gleichzeitig von MANDELSTAMM und LANDSBERG experimentell entdeckt worden. Theoretisch ist diese Erscheinung schon im Jahre 1924 von SMEKAL auf Grund der Lichtquantentheorie und von KRAMERS und HEISENBERG auf Grund des BOHRschen Korrespondenzprinzips vorhergesagt und untersucht worden.

Der von uns unberücksichtigt gelassene Anteil des induzierten elektrischen Moments, der von den Schwebungen zwischen den diskreten und kontinuierlichen Zuständen herrührt, entspricht einer inkohärenten Streustrahlung, die im Jahre 1923 von H. COMPTON experimentell gefunden und auf Grund der Lichtquantentheorie erklärt worden ist. Diese COMPTONSche Strahlung werden wir in Kap. IV § 5 näher betrachten.

§ 8. Theorie der von der Zeit unabhängigen Störungen.

Die in § 6 entwickelte Störungstheorie läßt sich offenbar auch auf von der Zeit unabhängige Störungskräfte anwenden, die von einem äußeren, zeitlich konstanten Feld oder von der gegenseitigen Wirkung zwischen den Bestandteilen des betrachteten Systems herrühren. Man kann sich dabei entweder vorstellen, daß diese Kräfte in einem bestimmten Augenblick $t = 0$ auf das System angreifen, wie dies bei der Behandlung von zeitlich wechselnden Kräften getan wurde, oder sie als immer tätig betrachten. Im letzten Fall müssen die „Anfangswerte“ der Koeffizienten c_n ($= c_n^0$) den Zustand des *gestörten* Systems im Augenblick $t = 0$ bestimmen. Wenn die Störungsfunktion (oder der Störungsoperator) H' von der Zeit unabhängig ist, ist es zweckmäßig, die allgemeine Methode des § 6 folgendermaßen abzuändern: Die Amplitude der Schwingungsfunktion ψ_n sei im folgenden mit σ_n^0 (statt ψ_n^0) und die Frequenz mit ν_n^0 (statt ν_n) bezeichnet. Wir setzen also:

$$\psi_n(Q, t) = \sigma_n^0(Q) e^{-2\pi i \nu_n^0 t}. \quad (49)$$

Ferner führen wir statt der Amplitudenkoeffizienten c_n die neuen Veränderlichen

$$\zeta_n = c_n e^{-2\pi i \nu_n^0 t} \quad (49a)$$

ein, die die Abhängigkeit der Funktionen

$$c_n(t) \psi_n(Q, t) = \zeta_n(t) \sigma_n^0(Q)$$

von der Zeit charakterisieren.

Setzt man die Ausdrücke $c_n = \zeta_n e^{2\pi i \nu_n^0 t}$ in die Gleichungen (35) ein, so erhalten wir

$$-\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d\zeta_n}{dt} = \hbar \nu_n^0 \zeta_n + \sum_m H'_{nm} \zeta_m e^{2\pi i (\nu_m^0 - \nu_n^0) t}$$

oder wegen

$$H'_{nm} e^{2\pi i (\nu_m^0 - \nu_n^0) t} = \int \sigma_n^0 * H' \sigma_m^0 dV = T'_{nm} : \quad (49b)$$

$$- \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d\xi_n}{dt} = \hbar \nu_n^0 \xi_n + \sum_m T'_{nm} \xi_m .$$

Nun gilt:

$$\hbar \nu_n = W_n^0 = H_{nn}^0 = T_{nn}^0, \quad H_{nm}^0 = T_{nm}^0 = 0 \quad (m \neq n).$$

Folglich wird

$$- \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d\xi_n}{dt} = \sum_m T_{nm} \xi_m, \quad (50)$$

wo

$$T_{nm} = T_{nm}^0 + T'_{nm} = \int \sigma_n^0 * H \sigma_m^0 dV \quad (50a)$$

die Matrixelemente des *vollständigen* HAMILTONSchen Operators $H = H^0 + H^1$ in bezug auf die „Eigenamplituden“ σ_n^0 des ungestörten Operators H^0 bedeuten¹.

Diese Gleichungen kann man leicht aus der Grundgleichung

$$\left(H + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi = 0$$

direkt ableiten, wenn man ihre Lösung in der Gestalt

$$\psi = \sum_n \xi_n(t) \sigma_n^0(Q) \quad (50b)$$

sucht (statt, wie früher, in der Gestalt $\psi = \sum c_n \psi_n$). Da H keine Ableitungen nach der Zeit enthält, so hat man

$$H \psi = \sum_n \xi_n H \sigma_n^0 = \sum_n \xi_n \sum_m T_{mn} \sigma_m^0$$

(nach der Definition der Größen T_{nm}). Andererseits gilt wegen der Unabhängigkeit der Funktionen σ_n^0 von der Zeit, $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \psi = \sum_n \sigma_n^0 \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d\xi_n}{dt}$.

Durch Vertauschung der Indizes n und m in der vorhergehenden Summe erhalten wir also

$$\sum_n \sigma_n^0 \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{d\xi_n}{dt} + \sum_m T_{nm} \xi_m \right) = 0.$$

Wegen der Unabhängigkeit der Eigenfunktionen σ_n^0 zerfällt diese Gleichung in die Gleichungen (50).

Die letzteren bleiben selbstverständlich auch dann richtig, wenn der Operator H die Zeit explizit enthält. Die Matrixelemente T_{nm} müssen dabei ebenfalls von der Zeit abhängen, so daß die Integration der Gleichungen (50) im allgemeinen ziemlich schwierig ist.

¹ Der Index ⁰ wird also im folgenden zur Bezeichnung derjenigen Größen, die sich auf das ungestörte System (bei $H' = 0$) beziehen, dienen und nicht wie früher zur Bezeichnung der Amplituden.

Wenn aber H die Zeit explizit nicht enthält und folglich die Koeffizienten T_{nm} konstante Werte besitzen, lassen sich diese Gleichungen nach der Methode der harmonischen (oder exponentiellen) Partikularlösungen integrieren.

Wir setzen nämlich

$$\zeta_n = \gamma_n e^{-\frac{2\pi i}{h} W t}, \quad (51)$$

wo γ_n konstante Amplituden und $\frac{W}{h} = \nu$ eine für alle Veränderlichen ζ_1, ζ_2, \dots gemeinsame Schwingungsfrequenz bedeutet. Die Differentialgleichungen (50) reduzieren sich dabei auf das folgende System gewöhnlicher linearer und homogener Gleichungen für die (unendlich vielen) Amplitudenkoeffizienten γ_n :

$$\sum_m T_{nm} \gamma_m = W \gamma_n. \quad (51a)$$

Als „Kompatibilitätsbedingung“ ergibt sich die folgende „Säkulargleichung“ für W

$$\begin{vmatrix} T_{11} - W, & T_{12}, & T_{13}, & \dots \\ T_{21}, & T_{22} - W, & T_{23}, & \dots \\ T_{31}, & T_{32}, & T_{33} - W, & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0. \quad (51b)$$

Diese Gleichung ist von unendlich hohem Grade in bezug auf W und muß deshalb unendlich viele Wurzeln $W_1, W_2, \dots, W_k, \dots$ haben. Jeder dieser Wurzeln $W = W_k$ entspricht eine bestimmte Lösung des Gleichungssystems (51a), d. h. ein bestimmtes System von Amplitudenkoeffizienten $\gamma_n = \gamma_{kn}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) und ferner eine bestimmte Partikularlösung der Differentialgleichungen (50):

$$\zeta_n = \zeta_{kn} = \gamma_{kn} e^{-2\pi i \nu_k t} \quad \left(\nu_k = \frac{W_k}{h}, \quad n = 1, 2, \dots \right).$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichungen kann dargestellt werden als die Summe solcher Partikularlösungen, die man dabei mit willkürlichen konstanten Koeffizienten γ_k multiplizieren darf. — Wir erhalten auf diese Weise den folgenden Ausdruck für die Veränderlichen ζ_n :

$$\zeta_n = \sum_k \gamma_k \gamma_{kn} e^{-2\pi i \nu_k t}. \quad (52)$$

Für die veränderlichen Amplitudenkoeffizienten $c_n(t)$ ergibt sich dementsprechend die Formel

$$c_n = \sum_k \gamma_k \gamma_{kn} e^{2\pi i (\nu_n^0 - \nu_k) t} \quad (52a)$$

und für die Funktion ψ die Doppelsumme:

$$\psi = \sum_n \sum_k \gamma_k \gamma_{kn} \sigma_n^0 e^{2\pi i \nu_k t}. \quad (52b)$$

Führt man nun statt σ_n^0 neue Funktionen der Koordinaten gemäß der Formel

$$\sigma_k = \sum_n \gamma_{kn} \sigma_n^0 \quad (53)$$

ein, so wird

$$\psi = \sum_k \gamma_k \sigma_k e^{-2\pi i \nu_k t}. \quad (53a)$$

Diese Darstellung der resultierenden Wellenfunktion für das gestörte System stimmt formal mit der entsprechenden Darstellung $\psi = \sum_n c_n^0 \sigma_n^0 e^{-2\pi i \nu_n^0 t}$ für den ungestörten Schwingungszustand überein. Bezeichnet man die Eigenfunktionen des Operators H^0 mit $\psi_n^0 = \sigma_n^0 e^{-2\pi i \nu_n^0 t}$ und des Operators H mit ψ_k , so erhält man

$$\psi_k = \sigma_k e^{-2\pi i \nu_k t} = \sum_n \gamma_{kn} \sigma_n^0 e^{-2\pi i \nu_k t}. \quad (53b)$$

Man überzeugt sich leicht, daß die neuen (gestörten) Eigenfunktionen, ebenso wie die ursprünglichen, orthogonal zueinander sind. Ihre Normalität läßt sich durch eine passende Normierung der Größen γ_{kn} stets erzielen.

Zum Beweis betrachten wir die Identitäten:

$$\sum_m T_{nm} \gamma_{km} = W_k \gamma_{kn} \quad \text{und} \quad \sum_m T_{nm}^* \gamma_{im}^* = W_l \gamma_{in}^*$$

für zwei verschiedene Werte von W (die letzteren kann man als reell voraussetzen, s. unten). Multipliziert man die erste Gleichung mit γ_{in}^* und die zweite mit γ_{kn} , summiert sie dann über n und subtrahiert sie voneinander, so erhält man:

$$(W_k - W_l) \sum_n \gamma_{kn} \gamma_{in}^* = \sum_n \sum_m T_{nm} \gamma_{km} \gamma_{in}^* - \sum_n \sum_m T_{nm}^* \gamma_{kn} \gamma_{im}^*.$$

Wenn man in der zweiten Doppelsumme die Indizes n und m vertauscht und die HERMITESche Relation $T_{nm}^* = T_{mn}$ berücksichtigt, so wird sie mit der ersten Doppelsumme identisch. Die rechte Seite der letzten Gleichung ist folglich gleich Null. Bei der Voraussetzung $W_k - W_l = 0$ ergibt sich also die Orthogonalitätsbeziehung

$$\sum \gamma_{kn} \gamma_{in}^* = 0 \quad (k \neq l), \quad (54)$$

die man auch bei der „Entartung“ $W_k = W_l$ als gültig annehmen darf. Daß die Eigenwerte W_1, W_2, \dots , d. h. die Wurzeln der Säkulargleichung (51b) sämtlich reell sind, folgt mathematisch aus dem HERMITESchen Charakter der Matrix (T_{nm}). Ersetzt man nämlich in der zweiten der oben angeführten Identitäten l durch k und W_l durch W_k^* , so erhält man in derselben Weise wie früher $(W_k - W_k^*) \sum_n \gamma_{kn} \gamma_{kn}^* = 0$.

Diese Gleichung ist nur unter der Bedingung $W_k = W_k^*$ möglich, denn die Summe $\sum_n \gamma_{kn} \gamma_{kn}^* = \sum |\gamma_{kn}|^2$ ist wesentlich positiv. Die Gleichungen

$$\sum_n \gamma_{kn} \gamma_{kn}^* = 1, \quad (54a)$$

die sich offenbar immer befriedigen lassen, drücken die Normierungsbedingungen für die Amplitudenkoeffizienten γ_{kn} aus.

Aus diesen Gleichungen und den Orthogonalitätsbeziehungen (54) läßt sich sofort die Orthogonalität und Normalität der neuen (gestörten) Eigenfunktionen σ_k (oder ψ_k) beweisen. Man hat nämlich nach (53)

$$\int \sigma_k \sigma_l^* dV = \sum_n \sum_m \gamma_{kn} \gamma_{lm}^* \int \sigma_n^0 \sigma_m^{0*} dV = \sum_n \gamma_{kn} \gamma_{ln}^*,$$

gemäß der vorausgesetzten Orthogonalität und Normalität der ursprünglichen Eigenfunktionen σ_n^0 , und folglich

$$\int \sigma_k \sigma_l^* dV = \begin{cases} 0 & \text{bei } k \neq l \\ 1 & \text{bei } k = l \end{cases} \quad (54b)$$

wegen (54) und (54a).

Man sieht leicht, daß die dargestellte Theorie — sofern sie die Bestimmung der nur von der Zeit abhängigen Veränderlichen ξ_n betrifft — mathematisch identisch ist mit der klassischen (d. h. auf den Gesetzen der NEWTONSchen Mechanik beruhenden) Theorie der freien Schwingungen eines Systems elastisch gekoppelter Teilchen oder eines Systems von gekoppelten Pendeln oder auch mit der Theorie der elektrischen Schwingungen in einem System von elektrostatisch gekoppelten Stromkreisen.

Es seien ξ_1, ξ_2, \dots die Verschiebungen der betrachteten Teilchen (oder Pendel) aus ihrer Ruhelage¹ (oder die elektrischen Ladungen der Kondensatoren der entsprechenden Stromkreise). Ihre Abhängigkeit von der Zeit läßt sich durch ein Gleichungssystem von der Gestalt

$$-\frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = \sum_m \Phi_{nm} \xi_m \quad (55)$$

bestimmen. Die Koeffizienten Φ_{nn} charakterisieren dabei die Bindung der einzelnen Teilchen an ihre Ruhelage, d. h. die freien Schwingungen, die sie bei Fehlen irgendwelcher Koppelung mit den anderen Teilchen ausführen würden. Die Koeffizienten $\Phi_{nm} = \Phi_{mn}$ ($m \neq n$) charakterisieren dagegen die störenden Koppelungskräfte.

Setzt man

$$\Phi_{nn} = \Phi_{nn}^0 + \Phi'_{nn}, \quad \Phi_{nm} = \Phi'_{nm} \quad (n \neq m),$$

so kann man die obigen Gleichungen als die Gleichungen der *gestörten*

¹ Wir beschränken uns auf den Fall eindimensionaler Schwingungen.

Bewegung des betrachteten quasi-elastischen Systems ansehen. Dabei sind unter der ungestörten Bewegung die durch die Gleichungen

$$-\frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = \Phi_{nn}^0 \xi_n$$

bestimmten Schwingungen zu verstehen. In diesem Fall schwingt jedes Teilchen (jedes Pendel oder Strom) ganz unabhängig von den anderen mit der Frequenz $\omega_n^0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\Phi_{nn}^0}$.

Beim Vorhandensein von störenden Koppelungskräften sind solche unabhängigen harmonischen Schwingungen der einzelnen Teilchen (oder Pendel) nicht möglich. Sie werden ersetzt durch harmonische Schwingungen verschiedener Art — sogenannten „Normalschwingungen“ des Systems —, wobei an jeder durch die gemeinsame Frequenz ω_n charakterisierten Schwingungsart *alle* Teilchen mit bestimmten relativen Amplituden und bestimmten konstanten Phasendifferenzen teilnehmen. Die reelle Amplitude und Anfangsphase jedes Teilchens kann man als den Modul und das Argument einer *komplexen* Amplitude $\gamma_n = |\gamma_n| e^{i\delta_n}$ definieren. Diese komplexen Amplituden und die entsprechenden Schwingungsfrequenzen lassen sich aus den Bewegungsgleichungen ermitteln, wenn man für die Veränderlichen ξ_n den Ansatz

$$\xi_n = \gamma_n e^{-2\pi i \omega t} \quad (55a)$$

macht. Die Gleichungen (55) reduzieren sich dabei auf die Gestalt

$$\sum_m \Phi_{nm} \gamma_m = \omega^2 \gamma_n, \quad (55b)$$

werden also bei $\omega^2 = W$ und $\Phi_{nm} = T_{nm}$ mit den „wellenmechanischen“ oder „quantenmechanischen“ Gleichungen (51a) identisch.

Die allgemeine Lösung des klassischen Schwingungsproblems (55) — ebenso wie des entsprechenden „quantenmechanischen“ Problems (51) — läßt sich durch Superposition aller harmonischen Partikularlösungen (mit willkürlichen konstanten Koeffizienten) erhalten.

Die Zusammenstellung der beiden Aufgaben erlaubt uns, die quantenmechanische Störungstheorie in einer sehr anschaulichen Weise auf die klassische Theorie der Schwingungen schwach gekoppelter Teilchen oder Pendel zurückzuführen. Besonders bequem erweist sich dabei das „Pendelmodell“ (das ebensogut zur Verdeutlichung der wellenmechanischen wie der elektromagnetischen Schwingungen dienen kann). Ein solches Modell besteht aus einer unendlichen Reihe von Pendeln, die längs einer horizontalen Geraden nach zunehmender Frequenz der ungestörten Schwingungen, d. h. nach abnehmender Länge, aufgehängt sind und miteinander paarweise verbunden werden können (vgl. Abb. 8). Dabei entspricht jedes Pendel einem bestimmten gequantelten Zustand des ungestörten Systems (Atoms, Moleküls), d. h. einer bestimmten

Eigenfunktion σ_n^0 (oder ψ_n^0). Bei „Entartung“, d. h. wenn mehrere verschiedene Zustände dieselbe ungestörte Schwingungsfrequenz ν_n^0 haben, kann man den entsprechenden Pendeln dieselbe Länge (aber im allgemeinen eine verschiedene Masse) zuschreiben und sie nebeneinander transversal zur ursprünglichen Aufhängungsrichtung anordnen.

Wenn das betrachtete System neben der diskreten Zustandsreihe noch eine kontinuierliche Reihe von stationären Zuständen besitzt, muß die diskrete Pendelreihe unseres Modells durch eine kontinuierliche Reihe ergänzt werden, die man sich als ein dichtes, schweres Gewebe vorstellen kann. Damit dieses Gewebe nicht „zerreißt“, müssen die Schwingungsamplituden und -phasen seiner vertikalen Elemente *stetige* Funktionen der Schwingungsfrequenz oder der Energie $h\nu^0 = W^0$ sein¹.

Die Einführung des kontinuierlichen Schwingungsspektrums ist mit einer großen Komplikation der Störungstheorie verbunden. Wir werden uns deshalb im folgenden auf das diskrete Spektrum beschränken.

Auf den Boden der Wellenvorstellung ist die Korrespondenz zwischen den Schwingungen unseres Pendelmodells und dem Schwingungsvorgang im entsprechen-

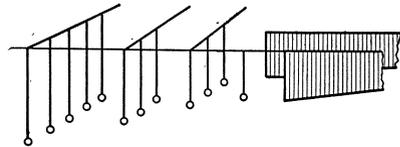


Abb. 8.

den wellenmechanischen System (Atom, Molekül) ganz naheliegend und deutlich. Die Rolle der einzelnen Pendel spielen dabei die verschiedenen Arten der stehenden Wellen; in beiden Fällen bedeuten die Koeffizienten c_n die (komplexen) Schwingungsamplituden.

Einen rein symbolischen Charakter erhält diese Korrespondenz nur dann, wenn wir vom wellentheoretischen Standpunkt zum korpuskularstatistischen („quantenmechanischen“) übergehen. Die Amplitudenkoeffizienten erhalten dabei einen ganz anderen physikalischen Sinn, denn ihre Normen $c_n c_n^* = |c_n|^2$ bestimmen jetzt die relative Anzahl der sich in den entsprechenden Zustand befindenden Exemplare des betrachteten Systems. Der stetigen Änderung dieser Koeffizienten mit der Zeit unter der Einwirkung der Störungskräfte entspricht eine Reihe von erzwungenen sprunghaften Übergängen dieser Exemplare von einem Zustand zu einem anderen. Die Ableitung $\frac{d}{dt} |c_n|^2$ bedeutet

¹ Man könnte das Pendelmodell durch ein *Seitenmodell* ersetzen (unter Beschränkung auf die Grundschwingungen jeder Seite). Es würde dabei dem kontinuierlichen Spektrum eine *Membran* entsprechen. Eine solche Membran müßte aber ganz ungewöhnliche Eigenschaften besitzen, die mit den üblichen Gleichungen der Elastizitätstheorie unvereinbar sind (denn diese Gleichungen entsprechen einer Koppelung nur zwischen den Nachbarelementen des elastischen Kontinuums).

dabei die auf die Zeiteinheit bezogene Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgendein Exemplar des Systems *in* den Zustand σ_n^0 bei $\frac{d}{dt}|c_n|^2 > 0$ oder *aus* diesem Zustand bei $\frac{d}{dt}|c_n|^2 < 0$ übergeht.

Von bestimmten Übergängen im üblichen Sinne, bei scharf definiertem Anfangs- *und* Endzustand, kann man im allgemeinen streng genommen gar nicht reden. Nur wenn die Summe von irgendwelchen zwei Größen $|c_n|^2$, z. B. $|c_1|^2 + |c_2|^2$, praktisch konstant bleibt, lassen sich die Ableitungen $\frac{d|c_1|^2}{dt} = -\frac{d|c_2|^2}{dt}$ als Übergangswahrscheinlichkeiten im früher betrachteten Sinne auffassen.

Wenn man als störende Kräfte nicht äußere Kräfte, sondern „innere“ Wechselwirkungskräfte zwischen den Bestandteilen eines zusammengesetzten Systems betrachtet, ist es richtiger, nicht von erzwungenen, sondern von *spontanen* Übergängen zu sprechen. Um diese Übergänge von denjenigen spontanen Übergängen zu unterscheiden, die unter Ausstrahlung von Energie stattfinden, pflegt man sie als „strahlungslose Übergänge“ zu bezeichnen.

Man könnte von vornherein erwarten, daß Übergänge dieser Art nur zwischen Zuständen mit gleicher Energie möglich sind — da dabei keine Energie von außen gewonnen oder nach außen abgegeben wird. Dies ist aber *nicht* der Fall, wie man es an unserem Pendelmodell sofort einsehen kann. Wir stellen uns z. B. vor, daß im Augenblick $t = 0$ nur *ein* Pendel, das dem (ungestörten) Zustand σ_n^0 entspricht, schwingt. Dann muß es allmählich alle andere Pendel, die damit direkt oder indirekt gekoppelt sind, in Mitschwingung setzen, unabhängig davon, ob sie Zuständen derselben oder einer verschiedenen Energie entsprechen. Der Satz von der Erhaltung der Energie ist also für die einzelnen elementaren Übergänge *nicht* streng gültig. Man kann aber gleichzeitig leicht sehen, daß dieser Satz mit einer *praktisch* vollkommen genügenden Genauigkeit gelten muß. Zustände mit derselben Energie werden in unserem Modell durch Pendel dargestellt, die dieselbe ungestörte Schwingungsfrequenz besitzen, die also miteinander in *Resonanz* sind. Nun ist es klar, daß die Schwingungen irgendeines Pendels bei schwacher Koppelung nur solche Pendel *stark* anregen kann, die damit in Resonanz sind. Auf diese Weise läßt sich der in der Wirklichkeit beobachtete konservative Charakter der verschiedenen physikalischen Elementarakte auf einen eigenartigen *Resonanzeffekt* zurückführen. — Solche Elementarakte pflegt man dementsprechend als *Resonanzübergänge* zu bezeichnen.

Bei gewissen Beziehungen zwischen den komplexen Amplituden c_n der verschiedenen Pendel können diese Amplituden, wie wir oben gesehen haben, konstante Werte behalten. Dies entspricht einer *stationären* Verteilung der Exemplare des gestörten Systems nach den ver-

schiedenen ungestörten gequantelten Zuständen. Führt man für das gestörte System ein Pendelmodell derselben Art wie für das ungestörte ein, so wird sich jede solche stationäre Verteilung, d. h. jede Normal-schwingung des ursprünglichen Modells, durch die Schwingungen eines einzigen Pendels des neuen Modells darstellen. Diese neuen, die transformierten Eigenfunktionen σ_k darstellenden Pendel müssen selbstverständlich als ungekoppelt betrachtet werden; dementsprechend sind strahlungslose spontane Übergänge zwischen den neuen stationären Zuständen des gestörten Systems unmöglich.

Die oben gefundenen Formeln für die Eigenfunktionen σ_k und die Eigenwerte W_k des gestörten Systems können viel einfacher bestimmt werden, als dies in diesem Paragraphen geschehen ist, wenn man den Zeitbegriff von vornherein vermeidet und von den Gleichungen $(\bar{H} - W_k) \sigma_k = 0$ ausgeht. Setzt man nämlich in diese Gleichungen die Ausdrücke $\sigma_k = \sum_n \gamma_{kn} \sigma_n^0$ ein, so erhält man mit Rücksicht auf

$$H \sigma_n^0 = \sum_m T_{mn} \sigma_m^0 :$$

$$H \sigma_k = \sum_n \gamma_{kn} H \sigma_n^0 = \sum_n \sum_m \gamma_{kn} T_{mn} \sigma_m^0 = W_k \sigma_k = W_k \sum_m \gamma_{km} \sigma_m^0,$$

woraus sich durch Gleichsetzen der Koeffizienten bei denselben Eigenfunktionen σ_m^0 (und Vertauschung der Indizes n und m) sofort die schon bekannten Gleichungen

$$\sum_m T_{nm} \gamma_{km} = W_k \gamma_{kn}$$

ergeben.

Die oben angegebene Ableitung dieser Gleichungen ist aber allgemeiner, denn sie läßt sich ebensogut auf von der Zeit abhängige Störungskräfte anwenden und — was noch wichtiger ist — sie bringt die Rolle der Zeit auch bei zeitunabhängigen Störungen viel klarer zum Ausdruck.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Gleichungen $\sum_m T_{nm} \gamma_m = W \gamma_n$ auch aus einem *Minimalprinzip* abgeleitet werden können, und zwar bestimmen sie diejenigen Werte der Veränderlichen $\gamma_1, \gamma_2, \dots$, die die quadratische (HERMITESche) Form

$$\bar{H} = \sum_n \sum_m T_{nm} \gamma_n^* \gamma_m \quad (55)$$

unter der Nebenbedingung

$$\sum_n \gamma_n^* \gamma_n = 1$$

zum Minimum machen.

Um dies einzusehen, betrachten wir die Veränderlichen γ_n und γ_n^* als unabhängig voneinander (was gestattet ist, da sie komplex sind), bilden in der üblichen Weise die Variation von \bar{H} , subtrahieren davon

die mit einem unbestimmten Parameter μ multiplizierte Variation $\delta \sum \gamma_n^* \gamma_n$ und setzen die Koeffizienten der Variationen aller γ und γ^* gleich Null (LAGRANGESche Multiplikatorenmethode). Dabei erhalten wir

$$\delta \bar{H} = \sum_n \sum_m T_{nm} \gamma_n^* \delta \gamma_m + \sum_n \sum_m T_{nm} \gamma_m \delta \gamma_n^*,$$

$$\delta \sum_n \gamma_n \gamma_n^* = \sum_n \gamma_n \delta \gamma_n^* + \sum_m \gamma_m^* \delta \gamma_m$$

und folglich mit Rücksicht auf $T_{nm} = T_{mn}^*$:

$$\sum_m T_{nm} \gamma_m - \mu \gamma_n = 0, \quad \sum_n T_{mn}^* \gamma_n^* - \mu \gamma_m^* = 0,$$

Das sind tatsächlich die Gleichungen (51a) und die damit konjugierten Gleichungen, wobei der Multiplikator μ die Rolle der Energie W spielt.

Daraus folgt ferner, daß die zulässigen, durch die Säkulargleichung (51b) bestimmten Werte von W gerade die *Extremalwerte* der Größe \bar{H} sind. Denn es gilt

$$\sum_n \gamma_n^* (\sum_m T_{nm} \gamma_m - \mu \gamma_n) = \bar{H} - \mu \sum_n \gamma_n \gamma_n^* = \bar{H} - \mu = 0.$$

Durch Betrachtung der zweiten Variation überzeugt man sich leicht, daß die Extremalwerte von \bar{H} wirklich *Minimalwerte* sind ($\delta^2 \bar{H} > 0$).

Dieses Ergebnis kann noch in einer anderen, äußerlich verschiedenen, aber im wesentlichen gleichbedeutenden Gestalt ausgesprochen werden. Die Größe \bar{H} läßt sich nach (24) und (21) § 4 in der Form

$$\bar{H} = \int \sigma^* H \sigma dV \quad \text{mit} \quad \sigma = \sum_n \gamma_n \sigma_n^0$$

schreiben und als statistischer Mittelwert des vollständigen („gestörten“) Energieoperators in bezug auf die durch die Funktion σ oder durch die Koeffizienten γ_n definierte Exemplarengesamtheit der ungestörten Systeme auffassen. Die Nebenbedingung $\sum_n \gamma_n \gamma_n^* = 1$ ist dabei (wenn die Funktionen σ_n^0 als orthogonal und normiert vorausgesetzt werden) äquivalent mit der „Konvergenzbedingung“ $\int \sigma \sigma^* dV = 1$. Die Eigenfunktionen des Operators H sind folglich diejenigen quadratisch integrierbaren Funktionen, die das Integral \bar{H} zum Minimum machen und seine Eigenwerte sind die Minimalwerte von \bar{H} .

Dieses Ergebnis erlaubt es in manchen Fällen, die angenäherte Bestimmung der Eigenfunktionen — und besonders der Eigenwerte — eines gegebenen Operators H weitgehend zu vereinfachen. Wenn es sich z. B. um eine kleine Störung eines bestimmten Zustandes σ_n^0 mit der Energie W_n^0 handelt, so kann man die exakte Funktion σ_n in der Form $\sigma_n^0(a, b, c, \dots)$ suchen, wo a, b, c, \dots gewisse Parameter bedeuten, die in σ_n^0 mit gegebenen Zahlenwerten a_0, b_0, c_0 auftreten (z. B. die Kernladungszahlen, Kernabstände usw., s. Kap. IV § 7). Diejenigen

Zahlenwerte dieser Parameter, die die beste Übereinstimmung der angenäherten Lösung $\sigma_n^0(a, b, \dots)$ mit der exakten σ_n liefern, können dabei aus den Gleichungen

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial a} = 0, \quad \frac{\partial \bar{H}}{\partial b} = 0, \dots \quad \text{mit} \quad \bar{H} = \int \sigma^*(a, b, \dots) H \sigma(a, b, \dots) dV$$

bestimmt werden; in den vorhergehenden Ausdruck eingesetzt, geben sie den korrigierten Wert von $W_n = W_n^0 + W_n'$.

Das geschilderte Verfahren zur angenäherten Lösung einer Differentialgleichung $(H - W)\sigma = 0$, das dem Minimalprinzip $\delta \bar{H} = 0$ äquivalent ist, ist in die mathematische Physik zuerst von W. RITZ eingeführt worden. — Das Integral $\bar{H} = \int \sigma^* H \sigma dV$ kann wegen des selbstadjungierten Charakters des Operators $H = \sum \frac{1}{2m_\alpha} \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial Q_\alpha} - G_\alpha \right)^2 + U$ auch in der Form

$$\bar{H} = \int \left[\sum \frac{1}{2m_\alpha} \left| \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \sigma}{\partial Q_\alpha} - G_\alpha \sigma \right|^2 + U |\sigma|^2 \right] dV$$

dargestellt werden. Dieser Ausdruck ergibt sich aus dem Vorhergehenden durch partielle Integration mit Rücksicht auf (14a) § 3.

§ 9. Schwache Störung; Entartung und innere Resonanz.

Im vorigen Paragraphen haben wir die Kleinheit der Störungskräfte, d. h. die Kleinheit der sie darstellenden Größen T'_{nn} und T'_{nm} im Vergleich mit den „ungestörten“ Elementen der Energiematrix $T_{nn}^0 = W_n^0$ unberücksichtigt gelassen. Wenn diese Voraussetzung nicht erfüllt ist, können die allgemeinen Gleichungen (51a) — wegen ihrer unendlichen Anzahl — sowie die Säkulargleichung (51b) praktisch nicht gelöst werden. Ist sie aber tatsächlich erfüllt, kann man also die Elemente der Störungsmatrix T'_{nm} („Koppelungskräfte“) als kleine Größen („erster Ordnung“) behandeln, so lassen sich die obigen Gleichungen durch schrittweise Näherungen beliebig genau lösen.

Als Ausgangspunkt kann dabei die „nullte Näherung“ dienen, die dem Verschwinden der Störungskräfte entspricht. Die Gleichungen (51a) reduzieren sich dabei auf

$$T_{nn}^0 \gamma_n = W \gamma_n$$

oder genauer auf

$$T_{nn}^0 \gamma_{kn} = W_k \gamma_{kn}. \quad (56)$$

Hier ist $T_{nn}^0 = W_n^0$. Andererseits müssen die Wurzeln der Säkulargleichung (51b) bei $T' = 0$ mit den in irgendeiner Reihenfolge genommenen ungestörten Eigenwerten W_n^0 zusammenfallen. Wir können diese Wurzeln derart numerieren, daß man in nullter Näherung $W_k = W_k^0$ hat. Dann erhalten wir

$$W_n^0 \gamma_{kn} = W_k^0 \gamma_{kn},$$

d. h.

$$(W_n^0 - W_k^0) \gamma_{kn} = 0. \quad (56a)$$

Daraus folgt, daß bei $W_n^0 \neq W_k^0$ $\gamma_{kn} = 0$ ist. Diese Formeln kann man auf alle Koeffizienten γ mit verschiedenen Indizes erweitern und sie durch die Formeln $\gamma_{nn} = 1$ ergänzen. Diese Definition ist in Einklang mit den allgemeinen Orthogonalitäts- und Normalitätsbedingungen für die Koeffizienten γ , sowie mit den Gleichungen (53). In nullter Näherung muß man nämlich $\sigma_k = \sigma_k^0$ haben, was nur dann möglich ist, wenn

$$\gamma_{kn} \equiv \gamma_{kn}^0 = \begin{cases} 1 & \text{bei } k = n \\ 0 & \text{bei } k \neq n \end{cases}. \quad (56b)$$

Um nun die erste Näherung zu ermitteln, setzen wir

$$W_k = W_k^0 + W'_k, \quad \gamma_{kn} = \gamma_{kn}^0 + \gamma'_{kn}, \quad (57)$$

betrachten die Größen W'_k und γ'_{km} als kleine Größen derselben (ersten) Ordnung wie die T'_{nm} und vernachlässigen dementsprechend ihre Produkte miteinander (d. h. die Größen zweiter Ordnung). Die Gleichungen

$$\sum_m T'_{nm} \gamma_{km} = W_k \gamma_{kn}, \quad (57a)$$

die man aus (51a) durch Hinzufügung des Index k erhält, nehmen dabei die folgende angenäherte Gestalt an:

$$\sum_m T'_{nm} \gamma_{km}^0 + \sum_m T'_{nm} \gamma'_{km} + \sum_m T'_{nm} \gamma_{km}^0 = W_k^0 \gamma_{kn}^0 + W'_k \gamma_{kn}^0 + W_k^0 \gamma'_{kn}.$$

Die in dieser Gleichung auftretenden Glieder nullter Ordnung $\sum_m T'_{nm} \gamma_{km}^0$ und $W_k^0 \gamma_{kn}^0$ fallen wegen (56a) zusammen. Ferner ist

$$\sum_m T'_{nm} \gamma'_{km} = W_n^0 \gamma'_{kn} \quad \text{und} \quad \sum_m T'_{nm} \gamma_{km}^0 = T'_{nk} \gamma_{kk}^0 = T'_{nk}.$$

Es wird also

$$(W_n^0 - W_k^0) \gamma'_{kn} = W'_k \gamma_{kn}^0 - T'_{nk}. \quad (57b)$$

Daraus folgt bei $n = k$

$$W'_k = T'_{kk} \quad (58)$$

und bei $k \neq n$

$$\gamma'_{kn} = -\frac{T'_{nk}}{W_n^0 - W_k^0} = -\frac{T'_{nk}}{h \nu_{nk}^0}, \quad (58a)$$

falls $W_n^0 \neq W_k^0$ ist.

Für die gestörten Eigenfunktionen σ_k erhalten wir demgemäß die folgenden Ausdrücke

$$\sigma_k = \sigma_k^0 + \sigma'_k, \quad \sigma'_k = -\sum_n \frac{T'_{nk} \sigma_n^0}{h \nu_{nk}^0}. \quad (58b)$$

Die letzte Formel kann man auch unmittelbar aus der Gleichung $(H - W_k) \sigma_k = 0$ ableiten, wenn man die Glieder zweiter Ordnung

wegläßt. Sie vereinfacht sich dabei zu

$$H^0 \sigma_k^0 + H^0 \sigma'_k + H' \sigma_k^0 - W_k^0 \sigma_k^0 - W_k^0 \sigma'_k - W'_k \sigma_k^0 = 0$$

oder

$$(H^0 - W_k^0) \sigma'_k = - (H' - W'_k) \sigma_k^0.$$

Setzt man hier $\sigma'_k = \sum_n \gamma'_{kn} \sigma_n^0$ ein, so wird

$$H^0 \sigma'_k = \sum_n \gamma'_{kn} H^0 \sigma_n^0 = \sum_n \gamma'_{kn} W_n^0.$$

Daraus ergeben sich mit Rücksicht auf $H' \sigma_k^0 = \sum T'_{nk} \sigma_n^0$ die Formeln (58) und (58b)¹.

Es seien

$$F_{nm}^0 = \int \sigma_n^{0*} F \sigma_m^0 dV \quad \text{und} \quad F_{nm} = \int \sigma_n^* F \sigma_m dV$$

die Matricelemente irgendeiner physikalischen Größe F in bezug auf die ungestörten und die gestörten Eigenamplituden.

Die Differenz $F'_{nm} = F_{nm} - F_{nm}^0$ reduziert sich in erster Näherung auf

$$F'_{nm} = \int (\sigma_n^{0*} F \sigma'_m + \sigma_n^* F \sigma_m^0) dV$$

oder gemäß (55b)

$$F'_{nm} = - \sum_{k \neq m} \frac{T'_{km}}{W_k^0 - W_m^0} \int \sigma_n^{0*} F \sigma_k^0 dV - \sum_{k \neq n} \frac{T'_{kn}^*}{W_k^0 - W_n^0} \int \sigma_k^{0*} F \sigma_m^0 dV,$$

d. h.

$$F'_{nm} = \sum_{k \neq n, m} \left(\frac{F_{nk}^0 T'_{km}}{W_m^0 - W_k^0} + \frac{T'_{nk} F_{km}^0}{W_n^0 - W_k^0} \right) \quad (59)$$

Bei $m = n$ erhält man speziell

$$F'_{nn} = \sum_{k \neq n} \frac{F_{nk}^0 T'_{kn} + T'_{nk} F_{kn}^0}{W_n^0 - W_k^0} = 2 \Re \sum_{k \neq n} \frac{F_{nk}^0 T'_{kn}}{W_n^0 - W_k^0} \quad (59a)$$

Setzt man hier $F = \mathfrak{p}$ (elektrisches Moment) und $T' = -\mathfrak{p} \cdot \mathfrak{E}$ ein, so erhält man das vom konstanten elektrischen Feld \mathfrak{E} induzierte mittlere elektrische Moment

$$\mathfrak{p}_{nn} = 2 \sum_{k \neq n} \frac{\mathfrak{p}_{nk}^0 (\mathfrak{p}_{kn}^0 \cdot \mathfrak{E})}{h \nu_{nk}^0}, \quad (59b)$$

was mit der Formel (47) bei $\nu = 0$ übereinstimmt.

Von der gefundenen ersten Näherung ist es leicht, zu höheren Näherungen überzugehen. Setzt man nämlich in den Gleichungen (57a) $W_k = W_k^0 + W'_k + W''_k$, $\gamma_{kn} = \gamma_{kn}^0 + \gamma'_{kn} + \gamma''_{kn}$ und $T_{nm} = T_{nm}^0 + T'_{nm}$ ein und nimmt die Größen zweiter Ordnung zusammen, so wird:

$$\sum_m (T_{nm}^0 \gamma''_{km} + T'_{nm} \gamma'_{km}) = W_k^0 \gamma''_{kn} + W'_k \gamma'_{kn} + W''_k \gamma''_{kn}$$

¹ Die Formel (58) kann man noch einfacher erhalten. Auf Grund der Selbstadjungiertheit des Operators H^0 gilt $\int \sigma_k^{0*} H^0 \sigma' dV = \int \sigma' H^0 \sigma_k^{0*} dV = W_k^0 \int \sigma_k^{0*} \sigma' dV$. Daraus folgt $\int \sigma_k^{0*} (H^0 - W_k^0) \sigma' dV = - \int \sigma_k^{0*} (H' - W') \sigma_k^0 dV = 0$, d. h. $W'_k = T'_{kk}$.

oder wegen $T_{nm}^0 = 1_{nm} W_n^0$ und $\gamma_{km}^0 = 1_{km}$:

$$(W_n^0 - W_k^0) \gamma'_{kn} + \sum_m T'_{nm} \gamma'_{km} - W'_k \gamma'_{kn} = W''_k \gamma^0_{kn}. \quad (60)$$

Daraus folgt bei $n = k$ mit Rücksicht auf $W'_k = T'_{kk}$ und (55b):

$$W''_k = \sum_{m \neq k} \frac{T'_{km} T'_{mk}}{W_k^0 - W_m^0}, \quad (60a)$$

d. h. die Hälfte des Ausdruckes (59a) für $F^0 = T'$.

Bei $n \neq k$ ergibt sich aus (60) die zweite Näherung für die Koeffizienten γ_{kn} , die wir nicht näher zu betrachten brauchen.

Diese schrittweise Näherung kann beliebig weit fortgesetzt werden.

Wir wollen nun zur ersten Näherung zurückkehren und den (für die Anwendungen sehr wichtigen) Fall betrachten, wo das ungestörte Problem „entartet“ ist, d. h. wo verschiedene stationäre Zustände bei Fehlen der Störung dieselbe Energie W^0 besitzen.

In diesem Falle sind die oben angeführten Formeln (58) und (58a) im allgemeinen nicht gültig. Hat man nämlich $W_k^0 = W_n^0$ für $k \neq n$, so können die Gleichungen (58a) nur dann erfüllt werden, wenn $T'_{nk} = 0$ ist. Wenn es also r verschiedene stationäre Zustände des ungestörten Systems gibt, die durch voneinander unabhängige Eigenfunktionen $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \dots, \sigma_r^0$ charakterisiert werden und die zu demselben „ r -fachen“ Eigenwert $W_1^0 = W_2^0 = \dots = W_r^0$ gehören, so können die Formeln

$$W'_1 = T'_{11}, \quad W'_2 = T'_{22}, \quad \dots \quad W'_r = T'_{rr}$$

für die zusätzliche Energie nur dann gültig sein, wenn die $r(r-1)$ nichtdiagonalen Matrixelemente T'_{ik} , wo $i, k = 1, 2, \dots, r$ ist, *sämtlich verschwinden*.

Wie steht es nun, wenn diese Bedingung *nicht* erfüllt ist? Vom rein mathematischen Standpunkt läßt sich diese Frage folgendermaßen lösen:

Wir führen statt der ursprünglichen r Eigenfunktionen $\sigma_1^0 \dots \sigma_r^0$ r neue zu demselben Wert von W^0 gehörige Eigenfunktionen

$$\bar{\sigma}_\alpha^0 = \sum_{n=1}^r \gamma_{\alpha n}^0 \sigma_n^0 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, r) \quad (61)$$

ein (das Überstreichen hat hier und im folgenden mit seiner üblichen Mittelwertsbedeutung nichts zu tun). Die Koeffizienten $\gamma_{\alpha n}^0$ wählen wir derart, daß diese Funktionen, ebenso wie die ursprünglichen, normal und orthogonal zueinander werden und daß ferner die nichtdiagonalen Matrixelemente des Störungsoperators H' in bezug auf diese Funktionen

$$\bar{T}'_{\alpha\beta} = \int \bar{\sigma}_\alpha^{0*} H' \bar{\sigma}_\beta^0 dV \quad (\alpha \neq \beta; \alpha, \beta = 1, \dots, r) \quad (61a)$$

sämtlich verschwinden.

Diese Bedingungen und die Orthogonalitätsbedingungen der Funktionen $\bar{\sigma}^0$ liefern für die r^2 Koeffizienten $\gamma_{\alpha n}^0$ $r(r-1)$ Bestimmungsgleichungen. Fügt man noch die r Normierungsbedingungen hinzu, so erhält man ein vollständiges Gleichungssystem für die betrachteten Transformationskoeffizienten $\gamma_{\alpha n}^0$.

Aus den Orthogonalitäts- und Normalitätsbedingungen für die Funktionen σ^0 und $\bar{\sigma}^0$ folgt, daß diese Koeffizienten ein normales und orthogonales Schema bilden, d. h. den Beziehungen

$$\sum_{n=1}^r \gamma_{\alpha n} \gamma_{\beta n}^* = \begin{cases} 1 & \text{bei } \alpha = \beta \\ 0 & \text{bei } \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (\alpha, \beta = 1, 2, \dots, r)$$

und

$$\sum_{\alpha=1}^r \gamma_{\alpha n} \gamma_{\alpha m}^* = \begin{cases} 1 & \text{bei } n = m \\ 0 & \text{bei } n \neq m \end{cases}$$

genügen.

Andererseits hat man nach der Definition der Größen $\bar{T}'_{\alpha\beta}$ und T'_{nm} :

$$\bar{T}'_{\alpha\beta} = \sum_{n=1}^r \sum_{m=1}^r \gamma_{\alpha n}^{0*} \gamma_{\beta m}^0 \int \sigma_n^{0*} H' \sigma_m^0 dV = \sum_{n=1}^r \sum_{m=1}^r \gamma_{\alpha n}^{0*} \gamma_{\beta m}^0 T'_{nm}.$$

Multipliziert man diese Ausdrücke mit $\gamma_{\alpha l}^0$ und summiert nach α von 1 bis r , so erhält man:

$$\sum_{\alpha} \bar{T}'_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha l}^0 = \sum_{n=1}^r \sum_{m=1}^r T'_{nm} \gamma_{\beta m}^0 \sum_{\alpha=1}^r \gamma_{\alpha l}^0 \gamma_{\alpha n}^{0*} = \sum_{m=1}^r T'_{lm} \gamma_{\beta m}^0.$$

Setzt man nun

$$\bar{T}'_{\alpha\beta} = \begin{cases} W'_{\beta} & \text{bei } \beta = \alpha \\ 0 & \text{bei } \beta \neq \alpha, \end{cases} \quad (61 \text{ b})$$

so ergibt sich das folgende Gleichungssystem für die Koeffizienten $\gamma_{\beta m}^0$:

$$\sum_{m=1}^r T'_{lm} \gamma_{\beta m}^0 = W'_{\beta} \gamma_{\beta l}^0 \quad (\beta, l = 1, 2, \dots, r). \quad (62)$$

Diese r^2 Gleichungen reduzieren sich auf ein System von r linearen und homogenen Gleichungen

$$\sum_{m=1}^r T'_{lm} \gamma_m^0 = W'_l \gamma_l^0 \quad (l = 1, 2, \dots, r) \quad (62 \text{ a})$$

und auf die Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} T'_{11} - W', & T'_{12}, & \dots & T'_{1r} \\ T'_{21}, & T'_{22} - W', & \dots & T'_{2r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ T'_{r1}, & T'_{r2}, & T'_{r3}, & \dots & T'_{rr} - W' \end{vmatrix} = 0, \quad (62 \text{ b})$$

die ihre Kompatibilitätsbedingung darstellt und aus der die Werte

der durch die Störung bedingten Zusatzenergie unmittelbar, d. h. unabhängig von den Koeffizienten γ^0 , berechnet werden können.

Die Gleichungen (61a) sind analog den exakten Gleichungen (51a) und unterscheiden sich davon nur dadurch, daß die unendliche Gesamtenergiematrix (T_{nm}) durch die endliche Störungsenergiematrix (T'_{nm}) für die in Betracht kommende entartete Zustandsgruppe ersetzt ist.

Der Sinn dieser Analogie wird uns klarer werden, wenn wir die Gleichungen (62a) direkt aus (51a) ableiten mit Hilfe einer die Entartung von vornherein berücksichtigenden Form des früher angewandten Näherungsverfahrens.

Wir setzen nun wie früher $W_k = W_k^0 + W'_k$ und betrachten die Zusatzenergie W'_k als eine kleine Größe (erster Ordnung); die Koeffizienten γ_{km} werden wir dagegen bei $k, m = 1, 2, \dots, r$ unabhängig davon, ob $k = m$ oder $k \neq m$ ist, als *endliche* Größen behandeln. Alle anderen Koeffizienten, für die $m > r \geq k$ ist, werden wir, ebenso wie bei Fehlen der Entartung, als kleine Größen erster Ordnung ($= \gamma'_{km}, k < m$) betrachten.

Diese Voraussetzungen lassen sich durch die Untersuchung der angenäherten Gestalt rechtfertigen, die die exakten Gleichungen (56) bei $W_1^0 = W_2^0 = \dots = W_r^0 (= W^0)$ annehmen. Wir erhalten nämlich in diesem Fall wegen $T_{nn}^0 = W_n^0 = W_k^0$ bei $n, k \leq 1, 2, \dots, r$:

$$\sum_{m=1}^r T'_{nm} \gamma_{km} + \sum_{m>r} T_{nm} \gamma_{km} = W'_k \gamma_{kn}.$$

Die zweite Summe in dieser Gleichung stellt eine kleine Größe zweiter Ordnung dar (denn man hat bei $m > r$ und $k, n \leq r$ $T_{nm} = T'_{nm}$ und $\gamma_{km} = \gamma'_{km}$). Läßt man sie weg, so erhält man das Gleichungssystem (62).

Wenn die durch die Gleichung (62b) oder durch die damit äquivalenten Formeln (61b) bestimmten Werte der Zusatzenergie voneinander verschieden sind (was im allgemeinen nicht der Fall ist), so sagt man, daß das r -fache Energieniveau $W_1^0 = \dots = W_r^0$ des ungestörten Systems durch die Störung in r verschiedene (oder teilweise verschiedene) Energieniveaus „aufgespalten“ wird. — Die sich in erster Annäherung ergebenden Werte der Störungsenergie

$$W'_k = \bar{T}'_{kk} = \int \bar{\sigma}_k^{0*} H' \bar{\sigma}_k^0 dV$$

können als die *statistischen Mittelwerte der Störungsfunktion H' für die entsprechenden* (nicht gekoppelten) *ungestörten Zustände* definiert werden. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Ergebnis der korpuskularmechanischen Störungstheorie überein, wobei im letzten Fall die Zusatzenergie der gestörten Bewegung sich als *zeitlicher* Mittelwert der Störungsfunktion für die ungestörte Bewegung definieren läßt.

Bei allen Störungsproblemen der Wellenmechanik, bei denen man es mit Entartung zu tun hat, findet man die letztere nicht in einer

einzelnen Gruppe von stationären Zuständen, sondern stets in einer unendlichen Anzahl solcher Gruppen. Bei der Bestimmung der Störungsenergie kann man in erster Näherung jede dieser „entarteten Zustandsgruppen“ unabhängig von den anderen behandeln. Jede Gruppe muß dabei „vollständig“ oder „geschlossen“ sein, d. h. *alle* stationären Zustände, die zum betreffenden Wert der ungestörten Energie gehören, enthalten.

Diese Zusammenhänge lassen sich sehr anschaulich mit Hilfe unseres Pendelmodells verdeutlichen. Jeder entarteten Zustandsgruppe entspricht hier eine Gruppe von Pendeln, die bei Fehlen der Störung sich in *Resonanz* befinden.

Die Wirkung der Größen Φ'_{nn} besteht in einer geringen „*Verstimmung*“ der in Resonanz befindlichen Pendel (was auf eine kleine Änderung ihrer Länge zurückgeführt werden kann), während die Größen Φ'_{nm} ($m \neq n$) die störenden *Koppelungskräfte* charakterisieren. Solange die letzteren schwach sind und keine Resonanz vorhanden ist, entspricht der ungestörten Schwingung jedes Pendels eine solche gestörte Normalschwingung des ganzen Systems, bei welcher dieses Pendel die Hauptrolle spielt, während die anderen es nur schwach „begleiten“.

Gibt es dagegen mehrere Pendel, die dieselbe ungestörte Schwingungsfrequenz besitzen, so treten schon bei der *geringsten* Koppelung Resonanzwirkungen ein, die eine „Dominanz“ irgendeines Gliedes der betreffenden Gruppe ausschließen.

Im einfachsten Fall von nur zwei in Resonanz befindlichen gekoppelten Pendeln erhält man bekanntlich das folgende Bild: Wenn ursprünglich (im Augenblick $t = 0$) nur *eines* der beiden Pendel schwingt, so muß seine Schwingungsenergie allmählich auf das zweite Pendel übergehen. Wenn beide Pendel vollkommen gleich sind, wird dieser Prozeß so lange dauern, bis das erste Pendel zum Stillstand kommt und das zweite seine Rolle übernimmt. Ähnliche *Schwabungen*, d. h. verhältnismäßig langsame periodische Verstärkungen und Schwächungen der Schwingungen des einen Pendels auf Kosten des anderen müssen bei allen Beziehungen zwischen ihren Anfangsamplituden und Anfangsphasen stattfinden, mit Ausschluß von *zwei Fällen*: der „symmetrischen“ Schwingungen mit gleichen (reellen) Amplituden und Phasen und der „antisymmetrischen“ mit gleichen Amplituden und entgegengesetzten Phasen. In diesen Ausnahmefällen behalten die Schwingungen einen *stationären* Charakter, d. h. ihre Amplituden bleiben konstant. Die symmetrischen und antisymmetrischen Schwingungen haben dabei etwas verschiedene Frequenzen, die im allgemeinen beide von der gemeinsamen ungestörten Schwingungsfrequenz der Pendel abweichen.

Die nichtstationären Schwingungen lassen sich durch Superposition

von stationären Schwingungen der beiden Arten darstellen, wobei die Frequenz der resultierenden „Schwebungen“ offenbar gleich der Differenz der entsprechenden Schwingungsfrequenzen sein muß.

Diese Ergebnisse können leicht auch auf beliebig viele gekoppelte in Resonanz befindliche Pendel verallgemeinert werden. Wir wollen beispielsweise die Gruppe der r Pendel betrachten, die die entartete Zustandsgruppe $\sigma_1^0, \sigma_2^0, \dots, \sigma_r^0$ darstellen. In erster Näherung genügt es, nur ihre gegenseitige Koppelung zu berücksichtigen, d. h. die freien Schwingungen dieser r Pendel ganz unabhängig von den übrigen zu untersuchen. Wir erhalten dabei verschiedene „Normalschwingungen“ mit den Frequenzen, die durch die Säkulargleichung (62b) bestimmt werden, wobei in der k -ten Normalschwingung die Amplituden und Anfangsphasen (oder die konstanten Phasendifferenzen zwischen den verschiedenen Pendeln) durch die Lösungen der Gleichungen (62a), d. h. durch die Größen $\gamma_{kn}^0 = |\gamma_{kn}^0| e^{-i\delta_{kn}^0}$ gegeben sind.

Die allgemeinen Bewegungsgleichungen der betrachteten Pendel lauten bei Vernachlässigung ihrer Koppelung mit den nicht in Resonanz befindlichen Pendeln

$$-\frac{d^2 \xi_n}{dt^2} = \sum_{m=1}^r \Phi_{nm} \xi_m \quad (n = 1, 2, \dots, r).$$

Dementsprechend erhalten wir für die zu den Funktionen $\sigma_1^0, \dots, \sigma_r^0$ gehörigen Veränderlichen ζ_n die r Gleichungen

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{d\zeta_n}{dt} = \sum_{m=1}^r T_{nm} \zeta_m \quad (n = 1, 2, \dots, r). \quad (63)$$

Setzt man hier $T_{nn} = W^0 + T'_{nn}$, $T_{nm} = T'_{nm}$ ($n \neq m$) und

$$\zeta_n = \gamma_{kn}^0 e^{-\frac{2\pi i}{h}(W^0 + W'_k)t}$$

ein, so kommt man auf die früheren Gleichungen (62a) zurück.

Die allgemeine Lösung von (63) ist

$$\zeta_n = \sum_{k=1}^r \gamma_k^0 \gamma_{kn}^{0'} e^{-2\pi i(\nu^0 + \nu'_k)t},$$

wo γ_k^0 willkürliche Konstante bedeuten ($\nu^0 = \frac{W^0}{h}$, $\nu'_k = \frac{W'_k}{h}$). Daraus ergibt sich

$$c_n = \sum_{k=1}^r \gamma_k^0 \gamma_{kn}^0 e^{-2\pi i \nu'_k t} \quad (63a)$$

und folglich

$$|c_n|^2 = c_n c_n^* = \sum_{k=1}^r \sum_{l=1}^r \gamma_k^0 \gamma_l^{0*} \gamma_{kn}^0 \gamma_{ln}^{0*} e^{2\pi i(\nu'_l - \nu'_k)t}. \quad (63b)$$

Diese Formel bestimmt die oben erwähnten „Schwebungen“. Es gilt

ferner wegen der Orthogonalitäts- und Normalitätsbeziehungen für die Koeffizienten γ_{kn}^0

$$\sum_{k=1}^r |c_n|^2 = \sum_{k=1}^r |\gamma_k^0|^2 = \text{konst.}$$

Wir sehen also, daß für jede „Resonanzgruppe“ der ungestörten stationären Zustände *in erster Näherung* genau dieselben Formeln gelten wie für die unendliche Gesamtheit aller stationären Zustände des betrachteten mechanischen Systems.

Wir brauchen deshalb die am Ende des vorhergehenden Paragraphen angeführten Ergebnisse betreffs der spontanen strahlungslosen Übergänge von einem stationären Zustand zu einem anderen nicht zu wiederholen. Nur eins muß betont werden: daß die Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen derselben Resonanzgruppe *konservativ* — im Sinne des korpuskularmechanischen Satzes der Erhaltung der Energie — sind.

§ 10. Vergleich der inneren und der äußeren Störung bei einem zusammengesetzten System; Wechselwirkung gleicher Systeme und Austauschresonanz.

Jede äußere Störung, die auf das betrachtete mechanische System A einwirkt, rührt immer von irgendeinem anderen System B her, dessen Zustand als gegeben und von A unabhängig angesehen wird. In Wirklichkeit ist jede Wirkung von B auf A mit einer Rückwirkung von A auf B verknüpft. Wenn die beiden Systeme sehr entfernt voneinander sind und die von B ausgeübte Wirkung von seiner Ausstrahlung bedingt wird, kann man die Rückwirkung von A auf B vernachlässigen. In anderen Fällen, wo die Ausstrahlung keine Rolle spielt, muß man im Gegenteil diese Rückwirkung als genau gleich der Wirkung von B auf A behandeln. In solchen Fällen muß man statt der einseitigen äußeren Wirkung die *Wechselwirkung* der beiden Systeme aufeinander berücksichtigen.

Diese Wechselwirkung läßt sich durch ein „Störungsglied“ $H' = H^{AB}$ in der SCHRÖDINGERSchen Gleichung

$$\left(H^A + H^B + H^{AB} + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi = 0 \quad (64)$$

für das zusammengesetzte System AB charakterisieren.

Da der HAMILTONsche Operator $H = H^A + H^B + H^{AB}$ die Zeit nicht enthält, kann man hier $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} = -W = -(W_\alpha^A + W_\beta^B + W_{\alpha\beta}^{AB})$ setzen und statt der Eigenfunktion ψ ihre Amplitude σ betrachten; dabei wird

$$(H^A - W_\alpha^A + H^B - W_\beta^B + H^{AB} - W_{\alpha\beta}^{AB}) \sigma = 0. \quad (64a)$$

Hier bedeuten W_α^A und W_β^B die Energien von zwei gequantelten Zuständen (α bzw. β) der beiden einzeln genommenen Systeme, d. h. bei Vernachlässigung ihrer Wechselwirkung. Im letzteren Fall kann man die Lösung der Gleichung (64a) als Produkt der Funktionen σ_α^A und σ_β^B , die den Gleichungen $(H^A - W_\alpha^A) \sigma_\alpha^A = 0$ bzw. $(H^B - W_\beta^B) \sigma_\beta^B = 0$ genügen, darstellen. Faßt man also H^{AB} als einen Störungsoperator auf, so kann man bei der Lösung der Gleichung (64a) die nullte Näherung gemäß der Formel

$$\sigma_{\alpha\beta}^0 = \sigma_\alpha^A \sigma_\beta^B \quad (64b)$$

definieren.

Die durch die gegenseitige Störung bedingte Zusatzenergie drückt sich dabei in *erster Näherung*, falls man die eventuell vorhandene Entartung außer acht läßt, durch die Formel

$$W_{\alpha\beta}^{AB} = \iint \sigma_\alpha^{A*} \sigma_\beta^{B*} H^{AB} \sigma_\alpha^A \sigma_\beta^B dV_A dV_B \quad (65)$$

aus, wo dV_A und dV_B die Volumelemente der den beiden Systemen zugehörigen Koordinatenräume bedeuten.

Wenn H^{AB} keine Differentialoperatoren enthält, sondern bloß von den Koordinaten von A und B abhängt, d. h. also, wenn H^{AB} ihre gegenseitige potentielle Energie darstellt, kann man diese Zusatzenergie in der Gestalt

$$W_{\alpha\beta}^{AB} \equiv W_\alpha'^A = \int \sigma_\alpha^{A*} H'^A \sigma_\alpha^A dV_A, \quad \text{mit} \quad H'^A = \int \sigma_\beta^{B*} H^{AB} \sigma_\beta^B dV_B \quad (65a)$$

oder

$$W_{\alpha\beta}^{AB} \equiv W_\beta'^B = \int \sigma_\beta^{B*} H'^B \sigma_\beta^B dV_B, \quad \text{mit} \quad H'^B = \int \sigma_\alpha^{A*} H^{AB} \sigma_\alpha^A dV_A \quad (65b)$$

schreiben.

Der erste dieser Ausdrücke stimmt mit dem Ausdruck für die Zusatzenergie des Systems A überein, die einer *einseitigen*, durch die Störungsfunktion H'^A (Q^A) charakterisierten Wirkung von B auf A gemäß der Gleichung

$$(H^A + H'^A - W_\alpha'^A - W_\alpha^A) \sigma^A = 0$$

entsprechen würde. Ebenso stellt die Formel (65b) die Zusatzenergie des Systems B dar, die von einer äußeren, durch die Funktion H'^B (Q^B) charakterisierten Störung bedingt würde.

Wir sehen also, daß die Wechselwirkung zwischen A und B in erster Annäherung — sofern es sich wenigstens um die Energie handelt — äquivalent ist der einseitigen Wirkung des einen Systems auf das andere, wenn die Störungsfunktion als statistischer Mittelwert der korpuskularmechanischen gegenseitigen potentiellen Energie $H^{AB} = U(Q^A, Q^B)$ über das Exemplarenkontinuum des störenden Systems definiert wird.

Im einfachsten Fall, wo die beiden Systeme „wasserstoffähnlich“ sind, d. h. aus je einem Elektron bestehen (die betreffenden positiven Kerne

können bloß als Kraftzentra behandelt werden), ist ihre Wechselwirkung dieselbe, als ob die beiden Elektronen keine bewegte Punktladungen wären, sondern ruhende negative „Ladungswolken“ mit einer zum Ausdruck $|\sigma_\alpha^A|^2$ oder $|\sigma_\beta^B|^2$ proportionalen Dichte.

Dieses Ergebnis (das noch bei Berücksichtigung der Entartung wesentlich korrigiert werden muß — s. unten) läßt sich — in derselben Näherung — auf den Fall verallgemeinern, daß die Systeme A und B sich in zusammengesetzten Schwingungszuständen befinden. Hinsichtlich ihrer Wechselwirkung werden sie dabei zwei „pulsierenden“ Elektrizitätswolken äquivalent.

In diesem Fall, d. h. bei expliziter Einführung der Zeit in die Beschreibung des Verhaltens der einzelnen Systeme, wird aber eine Aufspaltung des von ihnen gebildeten Gesamtsystems in die beiden Bestandteile, d. h. eine Zerlegung der Funktion $\psi(Q^A, Q^B)$ in zwei Faktoren $\psi^A(Q^A)$ und $\psi^B(Q^B)$ im allgemeinen *unmöglich*.

Wir stellen uns z. B. vor, daß im Augenblick $t = 0$ das System AB sich in einem durch die (ungestörte) Eigenfunktion

$$\psi_k = \sigma_k e^{-2\pi i \nu_k t} \equiv \psi_\alpha^A \psi_\beta^B = \sigma_\alpha^A \sigma_\beta^B e^{-2\pi i (\nu_\alpha^A + \nu_\beta^B) t}$$

dargestellten Zustand befindet.

Für einen späteren Augenblick $t > 0$ erhalten wir daher nach der allgemeinen Störungstheorie des § 6 eine Zustandsverteilung von der Form

$$\psi = \psi_k + \sum_{n \neq k} c_n \psi_n, \tag{66}$$

wo die Funktionen

$$\psi_n = \psi_\alpha^A \psi_\lambda^B = \sigma_\alpha^A \sigma_\lambda^B e^{-i 2\pi (\nu_\alpha^A + \nu_\lambda^B) t}$$

die verschiedenen stationären Zustände des ungestörten Gesamtsystems bedeuten, die durch Kombination eines beliebigen Zustandes von A mit einem beliebigen Zustand von B entstehen (mit Ausschluß des ursprünglichen Zustandes α, β). Die Amplitudenkoeffizienten $c_n = c_{(\nu, \lambda)}$ sind dabei durch die Formeln

$$c_n = -\frac{1}{h} T'_{nk} \frac{e^{2\pi i \nu_{nk} t} - 1}{\nu_{nk}} \tag{66a}$$

gegeben, die man aus den Formeln (38a) § 7 im Spezialfall $\nu = 0$ (zeitlich konstante Störung) erhält. Es bedeutet hier

$$\nu_{nk} = \nu_{(\nu, \lambda)(\alpha, \beta)} = \frac{1}{h} [(W_\alpha^A + W_\lambda^B) - (W_\alpha^A + W_\beta^B)] \tag{67}$$

und

$$T'_{nk} \equiv T_{(\nu, \lambda)(\alpha, \beta)}^{AB} = \iint \sigma_\alpha^{A*} \sigma_\lambda^{B*} H^{AB} \sigma_\alpha^A \sigma_\beta^B dV_A dV_B. \tag{67a}$$

Daraus sieht man sofort, daß eine Darstellung der Funktion (66) in

der Form eines Produktes von zwei Funktionen von der Gestalt

$$\psi^A = \psi_\alpha^A + \sum_{\kappa \neq \alpha} c_\kappa^A \psi_\kappa^A \quad \text{und} \quad \psi^B = \psi_\beta^B + \sum_{\lambda \neq \beta} c_\lambda^B \psi_\lambda^B,$$

die den gestörten Zustand der beiden Teilsysteme charakterisieren, im allgemeinen, d. h. ohne einer ganz speziellen Einschränkung der Größen (66a), unmöglich ist.

Die durch die Formeln (66a) bestimmte Änderung der Amplitudenkoeffizienten $c_n = c_{(\kappa, \lambda)}$ läßt sich vom korpuskular-statistischen Standpunkt aus zurückführen auf Übergänge der Exemplare des Systems AB zwischen den verschiedenen Kombinationszuständen der durch ihre Wechselwirkung nicht gestörten Systeme A und B . Diese Übergänge sind — vom Standpunkt des Gesamtsystems aus — als *spontan* anzusehen, während sie vom Standpunkte der beiden Teilsysteme aus als *erzwungen* — durch die betreffenden Wechselwirkungskräfte — erscheinen. Sie haben im allgemeinen keinen systematischen Charakter. Die Koeffizienten $c_{(\kappa, \lambda)}$, die ursprünglich gleich Null waren, schwanken periodisch mit den „Schwebungsfrequenzen“ (67), wobei ihre Normen $|c_{(\kappa, \lambda)}|^2$ verhältnismäßig klein bleiben.

Ganz anders verhalten sich diejenigen Koeffizienten, für die diese Schwebungsfrequenz verschwindet. In diesem Fall erhalten wir nach (66a)

$$c_n = -\frac{2\pi i}{h} T'_{nk} t, \quad \text{d. h.} \quad c_{(\kappa, \lambda)} = -\frac{2\pi i}{h} T_{(\kappa, \lambda)(\alpha, \beta)}^{AB} t, \quad (68)$$

was einem einseitigen Übergang der Exemplare von AB aus dem ursprünglichen Zustand (α, β) in den Zustand (κ, λ) — oder in alle anderen Zustände für die Bedingung $\nu_{nk} = 0$ erfüllt ist — entspricht.

Diese Bedingung läßt sich in der Gestalt

$$W_\kappa^A + W_\lambda^B = W_\alpha^A + W_\beta^B \quad (68a)$$

schreiben und besagt, daß die Zustände (α, β) und (κ, λ) *entartet* sind oder sich miteinander in *Resonanz* befinden, im Sinne der Resonanz zwischen den sie darstellenden Pendeln in unserem Pendelmodell. Man kann aber diese „innere“ Resonanz zwischen zwei stationären Zuständen des Gesamtsystems AB als eine „äußere“ Resonanz zwischen den *Schwebungen* der beiden Teilsysteme auffassen, die den Übergängen $\alpha \rightleftharpoons \kappa$ von A und den Übergängen $\lambda \rightleftharpoons \beta$ von B entsprechen. Dabei spielt für jedes Teilsystem die Schwebungsfrequenz der anderen dieselbe Rolle wie die „äußere“ Schwingungsfrequenz in der Theorie der erzwungenen Schwingungen.

Die Formel (67) bleibt nur für nicht zu große Werte von t gültig. Wenn es nur *einen* mit (α, β) in Resonanz befindlichen Zustand (κ, λ) gibt, so hat man nach der allgemeinen Formel (63a) des vorhergehenden Paragraphen:

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= \gamma_I \gamma_{I1} e^{-2\pi i \nu'_1 t} + \gamma_{II} \gamma_{II1} e^{-2\pi i \nu'_{II} t} \\ c_2 &= \gamma_I \gamma_{I2} e^{-2\pi i \nu'_2 t} + \gamma_{II} \gamma_{II2} e^{-2\pi i \nu'_{II} t} \end{aligned} \right\}, \quad (69)$$

wo die arabischen Ziffern 1 und 2 sich auf die Zustände (α, β) und (ν, λ) , während die römischen Ziffern I und II sich auf die entsprechenden zusammengesetzten „Normalschwingungen“

$$\bar{\sigma}_I = \gamma_{I1} \sigma_1 + \gamma_{I2} \sigma_2, \quad \bar{\sigma}_{II} = \gamma_{II1} \sigma_1 + \gamma_{II2} \sigma_2$$

beziehen. Falls der Koeffizient c_2 ursprünglich (im Augenblick $t = 0$) gleich Null ist, kann man seine Abhängigkeit von der Zeit für genügend kleine Werte von t nach der Näherungsformel

$$c_2(t) = \left(\frac{d c_2(t)}{d t} \right)_{t=0} \cdot t = -2\pi i t (\gamma_I \gamma_{I2} \nu'_I + \gamma_{II} \gamma_{II2} \nu'_{II})$$

bestimmen. Wegen

$$c_2(0) = \gamma_I \gamma_{I2} + \gamma_{II} \gamma_{II2} = 0$$

wird weiter:

$$c_2(t) = -2\pi i \gamma_I \gamma_{I2} (\nu'_I - \nu'_{II}) t.$$

Man überzeugt sich leicht, daß diese Formel nicht nur ihrer Gestalt nach, sondern auch hinsichtlich des Zahlenwertes des Koeffizienten bei t (abgesehen von dem willkürlichen Proportionalitätsfaktor γ_I) mit der Formel (68) übereinstimmt. — Die exakte Gestalt der Funktion $c_2(t)$ ist

$$c_2(t) = \gamma_I \gamma_{I2} (e^{-2\pi i \nu'_I t} - e^{-2\pi i \nu'_{II} t}). \quad (69a)$$

Es gilt dementsprechend

$$|c_2|^2 = |\gamma_I \gamma_{I2}|^2 \cdot 2 [1 - \cos 2\pi (\nu'_I - \nu'_{II}) t]. \quad (69b)$$

Daraus sieht man, daß die „Schwebungsfrequenz“ von $|c_2|^2$ gleich der Frequenzdifferenz $(\nu^0 + \nu'_I) - (\nu^0 + \nu'_{II})$ der beiden Normalschwingungen ist.

Der einfachste und wichtigste Fall der inneren Resonanz bei einem zusammengesetzten System AB ist der, wo die beiden Bestandteile gleich sind. Dann gibt es zu jedem Zustand $k = (\alpha, \beta)$ einen zweiten Zustand $n = (\beta, \alpha)$, der sich von dem ersten nur durch die Bezeichnung unterscheidet und sich daraus durch bloße Vertauschung von A und B ergibt. Die Resonanz solcher Art (die zuerst von HEISENBERG eingeführt und untersucht worden ist) wird dementsprechend „Austauschresonanz“ genannt. Die Systeme $A = B$ können dabei zwei gleiche Atome, die ein binäres Molekül bilden, oder zwei Elektronen im Heliumatom usw. sein.

Die beiden Zustände (α, β) und (β, α) sind nur dann als verschieden anzusehen, wenn $\alpha \neq \beta$ ist. Sonst kann von einer Austauschresonanz keine Rede sein.

Bei der Darstellung des Systems AA ($= AB$) durch das Pendelmodell erhält man also einzelne Pendel vom Typus (α, α) und Paare vollkommen gleicher Pendel für die Zustandspaare (α, β) und (β, α) .

Wenn das System A nicht entartet ist oder wenn die „Koppelung“ der „Vertauschzustände“ miteinander viel stärker als die mit den anderen in Resonanz befindlichen Zuständen ist, können praktisch nur Übergänge von der Form $(\alpha, \beta) \rightleftharpoons (\beta, \alpha)$ — d. h. Austauschübergänge — in Betracht kommen.

Diese Übergänge lassen sich durch die gekoppelten Schwingungen der betreffenden Pendel 1 = (α, β) und 2 = (β, α) charakterisieren. Wie schon oben erwähnt, erhält man bei vollkommener Gleichheit der Pendel zwei stationäre Schwingungstypen: der symmetrische (I) und der antisymmetrische (II). Das läßt sich leicht auf Grund der allgemeinen Schwingungsgleichungen

$$-\frac{d^2 \xi_1}{dt^2} = \Phi_{11} \xi_1 + \Phi_{12} \xi_2, \quad -\frac{d^2 \xi_2}{dt^2} = \Phi_{21} \xi_1 + \Phi_{22} \xi_2$$

mit Rücksicht auf die für die Identität der Pendel charakteristische Relation $\Phi_{11} = \Phi_{22}$ und die Symmetrierelation $\Phi_{12} = \Phi_{21}$ beweisen. Die entsprechenden Gleichungen für die Amplitudenkoeffizienten γ^0 lauten [vgl. (62) § 9].

$$\left. \begin{aligned} T'_{11} \gamma_1^0 + T'_{12} \gamma_2^0 &= W' \gamma_1^0 \\ T'_{21} \gamma_1^0 + T'_{22} \gamma_2^0 &= W' \gamma_2^0 \end{aligned} \right\} \quad (70)$$

mit den Zusatzbedingungen:

$$T'_{11} = T'_{22}, \quad T'_{12} = T'_{21}. \quad (70a)$$

Die Matrixelemente T'_{12} und T'_{21} müssen im allgemeinen komplex-konjugierte Werte haben. Im betrachteten Fall aber sind sie wegen der Äquivalenz der Zustände 1 und 2 und infolge der *Symmetrie der Störungsfunktion* H^{AB} in bezug auf die Koordinaten von A und B ($= A$) gemäß ihrer Definition

$$\begin{aligned} T'_{12} = T'_{(\alpha\beta)(\beta\alpha)} &= \iint \sigma_\beta^{A*} \sigma_\alpha^{B*} H^{AB} \sigma_\alpha^A \sigma_\beta^B dV_A dV_B \\ T'_{21} = T'_{(\beta\alpha)(\alpha\beta)} &= \iint \sigma_\alpha^{A*} \sigma_\beta^{B*} H^{AB} \sigma_\beta^A \sigma_\alpha^B dV_A dV_B \end{aligned}$$

einander gleich und reell.

Die Säkulargleichung von (70) vereinfacht sich dabei zu

$$(T'_{11} - W')^2 - T'_{12}^2 = 0, \quad \text{d. h.: } W' = T'_{11} \pm T'_{12}.$$

Es wird also mit Rücksicht auf die Normalitätsbedingung:

$$\gamma_2^0 = \pm \gamma_1^0 = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

und folglich

$$\left. \begin{aligned} \bar{\sigma}_I^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1^0 + \sigma_2^0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_\alpha^A \sigma_\beta^B + \sigma_\beta^A \sigma_\alpha^B) \\ \bar{\sigma}_{II}^0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_1^0 - \sigma_2^0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_\alpha^A \sigma_\beta^B - \sigma_\beta^A \sigma_\alpha^B) \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

mit

$$W'_I = T'_{11} + T'_{12} \quad \text{und} \quad W'_{II} = T'_{11} - T'_{12}. \quad (71a)$$

Die Größe

$$\Delta\nu = \frac{2T'_{12}}{h} \quad (71b)$$

stellt die durch die Störung bedingte „Aufspaltung“ der Frequenzen (71b) des betrachteten Zustandes dar und zugleich die „Schwingungsfrequenz“, d. h. — vom korpuskularen Standpunkt aus — die Anzahl der Vertauschungen zwischen A und B ($= A$) in der Zeiteinheit.

Wenn eine der Zusatzenergien (71a) negativ ist, so können sich A und B unter gewissen Bedingungen spontan — unter Energieabstrahlung — zu einer mehr oder minder festen Verbindung vereinigen, z. B. zu einem Molekül AA , falls A irgend ein Atom bedeutet. Der Absolutwert der entsprechenden (negativen) Zusatzenergie stellt dann die *Dissoziationsenergie* des Moleküls dar. Wenn die beiden Energien W'_I und W'_{II} negativ sind, strebt das System AA zu demjenigen Zustand, für den die Zusatzenergie (algebraisch) kleiner ist.

§ 11. Resonanzübergänge im kontinuierlichen Zustandsgebiet; spontane Ionisation und Stoßvorgänge.

Wir haben bisher nur solche Zustände des Systems AB betrachtet, die sich durch Kombination von zwei diskreten Zuständen von A und B ergeben. Bei manchen physikalischen Erscheinungen sind solche Kombinationszustände von besonderer Bedeutung, die wenigstens teilweise, d. h. für *eines* der Systeme A oder B , dem *kontinuierlichen Spektrum* entsprechen. Dazu gehören alle solche Erscheinungen, die mit der *Dissoziation* des Systems AB in die beiden Bestandteile oder mit deren Vereinigung verknüpft sind. Es können dabei A und B zwei Atome bedeuten, oder ein Elektron und ein positives Ion usw. Im einfachsten Fall, wo A und B zwei Elementarteilchen, z. B. ein Elektron und ein Proton sind ($AB =$ Wasserstoffatom), erscheint das kontinuierliche Spektrum als Fortsetzung des zum Grenzwert $W = 0$ konvergierenden diskreten Spektrums. Eine Resonanz zwischen einem quantisierten und nichtquantisierbaren Zustand ist also in diesem Fall ausgeschlossen.

Diese Möglichkeit ist aber stets vorhanden, wenn AB ein komplizierteres System, z. B. ein Heliumatom, darstellt. Ein Teilchen — der Heliumkern — kann dabei als bloßes Kraftzentrum behandelt werden, so daß das System auch in diesem Fall eigentlich aus *zwei sich in einem gegebenen äußeren Kraftfeld befindlichen* elementaren Teilchen besteht. Nun ist es klar, daß ein Heliumatom sich in einem *angeregten* und einem *teilweise ionisierten* Zustand mit derselben *negativen* Energie W befinden kann. Nach der BOHRschen Theorie bewegen sich

die beiden Elektronen im ersten Fall auf elliptischen Bahnen, die von den Normalbahnen mehr oder minder entfernt sind; im zweiten Fall läuft eines der Elektronen auf einer dem Kern näherliegenden Ellipsenbahn, während sich das andere auf einer Hyperbelbahn bewegt.

Wellenmechanisch entsprechen den Ellipsen- und Hyperbelbahnen eines Elektrons A Wellen vom diskreten und kontinuierlichen Typus σ_α^A bzw. σ_W^A . Der angeregte und ionisierte Zustand des Heliumatoms — wenn man es immer als Ganzes auffaßt, unabhängig davon, ob die Elektronen mit dem Kern im üblichen Sinne gebunden sind oder nicht — läßt sich demnach in nullter Näherung durch „diskrete“ Funktionen $\sigma_k^0 = \sigma_\alpha^A \sigma_\beta^B$ bzw. durch „gemischte“ Funktionen $\sigma_n^0 = \sigma_\alpha^A \sigma_W^B$ oder $\sigma_m^0 = \sigma_W^A \sigma_\beta^B$ darstellen. Wenn dabei die Beziehung

$$W_\alpha^A + W_\beta^B = W_x^A + W'' \quad (\text{oder} = W' + W_\lambda^B) \quad (72)$$

erfüllt ist — was, wie wir soeben gesehen haben, allgemein möglich ist —, so sind die beiden Zustände des Heliumatoms in *Resonanz*. Diese Resonanz hat nichts zu tun mit der Austauschresonanz, die aus der Identität der beiden Elektronen folgt und die wir jetzt außer acht lassen werden. Sie läßt sich an unserem Pendelmodell deuten als Resonanz zwischen einem bestimmten Pendel $k = (\alpha, \beta)$ und einem Linien-element der „Pendelgewebe“ $n = (\varkappa, W'')$ (oder $m = (W', \lambda)$), das als Untergrund für den Konvergenzteil der diskreten Pendelreihe dient (vgl. Abb. 8). Diese „Pendelgewebe“ müssen in unendlicher Anzahl vorkommen.

Die Wechselwirkung zwischen A und B drückt sich modellmäßig durch Koppelungskräfte aus, die sich besonders bei Resonanz äußern. Die Resonanz der hier betrachteten Art unterscheidet sich von der früher untersuchten Resonanz zwischen zwei diskreten Pendeln durch ihre *Unschärfe*: auf die Schwingungen des Pendels k reagiert nicht nur das in scharfer Resonanz befindliche Gewebeelement, sondern auch alle Nachbarelemente.

Wir stellen uns vor, daß ursprünglich (im Augenblick $t = 0$) *allein* das betrachtete Pendel (mit der Amplitude $c_k^0 = 1$) schwingt und daß diese Schwingungen allmählich einen sehr schmalen Resonanzstreifen auf dem betreffenden, damit gekoppelten Gewebe erregen. Korpuskularstatistisch bedeutet dies, daß die Exemplare des Systems AB aus dem gequantelten Zustand (α, β) , wo sie sich ursprünglich alle befanden, infolge der Wechselwirkung zwischen A und B in die „halb-quantisierbaren“ Zustände, die in der Nähe des Zustandes (\varkappa, W'') mit derselben Energie liegen, spontan übergehen. Die auf die Zeiteinheit bezogene Wahrscheinlichkeit eines solchen nicht scharf definierten spontanen Übergangs I drückt sich in genau derselben Weise aus wie die im § 6 bestimmte Wahrscheinlichkeit der *erzwungenen* Resonanzübergänge dieser Art. Und zwar hat man gemäß der dritten For-

mel (38a) § 6 (wo ν gleich Null zu setzen ist):

$$c_{(x, W^B)} = T_{(x, W^B), (\alpha, \beta)}^{A, B} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h} [(W_{\alpha}^A + W^B) - (W_{\alpha}^A + W_{\beta}^B)] t} - 1}{(W_{\alpha}^A + W^B) - (W_{\alpha}^A + W_{\beta}^B)},$$

und ferner nach (39a)

$$\int |c_{(x, W^B)}|^2 dW^B = \Gamma \cdot t$$

mit

$$\Gamma = \frac{4\pi^2}{h} |T_{(x, W''), (\alpha, \beta)}|^2, \tag{72a}$$

wo W'' durch die „Resonanzrelation“ (72) bestimmt wird. Dabei gilt

$$T_{(x, W''), (\alpha, \beta)} = \int \sigma_{\alpha}^{A*} \sigma_{W''}^{B*} H^{AB} \sigma_{\alpha}^A \sigma_{\beta}^B dV_A dV_B. \tag{72b}$$

Die spontane Ionisation eines Heliumatoms ist bisher experimentell noch nicht beobachtet worden. Es ist aber seit einigen Jahren, noch vor dem Entstehen der Wellenmechanik, AUGER gelungen, eine ganze analoge Erscheinung bei komplizierteren Atomen zu entdecken, die durch primäre Röntgenstrahlen von hoher Frequenz zur Emission der charakteristischen Röntgenstrahlung angeregt wurden. Bei der systematischen Untersuchung dieses Vorgangs in einer gasförmigen Substanz mittels der WILSONSchen Nebelmethode bemerkte AUGER neben den gewöhnlichen einzelnen Nebelspuren in manchen Fällen an demselben Punkt beginnende *Spurenpaare*, die auf eine *doppelte Ionisation* des betreffenden Atoms hinweisen. Eine dieser Ionisationen ist offenbar durch die unmittelbare Wirkung der Röntgenstrahlen (Absorption eines Lichtquanten) hervorgerufen. Es wurde dabei angenommen, daß diese fast immer in der Tiefe des Atoms stattfindende Ionisation die Emission eines Quanten der charakteristischen Röntgenstrahlung hervorrufen muß. Der entsprechende Mechanismus reduziert sich bekanntlich, vom korpuskulartheoretischen Standpunkt aus, auf den spontanen Übergang eines Elektrons aus irgendeiner äußeren Schale auf den freigewordenen Platz in der inneren Schale. Da das dabei ausgestrahlte Röntgenquant keine Spur hinterläßt, so kann nur die Spur des ausgeschleuderten primären Elektrons sichtbar bleiben.

Die von ihm gefundenen Doppelspuren versuchte AUGER als Hinweis auf einen „inneren Photoeffekt“ zu deuten, d. h. als Folge der Absorption des vom Atom emittierten Lichtquanten innerhalb einer äußeren Schale desselben Atoms. Diese Erscheinung läßt sich aber jetzt viel einfacher und natürlicher als eine spontane strahlungslose Ionisation des schon einmal ionisierten und gleichzeitig angeregten Atoms deuten.

Neben der spontanen Ionisation eines angeregten Atoms ist auch der umgekehrte Vorgang — der strahlungslosen Wiedervereinigung eines Ions und eines Elektrons — möglich. Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Wiedervereinigung drückt sich selbstverständlich durch

dieselbe Formel (72a) aus, unter der Voraussetzung, daß die ursprüngliche Energie des Elektrons (W^B) nicht scharf definiert ist.

Diese Wiedervereinigung läßt sich auch als Spezialfall eines *Zusammenstoßes* des Elektrons (B) mit dem Ion oder auch mit einem neutralen Atom (A) auffassen. Neben diesem ziemlich seltenen Stoßvorgang sind noch andere Vorgänge derselben Art bekannt, bei welchen das stoßende Elektron frei bleibt. Je nachdem seine kinetische Energie nach dem Zusammenstoße gleich, kleiner oder größer als vor dem Zusammenstoße ist, wird der Stoß als „elastisch“, „unelastisch erster Art“ oder „unelastisch zweiter Art“ bezeichnet. Ein unelastischer Zusammenstoß erster Art kann zur Anregung oder zur Ionisation des Atoms führen. Eine mehrfache Ionisation ist auch möglich, aber fast niemals beobachtet worden. Unelastische Stöße zweiter Art können selbstverständlich nur bei angeregten Atomen stattfinden. Sie sind deshalb ebenfalls verhältnismäßig selten.

Die Untersuchung von unelastischen Stößen erster Art hat bekanntlich den ersten direkten experimentellen Beweis für die Realität der von BOHR postulierten stationären Zustände geliefert. Die BOHRsche Theorie war aber nicht imstande, die Einzelheiten des Stoßvorgangs aufzuklären. Sie mußte diesen Vorgang als einen sprunghaften Übergang von derselben Art behandeln wie die Übergänge zwischen verschiedenen gequantelten Zuständen, der sich nur durch Angabe seiner Wahrscheinlichkeit charakterisieren läßt.

Wegen der Erhaltung der Energie bei Stoßvorgängen könnte man andererseits vom Standpunkte der BOHRschen Theorie versuchen, sie in derselben Weise zu behandeln, wie diejenigen konservativen Bewegungen, welche den stationären Zuständen entsprechen.

Bei der Lösung dieses Problems nach der klassischen Störungsmethode der Korpuskularmechanik, an die die BOHRsche Theorie bei der Beschreibung der stationären Zustände anknüpfte, mußte man sich aber auf den praktisch unwichtigen Fall einer schwachen Störung beschränken, wobei eine Erklärung der quantenhaften nicht elastischen Zusammenstöße von vornherein ausgeschlossen blieb.

In der Wellenmechanik können die Stoßvorgänge, insbesondere die elastischen Zusammenstöße, ebensogut als Übergangsprozesse, wie als „stationäre Zustände“ behandelt werden, je nachdem man sie mittels der Gleichung $(H^0 + H' + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}) \psi = 0$ nach der DIRACschen Methode der Variation der Konstanten oder mittels der „zeitlosen“ Gleichung $(H^0 + H' - W) \sigma = 0$ mit einer (nicht-quantisierbaren) Energie W beschreibt. Die zweite Methode ist auf diesen Fall von M. BORN angewandt worden. Die beiden Methoden sind selbstverständlich vollkommen äquivalent.

Bei der wellenmechanischen Behandlung des Stoßproblems sind

die Koordinaten der betrachteten Teilchen nicht als unbekannte Funktionen der Zeit, sondern als unabhängige Veränderliche anzusehen, die *alle möglichen* Werte annehmen können. Wenn man also jetzt vom Zustande „vor“ und „nach“ dem Stoß spricht, so hat dies mit der klassischen Vorstellung der sehr großen Entfernung zwischen A und B und der daraus folgenden praktisch verschwindenden Wechselwirkung gar nichts zu tun. Die Kleinheit der Wechselwirkung, die auch in der Wellenmechanik Vorbedingung für die Anwendung der Störungstheorie ist, kommt nur in dem Vergleich der zeitlosen Matrixelemente der Störungsfunktion T'_{kn} mit den ungestörten Energieniveaus $W_n^0 = T_{nn}^0$ zum Ausdruck. Deshalb gestattet die wellenmechanische Störungstheorie, auch solche Stoßvorgänge zu behandeln, die vom korpuskularen Standpunkt aus mit einer starken Wechselwirkung verbunden sind. Und zwar gibt im allgemeinen schon die erste Näherung Ergebnisse von befriedigender Genauigkeit.

Wir werden uns im folgenden auf die erste der oben geschilderten Methoden beschränken, d. h. die Stoßvorgänge als Übergangsprozesse auffassen. Die wellenmechanische Störungstheorie vereinfacht sich dabei auf die Bestimmung der *Wahrscheinlichkeiten* der verschiedenen möglichen Stoßvorgänge. Als praktisch allein vorkommend ergeben sich solche, die als spontane *Resonanzübergänge* des betrachteten Systems $A B$ aus seinem ursprünglichen Zustand nach irgendwelchen anderen Zuständen aufgefaßt werden können.

Die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmen die mittlere Anzahl der Zusammenstöße der betreffenden Art in der Zeiteinheit. Sie sind immer proportional dem Modulquadrat der Matrixelemente der Störungsenergie (d. h. der wechselseitigen potentiellen Energie des stoßenden Elektrons und der Atomelektronen) in bezug auf den Anfangs- und Endzustand — ebenso wie in dem oben betrachteten Fall der spontanen Ionisation.

Wir haben bisher die kontinuierlichen Wellenfunktionen, die den nichtquantisierbaren Zuständen entsprechen, bloß durch Angabe der Energie charakterisiert. Zur vollständigen Bestimmung dieser Funktionen sind aber im allgemeinen f stetig oder teilweise stetig veränderliche Konstanten nötig, wo f die Anzahl der Freiheitsgrade bedeutet (vgl. § 3). Das muß berücksichtigt werden, wenn man eine vollständige Theorie der Stoßvorgänge entwickeln will.

Die Funktionen σ^B , die das Verhalten der stoßenden Elektronen bestimmen, müssen insbesondere die Form

$$\sigma^B = \sum_{\beta} c_{\beta} \sigma_{\beta}^B + \iiint c(J_1, J_2, J_3) \sigma_{J_1 J_2 J_3}^B(x^B, y^B, z^B) dJ_1 dJ_2 dJ_3 \quad (73)$$

haben, wo J_1, J_2, J_3 drei stetig oder wenigstens teilweise stetig veränderliche Parameter bedeuten, die von der Beschaffenheit des äußeren Kraftfeldes abhängen. Wenn es sich z. B. um Zusammen-

stoße mit einem *neutralen* Atom handelt, so kann man die stoßenden Elektronen in nullter Annäherung als *freie* Kathodenstrahlen behandeln und die Parameter $J_1 J_2 J_3$ als die Komponenten des die Länge und Fortpflanzungsrichtung der entsprechenden Wellen bestimmenden „Wellenvektors“ \mathfrak{k} definieren. Es wird dabei, wenn man den Normierungsfaktor mit $\gamma_{\mathfrak{k}}$ bezeichnet:

$$\sigma_{\mathfrak{k}}^B = \gamma_{\mathfrak{k}} e^{2\pi i \mathfrak{k} \cdot \mathbf{r}^B} = \gamma_{\mathfrak{k}} e^{2\pi i (k_x \cdot x^B + k_y \cdot y^B + k_z \cdot z^B)}. \quad (73a)$$

Wenn das Atom geladen, d. h. ein Ion ist, ist diese Näherung unzulässig. Man muß dann als nullte Näherung diejenigen Funktionen $\sigma_{J_1 J_2 J_3}^B$ benutzen, die der Hyperbelbewegung der Elektronen im COULOMBSchen Felde des als Kraftzentrum aufgefaßten Ions entsprechen. Dabei wird die Wechselwirkung des stoßenden Elektrons mit den Atomelektronen schon in nullter Näherung in einer ganz summarischen Weise berücksichtigt¹. Dementsprechend muß man die Störungsfunktion H' definieren nicht als die vollständige potentielle Energie U von B in bezug auf das Elektronensystem von A , sondern als die Differenz $U - U_0$, wo U_0 (Q^B) denjenigen Wert von U bedeutet, der dem Zusammenfallen aller A -Elektronen mit dem positiven Kern (also den Bedingungen der nullten Näherung) entspricht.

Wir wollen uns im folgenden auf den Fall eines neutralen Atoms beschränken und Stoßionisationen ausschließen, also das Atom durch diskrete Eigenfunktionen σ_{α}^A und das stoßende Elektron durch die Funktionen (73a) beschreiben. Diese entsprechen einer geradlinig-gleichförmigen Bewegung mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v} = \frac{\hbar \mathfrak{k}}{m}$ und der (kinetischen) Energie

$$W^B \equiv L = \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \quad (73b)$$

Die Funktion (73) läßt sich als Produkt von drei Funktionen $\gamma_x e^{2\pi i k_x x}$, $\gamma_y e^{2\pi i k_y y}$, $\gamma_z e^{2\pi i k_z z}$ darstellen, die wir schon in § 3 hinsichtlich ihrer Normierung untersucht haben. Bei Benutzung der entsprechenden Wellenzahlkomponenten k_x als Parameter J erhielten wir für die Koeffizienten γ_x usw. den Zahlenwert 1. Wir können folglich in (73a)

$$\gamma_{\mathfrak{k}} = 1$$

setzen. Für eine beliebige Funktion von der Gestalt

$$\sigma^B(x, y, z) = \iiint c(k_x, k_y, k_z) \sigma_{\mathfrak{k}}^B dk_x dk_y dk_z \quad (74)$$

muß wegen der Normalität und Orthogonalität der Funktionen (73a)

¹ In diesem Fall sind zwei der Parameter J_1, J_2, J_3 als diskrete Quantenzahlen (Indizes) zu behandeln. Führt man nämlich Polarkoordinaten (r, θ, φ) ein, so wird $\sigma^B = F_W(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$, wo $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ eine Kugelfunktion l -ter Ordnung bedeutet ($l = 0, 1, 2; m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$); s. Kap. IV § 1.

die folgende Formel bestehen:

$$\left. \begin{aligned} \int |\sigma^B|^2 dV_B &\equiv \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma^B \sigma^{B*} dx dy dz \\ &= \iiint |c(k_x, k_y, k_z)|^2 dk_x dk_y dk_z. \end{aligned} \right\} \quad (74a)$$

Diese Formel drückt das bekannte „Vollständigkeitstheorem“ der Theorie der FOURIERSchen Integrale aus.

Den Zustand des Systems AB (oder genauer der Gesamtheit deren Exemplare) wollen wir als die Superposition von ungestörten stationären Zuständen vom Typus

$$\psi_{\alpha, \mathfrak{f}}^0 = \psi_{\alpha}^A \psi_{\mathfrak{f}}^B = \sigma_{\alpha}^A \sigma_{\mathfrak{f}}^B e^{-i \frac{2\pi}{h} (W^A + W^B) t},$$

d. h. in der Gestalt

$$\psi = \sum_{\alpha'} \iiint dk'_x dk'_y dk'_z c_{\alpha', \mathfrak{f}} \psi_{\alpha', \mathfrak{f}}^0 \quad (75)$$

darstellen. Zusammenstöße, bei welchen im Anfangs- oder im Endzustand das Atom ionisiert oder das Elektron B gebunden wäre, schließen wir also aus¹.

Bei der Voraussetzung, daß im Augenblick $t = 0$ diese Funktion sich praktisch auf $\psi_{\alpha, \mathfrak{f}}^0$ reduziert, erhalten wir für die Koeffizienten $c_{\alpha', \mathfrak{f}}$ in der üblichen Weise die Näherungsformel

$$c_{\alpha', \mathfrak{f}} = T_{(\alpha', \mathfrak{f})(\alpha, \mathfrak{f})}^{AB} \frac{e^{i \frac{2\pi}{h} [(W_{\alpha'} + L') - (W_{\alpha} + L)] t} - 1}{(W_{\alpha'} + L') - (W_{\alpha} + L)} \quad (75a)$$

($W_{\alpha} = W_{\alpha}^B$, $L = W_{\mathfrak{f}}^B$). In der unmittelbaren Nähe des ursprünglichen Zustandes, d. h. bei $\alpha' = \alpha$ und bei kleinen Werten der Differenz $|\mathfrak{f}' - \mathfrak{f}|$ gilt diese Formel selbstverständlich nicht.

Es kommen auch in dem hier betrachteten Fall nur (unscharfe) Resonanzübergänge in Betracht. Um die Gesamtzahl der Zusammenstöße zu ermitteln, die zu einem durch die Gleichung

$$L' = (W_{\alpha} + L) - W_{\alpha'} \quad (75b)$$

bestimmten Resonanzgebiet gehören, führen wir statt der Veränderlichen k'_x, k'_y, k'_z die Energie $L' = \frac{h^2}{2m} k'^2$ und die „Polarwinkel“ θ, φ ein, die die Richtung der abgelenkten Strahlen (\mathfrak{f}') in bezug auf die einfallenden (\mathfrak{f}) bestimmen. Man erhält dabei für das Volumelement des \mathfrak{f}' -Raumes $dk'_x dk'_y dk'_z$ den Ausdruck

$$k'^2 dk' \sin \theta d\theta d\varphi = \frac{(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} L'^{\frac{1}{2}} dL' d\Omega,$$

¹ Dies sind teilweise gerade diejenigen Wiedervereinigungs- oder Selbstionisationsvorgänge, die am Anfang dieses Paragraphen betrachtet worden sind.

wo $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ den die abgelenkten Strahlen enthaltenden räumlichen Winkel bedeutet.

Die Zahl der Zusammenstöße der betrachteten Art ist folglich gleich [vgl. (72a)]:

$$\int \int \int |c_{\alpha', \mathfrak{r}}|^2 dk'_x dk'_y dk'_z = \frac{4\pi^2}{h^4} (2m)^{\frac{3}{2}} L'^{\frac{1}{2}} \int |T_{(\alpha', \mathfrak{r}) (\alpha, \mathfrak{t})}^{AB}|^2 d\Omega \cdot t. \quad (76)$$

Ersetzt man hier $\frac{\sqrt{2mL'}}{h} = \frac{mv'}{h}$ durch k' , so erhält man für die Gesamtwahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit der Übergänge $\alpha \rightarrow \alpha'$ den Ausdruck

$$\Gamma_{\alpha\alpha'} = \frac{8\pi^2 m}{h^4} k' \int |T_{(\alpha', \mathfrak{r}) (\alpha, \mathfrak{t})}^{AB}|^2 d\Omega. \quad (76a)$$

Dabei gilt

$$T_{(\alpha', \mathfrak{r}) (\alpha, \mathfrak{t})}^{AB} = \int \int H' e^{i2\pi(\mathfrak{r}-\mathfrak{t}) \cdot \mathfrak{r}^B} \sigma_{\alpha}^A \sigma_{\alpha'}^{A*} dV_A dV_B. \quad (76b)$$

Der Ausdruck (76a) bestimmt den sogenannten *Wirkungsquerschnitt* des Atoms A für Zusammenstöße der betrachteten Art. Wir denken uns nämlich ein homogenes Kathodenstrahlenbündel mit der Konzentration (Anzahl Elektronen pro Volumeinheit) N und der Geschwindigkeit v . Die Anzahl dieser Elektronen, die in der Zeiteinheit auf eine zur Bewegungsrichtung senkrechte Fläche s aufprallen und infolgedessen abgelenkt werden, ist gleich Nvs .

Die Konzentration N drückt sich wellentheoretisch durch $|\sigma_{\mathfrak{f}}^B|^2$ aus. Sie ist also in unserem Fall gleich 1. Die Größe

$$s_{\alpha\alpha'} = \frac{\Gamma_{\alpha\alpha'}}{v} = \frac{m \Gamma_{\alpha\alpha'}}{hk} \quad (77)$$

läßt sich folglich als der Wirkungsquerschnitt eines Atoms für Zusammenstöße vom Typus $\alpha \rightarrow \alpha'$ definieren. Der vollständige Wirkungsquerschnitt s_{α} ist gleich der Summe $\sum_{\alpha'} s_{\alpha\alpha'}$ für alle solche Zusammenstöße, die nach der Resonanz- oder Energiebedingung (75b) möglich sind. Es werden dabei Stöße, die zur Ionisation des Atoms führen würden, außer acht gelassen.

Bei Fortpflanzung eines homogenen Kathodenstrahlenbündels in einem Körper, der n gleichartige Atome (in demselben Zustand α) pro Volumeinheit enthält, vermindert sich die Intensität des Bündels, d. h. die Anzahl der nicht gestreuten Elektronen, gemäß der Formel $dN = -Nns_{\alpha} dx$ ($x =$ Fortpflanzungsrichtung), oder

$$N = N_0 e^{-\mu_{\alpha} x} \quad (77a)$$

mit

$$\mu_{\alpha} = ns_{\alpha}. \quad (77b)$$

Dieser Koeffizient heißt der *Streuungskoeffizient* oder der *Dämpfungskoeffizient* der betrachteten Strahlen. Er läßt sich leicht experimentell bestimmen und kann zur Prüfung der oben entwickelten Theorie

dienen¹. Trotz befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung im großen und ganzen vermag aber diese Theorie gewisse wichtige Einzelheiten nicht erklären, insbesondere die von RAMSAUER entdeckte „anomale“ Verminderung des Wirkungsquerschnitts der Edelgasatome (und mancher anderen Substanzen) bei langsamen Kathodenstrahlen. Wie wir unten sehen werden, läßt sich diese Anomalie aus der *Austauschresonanz* zwischen dem stoßenden Elektron und den Atomelektronen, in Verbindung mit dem PAULISCHEN Äquivalenzverbot, erklären.

Bevor wir aber auf diese Frage eingehen, müssen wir die Austauschresonanz für die Atomelektronen (d. h. für kompliziertere Atome in gequantelten Zuständen) näher untersuchen.

§ 12. Austauschresonanz und nichtkombinierende Zustandsreihen komplizierter Atome.

Die stationären Zustände eines komplizierten, d. h. aus zwei oder mehreren Elektronen bestehenden Atoms lassen sich praktisch nur näherungsweise bestimmen. Als nullte Näherung können dabei diejenigen Eigenfunktionen dienen, die man erhält, wenn man die Wechselwirkung der Elektronen entweder ganz außer acht läßt oder nur grob unter Verzicht auf irgendwelche Resonanzeffekte und insbesondere auf die Austauschresonanz berücksichtigt. Es genügt z. B., falls man sich die Elektronen von vornherein auf bestimmte Schalen verteilt denkt, die „Abschirmungszahlen“ einzuführen, die die auf ein Elektron von den übrigen (besonders der zu den inneren Schalen gehörigen) Elektronen ausgeübte Abstoßung charakterisieren. Mit anderen Worten:

¹ M. BORN hat 1926 eine formal verschiedene „zeitlose“ Theorie der Stoßvorgänge entwickelt, die — wie schon oben erwähnt wurde — nicht auf der Gleichung $(H^0 + H' + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}) \psi = 0$, sondern auf der Gleichung $(H^0 + H' - W) \sigma = 0$ beruht. Die letztere läßt sich für nicht-quantisierbare oder halbquantisierbare Zustände in derselben Weise näherungsweise lösen wie für gequantelte Zustände, mit dem einzigen Unterschied, daß man dabei sich um den zusätzlichen Wert der Energie $W (= W^0 + W')$, wegen ihrer stetigen Veränderlichkeit, nicht zu kümmern braucht. — Setzt man also $\sigma = \sigma_{\alpha, \tau}^0 + \sigma'$, so erhält man für σ' in erster Näherung die Gleichung $(H^0 - W^0) \sigma' = -H' \sigma_{\alpha, \tau}^0$. Diese Gleichung wird bei BORN nach einer Methode integriert, die keinen Gebrauch von der üblichen Entwicklung der Funktion $H' \sigma_{\alpha, \tau}^0 = \sum_{\alpha'} \int \int \int T_{(\alpha', \tau) (\alpha, \tau)}^{A, B} \sigma_{\alpha', \tau}^0 dk'_x dk'_y dk'_z$ macht.

Dadurch werden die mit der Resonanz („Entartung“) verknüpften Schwierigkeiten vermieden. BORN begnügt sich mit der entsprechenden Entwicklung für die Funktion σ' , die in der Gestalt $\sum_{\alpha'} \int (\gamma'_{\alpha', \tau} \sigma_{\alpha', \tau}^0 dk'_x dk'_y dk'_z)$ gesucht wird.

Die Zahl der Zusammenstöße verschiedener Art wird mittels des Ausdrucks für den „gestörten“ Anteil der Elektronenstromdichte in unendlich entfernten Punkten bestimmt.

man kann das Verhalten jedes einzelnen Elektrons (A) durch eine „wasserstoffähnliche“ Eigenfunktion σ_n^A charakterisieren, die der Ellipsenbewegung dieses Elektrons um einen positiven Kern mit der effektiven Ladung $Z_n e = (Z - S_n) e$ bei Fehlen aller übrigen Elektronen, entspricht. Auf die Bestimmung der Abschirmungszahlen S_n , die die beste nullte Annäherung liefern können, soll hier nicht eingegangen werden (vgl. Kap. IV § 7). Wir denken uns diese Aufgabe schon irgendwie gelöst und wollen nun die von der Austauschresonanz herrührende Aufspaltung der stationären Zustände hinsichtlich ihrer Anzahl, Energie und Kombinationsmöglichkeiten (d. h. Übergangswahrscheinlichkeiten) untersuchen.

Die Gesamtzahl der Elektronen im Atom sei N . Es seien davon N_1 Elektronen in einem (wasserstoffähnlichen) Zustand n_1 mit der Eigenfunktion $\sigma_{n_1}(x, y, z)$ und der Energie W_{n_1} , N_2 in einem Zustand n_2 mit der Eigenfunktion $\sigma_{n_2}(x, y, z)$ und der Energie W_{n_2} usw. Der entsprechende Zustand des Atoms läßt sich in nullter Annäherung durch Funktionen von der Gestalt

$$\sigma = \left. \begin{aligned} &\sigma_{n_1}(1) \dots \sigma_{n_1}(N_1) \cdot \sigma_{n_2}(N_1 + 1) \dots \sigma_{n_2}(N_1 + N_2) \dots \\ &\dots \sigma_{n_i}(N - N_i + 1) \dots \sigma_{n_i}(N) \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

darstellen, wo zur Abkürzung $\sigma_n(m) = \sigma_n(x_m, y_m, z_m)$ gesetzt wird. Die resultierende Energie

$$W^0 = N_1 W_{n_1} + N_2 W_{n_2} + \dots + N_i W_{n_i} \quad (78a)$$

bleibt unverändert, wenn die Elektronen, die zu *verschiedenen* wasserstoffähnlichen Zuständen gehören, untereinander beliebig vertauscht werden, was zu einem *äquivalenten*, doch aber vom ursprünglichen verschiedenen Zustand des ganzen Systems führt [eine Vertauschung der Elektronen, die zu demselben Zustand gehören, ist gleichbedeutend mit der Vertauschung der Faktoren in der Funktion (78); sie kann folglich zu keinem neuen Zustand führen]. Man erhält also bei einer gegebenen Einteilung der Zahl N in einzelnen Summanden

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_i,$$

die die *Besetzungszahlen* der verschiedenen wasserstoffähnlichen Zustände bedeuten, eine Anzahl

$$P = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i!} \quad (78b)$$

von äquivalenten ungestörten Zuständen des Atoms, die zu demselben Eigenwert (78a) gehören und durch Funktionen von der Gestalt (78) dargestellt werden können. Diese P Eigenfunktionen, die aus (78) durch Vertauschung der Argumente („Elektronennummern“) von verschiedenartigen Faktoren entstehen, denken wir uns irgendwie nummeriert ($\alpha = 0, 1, 2, \dots, P - 1$) und bilden daraus, gemäß der allgemeinen

Störungstheorie der entarteten Zustände, P neue Eigenfunktionen

$$\bar{\sigma}_k = \sum_{\alpha=0}^{P-1} \gamma_{k\alpha} \sigma_{\alpha} \quad (k = 0, 1, 2, \dots, P-1), \quad (79)$$

die den üblichen Forderungen — Normalität, Orthogonalität und Verschwinden der nichtdiagonalen Matrixelemente der Störungsenergie $\bar{T}'_{kl} = \int \bar{\sigma}_k^* H' \bar{\sigma}_l dV$ ($k \neq l$) — genügen. Die Werte der durch die Störung — d. h. durch die Wechselwirkung der Elektronen — bedingten Zusatzenergie drücken sich bekanntlich durch die Formeln

$$W'_k = \bar{T}'_{kk}$$

aus. Die Transformationskoeffizienten $\gamma_{k\alpha}$ stellen die relativen komplexen Amplituden der den ungestörten Funktionen (78) entsprechenden Schwingungen in den verschiedenen harmonischen Normalschwingungen des gestörten Systems dar. Ihre Bestimmung aus den Gleichungen

$$\sum_{\beta=0}^{P-1} T'_{\alpha\beta} \gamma_{k\beta} = W'_k \gamma_{k\alpha} \quad (79a)$$

würde im allgemeinen Fall einer P -fachen Entartung — besonders bei hohen Werten von P — äußerst verwickelt sein. Im betrachteten Fall aber kann man wegen der Äquivalenz der ungestörten Zustände und wegen der Symmetrie der Störungsfunktion H' in bezug auf die Elektronen diese Koeffizienten sehr einfach a priori, d. h. unabhängig von den Gleichungen (79a) ermitteln.

Wir führen zunächst, nach HEISENBERG, eine willkürliche *Permutation der Elektronen* ein, ersetzen also das erste Elektron durch das ϕ_1 -te, das zweite durch das ϕ_2 -te, ... das N -te durch das ϕ_N -te. Diese Operation sei durch das Symbol

$$T \equiv \begin{pmatrix} 1, & 2, & 3, & \dots & N \\ \phi_1, & \phi_2, & \phi_3, & \dots & \phi_N \end{pmatrix}$$

bezeichnet.

Durch Anwendung dieser Operation auf die Argumente der Eigenfunktion (78) erhalten wir eine neue Eigenfunktion

$$T\sigma = \sigma_{n_1}(\phi_1) \dots \sigma_{n_1}(\phi_{N_1}) \cdot \sigma_{n_2}(\phi_{N_1+1}) \dots \sigma_{n_2}(\phi_{N_1+N_2}) \dots \\ \sigma_{n_i}(\phi_{N-N_i+1}) \dots \sigma_{n_i}(\phi_N),$$

die wir als von der ursprünglichen verschieden annehmen dürfen (sonst führen wir statt der Permutation T irgendeine andere ein).

Durch nochmalige Anwendung derselben Permutation erhalten wir eine Reihe von Eigenfunktionen $TT\sigma^0 = T^2\sigma^0$, $T^3\sigma^0$ usw., bis wir schließlich zu einer Funktion $T^r\sigma^0$ gelangen, die mit der ursprünglichen identisch ist.

Die r Eigenfunktionen

$$\sigma, T\sigma, T^2\sigma, \dots, T^{r-1}\sigma$$

bilden den zur Permutation T gehörigen *Zyklus*. Sie können eventuell die Gesamtheit aller P Eigenfunktionen erschöpfen (bei $r = P$); im allgemeinen aber bilden sie nur einen Teil davon, wobei ihre Anzahl r ein Teiler der Gesamtzahl P ist. Das läßt sich folgendermaßen erkennen: Wir wählen eine Eigenfunktion σ_α , die in der Reihe $T^k\sigma$ nicht enthalten ist, und bilden damit die analoge Reihe

$$\sigma_\alpha, T\sigma_\alpha, T^2\sigma_\alpha, \dots, T^{r-1}\sigma_\alpha,$$

die offenbar einen neuen Zyklus darstellt. Ist dabei die Gesamtheit aller P Eigenfunktionen erschöpft, so hat man $r = \frac{P}{2}$. Sonst kann man diesen Prozeß wiederholen, bis man alle Eigenfunktionen in solche r -gliedrige Zyklen zerlegt hat.

Wir wollen den einfachsten Fall betrachten, daß $r = P$ ist, d. h. die Gesamtheit aller P Eigenfunktionen einen einzigen Zyklus bildet, und denken uns die in (79) auftretenden Funktionen in der zyklischen Reihenfolge numeriert, setzten also

$$\sigma_\alpha = T^\alpha \sigma \quad (\alpha = 0, 1, \dots, P-1). \quad (79b)$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten $\gamma_{k\alpha}$ ersetzen wir nun das betrachtete Problem durch das äquivalente Problem der gekoppelten Eigenschwingungen von P in Resonanz befindlichen Pendeln. Diese Pendel müssen nicht nur gleich sein, sondern ihre Koppelung muß eine *zyklische Symmetrie* aufweisen, bei der das Verhältnis jedes Pendels zu den übrigen für alle Pendel gleich ist. Diese Bedingung läßt sich erfüllen, wenn man sich die Pendel an den Ecken eines (horizontalen) *regulären Polygons* aufgehängt denkt und sie miteinander derart verbindet, daß zwischen *gleich entfernten Pendeln dieselben Koppelungskräfte wirken*. Die Abhängigkeit der Koppelungskoeffizienten $\Phi_{\alpha, \beta}$ von den Eckpunktabständen $|\alpha - \beta| \leq \frac{P}{2}$ bleibt dabei beliebig.

Ein solches „zyklisches“ System symmetrisch gekoppelter Pendel muß offenbar — unabhängig von der speziellen (durch die Funktionen $\Phi_{\alpha\beta}(|\alpha - \beta|)$ bestimmten Koppelungsart) — *dieselben Typen von gestörten Eigenschwingungen besitzen*, und zwar solche Eigenschwingungstypen, bei denen

1. die reelle Amplitude aller Pendel dieselbe ist,
2. die Phasendifferenz zwischen den nächsten Pendeln dieselbe ist.

Die erste Forderung gibt mit Rücksicht auf die Normalitätsbedingung $|\gamma_{k\alpha}| = \frac{1}{\sqrt{P}}$. Da man beim Umgang des ganzen Pendelpolygons zur ursprünglichen Phase zurückkehren muß, so folgt aus der zweiten Forderung, daß die Phase des α -ten Pendels in bezug auf den „nullten“

($\alpha = 0$) θ_α nur Werte annehmen kann, die ganze Vielfache des entsprechenden Winkelabstandes $\frac{2\pi\alpha}{P}$ sind. Wir können also die gestörten Eigenschwingungen des k -ten Typus durch die „Anfangsphasen“

$$\theta_\alpha \equiv \theta_{k\alpha} = \frac{2\pi\alpha}{P} \cdot k \quad (k = 0, 1, 2, \dots, P-1)$$

ausdrücken.

Im „nullten“ oder *symmetrischen* Typus ($k = 0$) schwingen alle Pendel mit derselben Phase, im ersten ($k = 1$) ist jedes Pendel gegenüber dem vorhergehenden um $\frac{2\pi}{P}$ verspätet, im zweiten ($k = 2$) um $\frac{4\pi}{P}$ usw., schließlich im letzten um $(P-1)\frac{2\pi}{P}$. Wenn P eine gerade Zahl ist, so findet man bei $k = \frac{P}{2}$ einen *antisymmetrischen* Schwingungstypus, bei dem die benachbarten Pendel in entgegengesetzten Phasen schwingen.

Die normierten komplexen Amplituden unserer Pendel in den (gestörten) Eigenschwingungen vom k -ten Typus drücken sich also durch die folgenden einfachen Formeln aus:

$$\gamma_{k\alpha} = \frac{1}{\sqrt{P}} e^{-i\frac{2\pi k\alpha}{P}}, \quad (80)$$

Dies sind offenbar gleichzeitig die gesuchten Ausdrücke für die Transformationskoeffizienten in den Formeln (79).

Es ist leicht zu sehen, daß diese Ausdrücke der Orthogonalitätsbedingungen $\sum_{\alpha=0}^{P-1} \gamma_{k\alpha} \gamma_{l\alpha}^* = 0$ bei $k \neq l$ genügen. Setzt man zur Abkürzung $\frac{2\pi(l-k)}{P} = \mu$, so erhält man in der Tat:

$$\sum_{\alpha=0}^{P-1} \gamma_{k\alpha} \gamma_{l\alpha}^* = \frac{1}{P} \sum_{\alpha=0}^{P-1} e^{i\mu\alpha} = \frac{1}{P} \frac{e^{i\mu P} - 1}{e^{i\mu} - 1} = \frac{1}{P} \frac{e^{i2\pi(l-k)} - 1}{e^{i\mu} - 1} = 0.$$

Da die Koeffizienten $\gamma_{k\alpha}$ schon von vornherein, unabhängig von den Gleichungen (79a), bekannt sind, so kann man diese Gleichungen (oder genauer je eine Gleichung für jeden Wert von k) zur direkten Ermittlung der entsprechenden Werte der Zusatzenergie W'_k (ohne Auflösung der Säkulargleichung) benutzen.

Es ist dabei zu beachten, daß die Matrixelemente $T'_{\alpha\beta}$ sich im betrachteten Fall auf $\frac{P+1}{2}$ (bei ungeradem P) oder auf $\frac{P}{2} + 1$ (bei geradem P) verschiedene reelle Größen reduzieren, entsprechend der Anzahl der verschiedenen Abstände zwischen den P Eckpunkten des regulären Polygons unseres Pendelmodells. Bezeichnet man den Kopplungskoeffizient zwischen zwei sich im Winkelabstand $\frac{2\pi\alpha}{P}$ [oder

$\frac{2\pi}{P}(P-\alpha)]$ befindlichen Pendeln mit Φ_α (Φ_0 bedeutet also die „Selbstbindung“ aller Pendel), so erhält man für die Störungsmatrix der betrachteten entarteten Zustandsgruppe die folgende Darstellung:

$$(T'_{\alpha\beta}) = \begin{pmatrix} \Phi_0 & \Phi_1 & \Phi_2 & \dots & \Phi_2 & \Phi_1 \\ \Phi_1 & \Phi_0 & \Phi_1 & \dots & \Phi_3 & \Phi_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1 & \Phi_2 & \Phi_3 & \dots & \Phi_1 & \Phi_0 \end{pmatrix}. \quad (80 a)$$

Die Gleichungen (79a) für $\alpha = 0$ nehmen dabei die Gestalt:

$$W'_0 \gamma_{00} = \Phi_0 \gamma_{00} + \Phi_1 (\gamma_{01} + \gamma_{0, P-1}) + \Phi_2 (\gamma_{02} + \gamma_{0, P-2}) + \dots$$

$$W'_0 \gamma_{10} = \Phi_0 \gamma_{10} + \Phi_1 (\gamma_{11} + \gamma_{1, P-1}) + \Phi_2 (\gamma_{12} + \gamma_{1, P-2}) + \dots$$

usw. an; daraus folgt gemäß (80):

$$\left. \begin{aligned} W'_k &= \Phi_0 + 2 \sum_{\alpha=1}^{\frac{P-1}{2}} \Phi_\alpha \cos \frac{2\pi k \alpha}{P} \quad (P = \text{ungerade}) \\ W_k &= \Phi_0 + (-1)^k \Phi_{P/2} + 2 \sum_{\alpha=1}^{\frac{P-2}{2}} \Phi_\alpha \cos \frac{2\pi k \alpha}{P} \quad (P = \text{gerade}) \end{aligned} \right\}. \quad (80b)$$

Auf Grund von (80) und (80a) überzeugt man sich leicht, daß die Ausdrücke (80b) den diagonalen Elementen der Matrix $\bar{T}'_{kl} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \gamma_{k\alpha}^* \gamma_{l\beta} T'_{\alpha\beta}$ gleich sind und daß die nicht diagonalen Elemente dieser Matrix verschwinden. Wir wollen aber den allgemeinen Satz beweisen, daß die Matrixelemente einer *beliebigen symmetrischen Funktion* der Koordinatentripel $x_1, y_1, z_1, \dots, x_N, y_N, z_N$ in bezug auf zwei verschiedene Funktionen $\sigma_k(n_1, \dots, n_i)$ und $\sigma_l(n'_1, n'_2, \dots, n'_i) = \sigma'_l$ bei $k \neq l$ stets verschwinden. Es bedeuten hier n'_1, n'_2, \dots, n'_i die Indexzahlen der verschiedenen wasserstoffähnlichen Zustände, die von den einzelnen Elektronen besetzt werden (d. h. die Indexzahlen ihrer „Bahnen“), bei *festgehaltenen Werten der Besetzungszahlen* N_1, N_2, \dots, N_i .

Wir bemerken zunächst, daß die Koeffizienten $\gamma_{k\alpha}$ nur von diesen Besetzungszahlen, nicht aber von den Indexzahlen n_1, n_2, \dots, n_i abhängen. Die Funktion σ'_l besitzt deshalb dieselben Symmetrieeigenschaften wie die Funktion σ_l . — Bei Anwendung der Permutation T auf die Elektronen (d. h. auf die Koordinatennummern) geht die Funktion

$$\bar{\sigma}_k = \sum_{\alpha=0}^{P-1} \gamma_{k\alpha} \sigma_\alpha = \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{\alpha=0}^{P-1} e^{i \frac{2\pi k \alpha}{P}} T^\alpha \sigma$$

in

$$\begin{aligned} T \bar{\sigma}_k &= \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{\alpha=0}^{P-1} e^{i \frac{2\pi k \alpha}{P}} T^{\alpha+1} \sigma \\ &= e^{-i \frac{2\pi k}{P}} \frac{1}{\sqrt{P}} \sum_{\alpha=0}^{P-1} e^{i \frac{2\pi k (\alpha+1)}{P}} T^{\alpha+1} \sigma = e^{-i \frac{2\pi k}{P}} \bar{\sigma}_k \end{aligned}$$

über. Dementsprechend gilt auch $T \bar{\sigma}'_l = e^{-i \frac{2\pi l}{P}} \bar{\sigma}'_l$ und folglich

$$T \int \bar{\sigma}_k^* f \bar{\sigma}'_l dV = e^{i \frac{2\pi}{P} (k-l)} \int \bar{\sigma}_k^* (Tf) \bar{\sigma}'_l dV.$$

Ist nun $f(1, 2, \dots, N)$ symmetrisch in bezug auf die Elektronennummern, so hat man $Tf = f$. Es muß ferner das Integral $\int \bar{\sigma}_k^* f \bar{\sigma}'_l dV$ seiner physikalischen Bedeutung nach von der Numerierung der Elektronen unabhängig sein und folglich bei irgendeiner Permutation der Elektronennummern unverändert bleiben. Es wird also

$$\left(1 - e^{i \frac{2\pi}{P} (k-l)}\right) \int \bar{\sigma}_k^* f \bar{\sigma}'_l dV = 0$$

oder, da $0 < |k - l| < P$ ist,

$$\int \bar{\sigma}_k^* f \bar{\sigma}'_l dV = 0 \quad (k \neq l). \quad (81)$$

Bei $\bar{\sigma}'_l = \bar{\sigma}_l$ ergibt sich aus dieser Formel die Orthogonalitätsbedingung der Funktionen $\bar{\sigma}_k$, wenn man $f = 1$ setzt, und mit $f = H'$ die Bedingung $\bar{T}'_{kl} = 0$.

Es folgt ferner aus (81) der von HEISENBERG entdeckte Satz, daß das System der stationären Zustände des „gestörten“ Atoms¹, das durch eine Funktion $\bar{\sigma}_k$ bei festgehaltenem Index k und bei beliebig veränderlichen Indexpzahlen n_1, n_2, \dots, n_i bestimmt wird („ k -Zustände“), mit dem System von stationären Zuständen, die irgendeiner anderen Funktion $\bar{\sigma}'_l$ entsprechen („ l -Zustände“) *nicht kombinieren kann*. Es wird dabei unter der Kombinationsmöglichkeit eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit des spontanen oder durch Einwirkung einer bezüglich aller Elektronen symmetrischen Störung bedingten Übergangs verstanden. Setzt man z. B. $f = e(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \dots + \mathbf{r}_N)$, so folgt aus (81) das Verschwinden der nichtdiagonalen Matrixelemente des elektrischen Moments des Atoms, die bekanntlich die Wahrscheinlichkeit der spontanen oder erzwungenen Lichtemission und -absorption bestimmen.

Diese Ergebnisse lassen sich leicht auf den Fall verallgemeinern, daß die verschiedenen stationären Zustände des ungestörten Elektronensystems sich auf mehrere „Zyklen“ verteilen lassen. Jeder Zyklus kann dabei durch ein Pendelpolygon dargestellt werden, das von anderen Pendelpolygonen in nullter Annäherung isoliert ist. Es bleiben aber Koppelungskräfte zwischen den zusammengesetzten Schwingungszuständen, die durch die ähnlichen Normalschwingungen der verschiedenen Zyklen dargestellt werden. Es läßt sich z. B. nachweisen, daß alle homologen Zustände vom Typus $\bar{\sigma}_k$ oder $\bar{\sigma}'_k$ usw. in Resonanz bleiben und miteinander kombinieren können.

¹ d. h. des Atoms mit Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen.

Wir wollen hier auf diese allgemeinen Eigenschaften nicht näher eingehen und beschränken uns auf die Untersuchung der einfachsten Spezialfälle ($N = 2$ und $N = 3$), die zur Ergänzung der bisherigen Ergebnisse dienen können.

Im ersten Fall ($N = 2$), der einem Heliumatom (oder einem heliumähnlichen Ion) entspricht, gibt es zwei „Klassen“ von Zuständen. Die erste Klasse ($N_1 = 2$) wird durch die „Äquivalenz“ der beiden Elektronen charakterisiert, d. h. durch symmetrische Eigenfunktionen von der Gestalt

$$\bar{\sigma} = \sigma_n(1) \sigma_n(2). \quad (82)$$

Die andere entspricht der Verteilung $2 = 1 + 1$ (beide Elektronen in verschiedenen „Bahnen“ n bzw. m) und zerfällt in zwei Typen, den *symmetrischen* mit den Eigenfunktionen

$$\bar{\sigma}_I = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_n(1) \sigma_m(2) + \sigma_n(2) \sigma_m(1)] \quad (82a)$$

und den *antisymmetrischen* mit den Eigenfunktionen

$$\bar{\sigma}_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sigma_m(1) \sigma_n(2) - \sigma_m(2) \sigma_n(1)] \quad (82b)$$

[vgl. (71) § 10].

Wenn das Heliumatom sich in einem angeregten Zustand vom Typus (82) oder (82a) befindet, kann es spontan unter Lichtemission in einem anderen symmetrischen Zustand mit kleinerer Energie und insbesondere in den *Normalzustand* übergehen, der durch das Minimum der Energie und die Äquivalenz beider Elektronen ausgezeichnet ist.

Von einem antisymmetrischen Zustand kann das Heliumatom spontan nur in einen auf der Energieskala tiefer liegenden, ebenfalls antisymmetrischen Zustand übergehen. Der tiefste antisymmetrische Zustand muß folglich eine gewisse *Stabilität* besitzen — man bezeichnet ihn dementsprechend als „*metastabil*“ — in dem Sinne, daß das Heliumatom aus diesem Zustand in den noch tiefer liegenden (symmetrischen) Normalzustand spontan — oder unter der Wirkung von einfallendem Licht — nicht übergehen kann. Ein solcher Übergang kann nur beim Zusammenstoß mit einem dritten Elektron — oder irgendeinem anderen Teilchen — eintreten. Dabei muß man das Ganze, d. h. das Heliumatom und das stoßende Elektron, als ein zusammengesetztes lithiumartiges System behandeln.

Beim Lithiumatom (oder einem lithiumähnlichen Ion) kann man von vornherein drei Zustandsklassen, entsprechend den drei Einteilungsmöglichkeiten der Zahl N : $N = 3$, $N = 2 + 1$, $N = 1 + 1 + 1$, erwarten.

Die erste Klasse besteht aus Zuständen von einem rein symmetrischen Typus

$$\sigma = \sigma_n(1) \sigma_n(2) \sigma_n(3). \quad (83)$$

Die zweite zerfällt in $P = \frac{3!}{2!1!} = 3$ Zustandstypen mit den Eigenfunktionen

$$\sigma_{\text{I}} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\sigma_n(1) \sigma_n(2) \sigma_m(3) + \sigma_n(3) \sigma_n(1) \sigma_m(2) + \sigma_n(2) \sigma_n(3) \sigma_m(1)] \quad (83a)$$

(symmetrischer Typus),

$$\sigma_{\text{II}} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\sigma_n(1) \sigma_n(2) \sigma_m(3) + e^{i \frac{2\pi}{3}} \sigma_n(3) \sigma_n(1) \sigma_m(2) + e^{i \frac{4\pi}{3}} \sigma_n(2) \sigma_n(3) \sigma_m(1)], \quad (83b)$$

$$\sigma_{\text{III}} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\sigma_n(1) \sigma_n(2) \sigma_m(3) + e^{i \frac{4\pi}{3}} \sigma_n(3) \sigma_n(1) \sigma_m(2) + e^{i \frac{8\pi}{3}} \sigma_n(2) \sigma_n(3) \sigma_m(1)] \quad (83c)$$

($e^{i \frac{4\pi}{3}} = e^{-i \frac{2\pi}{3}}$, $e^{i \frac{8\pi}{3}} = e^{i \frac{2\pi}{3}} = \frac{1}{2}(1 + i\sqrt{3})$). Bei Permutation der Elektronen gehen die zwei letzten asymmetrischen Funktionen in einander über unter Multiplikation mit einem Faktor $e^{i \frac{2\pi}{3} \beta}$, wo $\beta = 0, 1, 2$ bedeutet.

Die dritte Klasse könnte man in 6 Typen einteilen, wovon einer ($k = 0$) symmetrisch und einer ($k = 3$) antisymmetrisch in bezug auf alle Elektronen ist.

Es ist aber leicht zu sehen, daß hier die 6 Zustände, die man durch Permutation der Elektronennummern in einer (ungestörten) Funktion von der Gestalt

$$\sigma = \sigma_n(1) \sigma_m(2) \sigma_l(3)$$

erhält, zwei dreigliedrige Zyklen bilden. Die erzeugende Permutation ist hier die „zyklische“

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 3 & 1 & 2 \end{pmatrix}.$$

Sie gibt

$$T\sigma = \sigma_n(3) \sigma_m(1) \sigma_l(2), \quad T^2\sigma = \sigma_n(2) \sigma_m(3) \sigma_l(1), \quad T^3\sigma = \sigma,$$

und auf die in dieser Reihe nicht enthaltene Funktion

$$\sigma' = \sigma_n(2) \sigma_m(1) \sigma_l(3)$$

angewandt:

$$T\sigma' = \sigma_n(1) \sigma_m(3) \sigma_l(2), \quad T^2\sigma' = \sigma_n(3) \sigma_m(2) \sigma_l(1), \quad T^3\sigma' = \sigma'.$$

Die „gestörten“ Eigenfunktionen, $\bar{\sigma}'$ lassen sich daraus in derselben Weise wie im vorhergehenden Falle bilden.

Man erhält dabei für die „gestörten“ Eigenfunktionen $\bar{\sigma}_I, \bar{\sigma}_{II}, \bar{\sigma}_{III}$ und $\bar{\sigma}'_I, \bar{\sigma}'_{II}, \bar{\sigma}'_{III}$ dieselben Zusatzenergien W'_I, W'_{II}, W'_{III} , so daß diese sechs Zustände noch paarweise in Resonanz bleiben. Führt man nun ein neues Pendelmodell zur Darstellung dieser Zustände ein, so findet man, daß die in Resonanz befindlichen Pendelpaare miteinander gekoppelt sind (die entsprechenden Matrixelemente der Störungsfunktion $\int \bar{\sigma}_I^* H' \bar{\sigma}'_I dV$ usw. sind von Null verschieden), während zwischen den „verstimmt“en Pendeln z. B. $\bar{\sigma}_I$ und $\bar{\sigma}_{II}$ oder $\bar{\sigma}_I$ und $\bar{\sigma}'_{II}$ keine Koppelung besteht [dies ist ein Spezialfall des durch (81) ausgedrückten HEISENBERG'schen Satzes].

Auf diese noch in Resonanz befindlichen Pendelpaare angewandt, führt die Störungstheorie in der üblichen Weise zu Eigenschwingungen von symmetrischem und antisymmetrischem Typus. Wir erhalten also schließlich 6 Eigenfunktionen, die durch 6 vollkommen ungekoppelte Pendel dargestellt werden können (d. h. in bezug auf welche die nichtdiagonalen Elemente der Störungsfunktion sämtlich verschwinden)

$$\left. \begin{aligned} \bar{\sigma}_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\sigma}_I + \bar{\sigma}'_I), & \bar{\sigma}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\sigma}_I - \bar{\sigma}'_I); & \bar{\sigma}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\sigma}_{II} + \bar{\sigma}'_{II}), \\ \bar{\sigma}_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\sigma}_{II} - \bar{\sigma}'_{II}), & \bar{\sigma}_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\sigma}_{III} + \bar{\sigma}'_{III}), & \bar{\sigma}_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\bar{\sigma}_{III} - \bar{\sigma}'_{III}) \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

oder ausführlich geschrieben:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\sigma}_1 &= \frac{1}{\sqrt{6}}[(\sigma + \sigma') + T(\sigma + \sigma') + T^2(\sigma + \sigma')] \\ \bar{\sigma}_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}[(\sigma + \sigma') + e^{i\frac{2\pi}{3}}T(\sigma + \sigma') + e^{i\frac{4\pi}{3}}T^2(\sigma + \sigma')] \end{aligned} \right\} \quad (84a)$$

usw. Hätten wir es dagegen nur mit einem 6gliedrigen Zyklus zu tun, so würden wir Funktionen von einer ganz anderen Gestalt erhalten, mit Ausnahme der „symmetrischen“ Funktion $\bar{\sigma}_1$ und der antisymmetrischen $\bar{\sigma}_2$. Es sei bemerkt, daß die letztere in der Form einer Determinante

$$\bar{\sigma}_2 = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} \sigma_n(1), & \sigma_n(2), & \sigma_n(3) \\ \sigma_m(1), & \sigma_m(2), & \sigma_m(3) \\ \sigma_l(1), & \sigma_l(2), & \sigma_l(3) \end{vmatrix} \quad (84b)$$

dargestellt werden kann.

Im Gegensatz zum Helium gehört der Normalzustand des Lithiumatoms nicht zur ersten Klasse, die der Äquivalenz aller drei Elektronen entspricht, sondern zur zweiten (zwei äquivalente Elektronen). Das äußert sich empirisch darin, daß Lithium ein *einwertiges* Element mit einem lose gebundenen und zwei fest gebundenen Elektronen ist. Nun kann man leicht zeigen, daß das tiefste Energieniveau der Klasse $3=2+1$, d. h. die Energie des Normalzustandes des Lithiumatoms, viel höher ist

als das absolute Energieminimum, das dem tiefsten Niveau der ersten Klasse entspricht. Man könnte den Normalzustand von Lithium als einen „metastabilen Zustand“ betrachten, falls der tiefer liegende symmetrische Zustand nicht vollkommen ausgeschlossen wäre. Mit diesem Zustand müssen wir auch die höheren zur zweiten und dritten Klasse gehörigen Zustände, die in bezug auf alle drei Elektronen symmetrisch sind, als verboten ausschließen; denn diese Zustände sind untereinander kombinationsfähig. Aus einem höheren Zustand dieser Art könnte das Atom spontan (unter Emission von Strahlung) in verschiedene tiefer liegende und insbesondere in den tiefsten Zustand mit drei äquivalenten Elektronen übergehen.

§ 13. Beschränkung der Symmetrie der Mehrelektronensysteme; das Äquivalenzverbot von W. PAULI.

Geht man von Lithium zu komplizierteren Atomen über, so trifft man eine Reihe von weiteren Beschränkungen für die Anzahl der äquivalenten (d. h. durch dieselben wasserstoffähnlichen Funktionen σ_n charakterisierten oder sich „auf gleichartigen Bahnen bewegend“) Elektronen. Diese Beschränkungen sind zuerst von BOHR erkannt worden bei einem Versuch, den Aufbau der komplizierten Atome auf Grund der Vorstellung von gequantelten Elektronenbahnen zu deuten.

Ausgehend von chemischen und spektroskopischen Erfahrungstatsachen, hat BOHR gezeigt, daß die Elektronen — oder genauer die Elektronenbahnen — sich um den positiven Kern in bestimmten, durch den Wert der „Hauptquantenzahl“ n charakterisierten Schalen verteilen, wobei es in jeder Schale eine beschränkte Anzahl von Plätzen, nämlich $2 \cdot n^2$ gibt. Bei voller Besetzung besteht also die innerste K -Schale aus zwei einquantigen Bahnen, die folgende L -Schale aus 8 zweiquantigen Bahnen usw.

Die Hauptquantenzahl bestimmt bekanntlich nur die große Achse und in der Hauptsache (bei der ungestörten Keplerbewegung) die *Energie* der BOHRschen Ellipsenbahnen. Das *mechanische Moment* dieser Bahnen wird bekanntlich durch die azimutale Quantenzahl k nach der Formel $\frac{h}{2\pi} k$ bestimmt, wobei das Verhältnis $\frac{k}{n}$ gleich dem Achsenverhältnis der Ellipse ist. Bei gegebenem n kann k die Werte $1, 2, \dots, n$ annehmen. Dementsprechend kann eine Gruppe von n -quantigen Bahnen in n Untergruppen zerfallen. Dies ist aber nicht alles. Die gequantelten wasserstoffähnlichen Elektronenbahnen lassen sich im allgemeinen noch durch zwei Zahlen charakterisieren — die „magnetische“ Quantenzahl, die die Neigung der Bahnebene zu einer bestimmten Symmetrieachse (die gewöhnlich durch ein äußeres Magnetfeld gegeben wird) bestimmt, und die von SOMMERFELD eingeführte „innere“ Quantenzahl j , die

man ursprünglich als Maß des resultierenden mechanischen Momentes des betrachteten Elektrons und des „Atomrumpfes“ deutete (obwohl sie ihre Bedeutung auch beim Wasserstoffatom behielt, wo es gar keinen „Rumpf“ gibt). Die magnetische Quantenzahl kann alle ganzzahligen oder halbzahligen Werte zwischen $-j$ und $+j$ annehmen, während die innere Quantenzahl bei gegebenem k nur die zwei Werte $k - \frac{1}{2}$ und $k + \frac{1}{2}$ annimmt.

STONER, der die BOHRschen Gedanken über den Aufbau der komplizierten Atome weiter entwickelte, zeigte, daß jede k -Untergruppe der n -Gruppe ihrerseits aus einer Reihe noch kleinerer Untergruppen besteht, die den verschiedenen Werten von m entsprechen, wobei die Anzahl der Plätze in jeder von diesen m -Untergruppen gleich 2 ist, und zwar je einer für jeden der zwei möglichen Werte der inneren Quantenzahl j .

Diese Gesetzmäßigkeit hat ihre endgültige Formulierung im Sinne der BOHRschen Atomtheorie 1925 bei W. PAULI erhalten, der sie in der Gestalt des folgenden allgemeinen Prinzips ausgesprochen hat: *eine vollständig — d. h. durch die vier Quantenzahlen n, k, m, j — bestimmte Elektronenbahn kann in demselben Atom nur mit einem einzigen Elektron besetzt werden.* Wenn man die zwei Elektronen, deren Bahnen sich voneinander nur in bezug auf den Zahlenwert von j unterscheiden, als *äquivalent* betrachtet, so kann man das PAULISCHE Prinzip auch folgendermaßen formulieren: *in demselben Atom kann die Zahl der äquivalenten Elektronen nicht größer als zwei sein.*

Die physikalische Bedeutung dieser doppelten Besetzungsmöglichkeit ist erst aufgeklärt worden, als UHLENBECK und GOUDSMIT den Gedanken des „Kreiselektrons“ einführten und zeigten, daß die Achse des Elektrons, infolge des halbquantigen Wertes seines Drallmomentes, nur zwei entgegengesetzte Orientierungen (z. B. parallel und antiparallel zur Symmetrieachse des Atoms) annehmen kann.

Bei der Übersetzung in die „Wellensprache“ reduzierte sich das PAULISCHE Prinzip *zunächst* auf das Verbot aller solchen Zustandsklassen, für die die Besetzungszahlen N_1, N_2, \dots, N_i zwei übertreffen. Es sind also nur solche stationäre Zustände eines aus N Elektronen bestehenden Atoms als zulässig anzusehen, die den Einteilungen dieser Zahl in Summanden von der Gestalt

$$N = 2 + 2 + \dots + 1 + 1 + \dots$$

entsprechen. Von diesen Zuständen sind aber noch *alle solche auszuschließen, die mit den unmittelbar verbotenen Zuständen kombinieren können.* Das PAULISCHE Verbot erhält also in der Wellenmechanik eine viel schärfere Bedeutung als in der BOHRschen Atomtheorie. Es handelt sich hier nicht mehr um die Anzahl der äquivalenten, d. h. denselben wasserstoffähnlichen Zuständen (bei Fehlen der gegenseitigen Störung) zu-

gehörigen Elektronen, sondern um bestimmte *Symmetrieeigenschaften* der den stationären Zustand des wirklichen („gestörten“) Atoms charakterisierenden Eigenfunktionen $\bar{\sigma}$ in bezug auf die Koordinaten der verschiedenen Elektronen. Die Besetzungszahlen N_1, N_2, \dots haben also selbst keine grundlegende Bedeutung. Sie dienen nur zur Festlegung der nullten Näherung. Die exakte Eigenfunktion, die einem bestimmten stationären Zustand des Atoms entspricht, kann keine Spur von ihnen mehr enthalten. Dabei muß beachtet werden, daß die verschiedenen Elektronen in diesen Eigenfunktionen stets als gleichberechtigt auftreten. *Ihre Individualität* ist also vollkommen verloren gegangen, und es hat keinen Sinn mehr, von „bestimmten“ Elektronen zu reden.

Unter den angenäherten Eigenfunktionen eines aus N Elektronen bestehenden Atoms, die aus den wasserstoffähnlichen Funktionen der einzelnen Elektronen $\sigma_n(m)$ gebildet werden können, gibt es eine, die *nur* dann von Null verschieden ist, wenn alle diese Funktionen $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$ voneinander verschieden sind, d. h. wenn die Besetzungszahlen N_1, N_2, \dots sämtlich gleich 1 sind. Das ist die antisymmetrische Eigenfunktion

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \sigma_{n_1}(1) & \sigma_{n_1}(2) & \dots & \sigma_{n_1}(N) \\ \sigma_{n_2}(1) & \sigma_{n_2}(2) & \dots & \sigma_{n_2}(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sigma_{n_N}(1) & \sigma_{n_N}(2) & \dots & \sigma_{n_N}(N) \end{vmatrix},$$

die wir schon für die Spezialfälle $N = 2$ und $N = 3$ oben betrachtet haben. Bei Vertauschung von zwei beliebigen Elektronen wechselt diese Funktion ihr Vorzeichen (wodurch ihre Bezeichnung erklärt wird). Wegen der Symmetrie der Störungsfunktion muß auch diejenige exakte Eigenfunktion diese Eigenschaft behalten, die man aus der vorhergehenden durch ein beliebig weit fortgesetztes Näherungsverfahren erhält.

Von den verschiedenen möglichen Lösungen der SCHRÖDINGERSchen Gleichung $(H - W)\sigma = 0$ für ein System von N Elektronen hat DIRAC vorgeschlagen, nur die antisymmetrischen zu berücksichtigen als diejenigen, die dem PAULI-Verbot sicher genügen. Dieses DIRACSche „Antisymmetrieprinzip“ könnte man als die verschärfte wellenmechanische Formulierung des PAULI-Verbots nur in dem Fall ansehen, wo die von den zwei möglichen Orientierungen des Elektrons bedingte Dualität nicht existierte. Bei Berücksichtigung dieser Dualität kann man sich auf solche antisymmetrische Funktionen nicht beschränken. Es ist natürlich anzunehmen, daß sie sich nur auf solche stationäre Zustände beziehen, bei welchen *alle Elektronen gleichorientiert sind*. Diejenigen Zustände, bei welchen dies nicht der Fall ist, müssen wellenmechanisch durch Funktionen dargestellt werden, die einen komplizierteren Symmetriecharakter besitzen.

Das Aufsuchen solcher Funktionen und ihre Zuordnung zu bestimmten Orientierungstypen ist im allgemeinen eine sehr schwierige Aufgabe.

Wir können auf diese Frage nicht eingehen und müssen uns mit den folgenden Bemerkungen begnügen:

1. Es könnte zunächst scheinen, daß man den korpuskularen Begriff der „Äquivalenz“ zweier Elektronen wellenmechanisch deuten darf als die *Symmetrie* der den betreffenden Zustand charakterisierenden Eigenfunktion in bezug auf *diese* Elektronen. Eine solche Deutung ist aber schon aus dem Grunde als falsch anzusehen, daß *die verschiedenen Elektronen voneinander prinzipiell ununterscheidbar sind*; dementsprechend können zur Beschreibung der stationären Zustände nur solche Eigenfunktionen in Betracht kommen, die bei *irgendwelcher* Permutation der betreffenden Elektronen eine belanglose Änderung erfahren, d. h. entweder sich mit einem Faktor $e^{i\delta}$ multiplizieren oder in andere Funktionen derselben Art übergehen.

2. Im einfachsten Falle eines Systems, das nur aus *zwei* Elektronen besteht, kann man sicher sein, daß der „antisymmetrische“ Zustand derselben und der symmetrische der entgegengesetzten Orientierung der beiden Elektronen entspricht. Diese Beziehung zwischen Symmetrie und Antiparallelismus oder Antisymmetrie und Parallelismus läßt sich aber nicht ohne weiteres auf kompliziertere Systeme ausdehnen, da die Symmetrie oder Antisymmetrie in bezug auf einzelne (wohldefinierte) Elektronenpaare keinen Sinn hat. Hat man z. B. ein System mit drei Elektronen, so sind nur Eigenfunktionen vom Typus (83b, c) und (84b) zugelassen. Dabei entsprechen die ersteren zwei der entgegengesetzten Orientierung zweier Elektronen und die letztere (antisymmetrische) derselben Orientierung aller drei.

3. Solange die Elektronenwellen durch eine skalare Funktion σ charakterisiert werden, bleibt der Begriff des magnetischen Moments des Elektrons und seiner Orientierung ein korpuskularer Zusatz zur wellentheoretischen Behandlung. Wir haben in Kap. II gesehen, in welcher Weise diese Begriffe bei *einem* Elektron aus der Wellentheorie abgeleitet werden können, wenn man die Elektronenwellen als eine Art von verallgemeinerten elektromagnetischen Wellen betrachtet. Dieses Verfahren läßt sich auch bei mehreren Elektronen anwenden, wenn man den mehrdimensionalen Wellenvorgang nicht durch einen Skalar ψ , sondern durch eine mit N rasch wachsende Anzahl derartiger Größen charakterisiert¹.

Es muß schließlich betont werden, daß das PAULISCHE „Äquivalenzverbot“ *keine Folge der allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik darstellt*.

¹ Nach PAULI und DIRAC führt man zur Beschreibung des Verhaltens jedes einzelnen Elektrons (in nullter Näherung) *zwei* Funktionen $\sigma_n^+(m)$ und $\sigma_n^-(m)$ ein, die derselben Bahn, aber entgegengesetzten Orientierungen entsprechen. Aus diesen Funktionen konstruiert man (durch Multiplikation und Addition) zusammengesetzte Funktionen, die *alle antisymmetrisch sind* in dem Sinne, daß sie ihre Vorzeichen umkehren, wenn man die Koordinaten von zwei verschiedenen Elektronen und *gleichzeitig die entsprechenden Orientierungsindizes* vertauscht.

Ebenso wichtig aber ist auch, daß es diesen Prinzipien nicht widerspricht, also in das System der wellenmechanischen Theorie zwanglos eingefügt werden kann; denn Übergänge zwischen erlaubten und nach dem PAULISchen Prinzip „verbotenen“ Zustände erweisen sich *auf Grund der Schrödingerschen Gleichung* als unmöglich (d. h. die entsprechenden Übergangswahrscheinlichkeiten sind gleich Null). Man kann also sagen: Wenn das PAULI-Verbot in irgendeinem Augenblick $t = 0$ erfüllt ist, so muß es nach den Prinzipien der Wellenmechanik *immer* gültig bleiben.

Dabei muß die Gültigkeit dieses Verbots nicht nur für ein bestimmtes Atom, sondern strenggenommen *für die ganze Welt* vorausgesetzt werden. Daraus aber folgt, wie wir sofort sehen werden, daß es prinzipiell unmöglich ist, aus dem Weltall irgendein System zu isolieren.

Es sei z. B. A ein sich im Normalzustand befindliches Heliumatom und B ein „freies“ Elektron, das mit diesem Atom zusammenstößt. In nullter Annäherung sei A durch eine in bezug auf die beiden „gebundenen“ Elektronen symmetrische Funktion $\sigma(1, 2)$ charakterisiert und B durch eine zum kontinuierlichen Spektrum gehörende Funktion $\varphi(3)$.

Wir betrachten nun das ganze System AB und behandeln es als ein einziges lithiumähnliches Atom in einem teilweise ionisierten Zustand. — Zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen A und B muß man zunächst die *Austauschresonanz* in Betracht ziehen, die hier denselben Charakter hat wie bei dem oben untersuchten Lithiumatom im Zustand $N = 2 + 1$. Jeder (gestörte) Zustand des Systems AB läßt sich infolgedessen darstellen durch eine Summe der drei Funktionen

$$\bar{\psi}_I = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi(1, 2) \varphi(3) + \psi(3, 1) \varphi(2) + \psi(2, 3) \varphi(1)]$$

$$\bar{\psi}_{II} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi(1, 2) \varphi(3) + e^{\frac{2\pi i}{3}} \psi(3, 1) \varphi(2) + e^{\frac{4\pi i}{3}} \psi(2, 3) \varphi(1)]$$

$$\bar{\psi}_{III} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi(1, 2) \varphi(3) + e^{\frac{4\pi i}{3}} \psi(3, 1) \varphi(2) + e^{\frac{8\pi i}{3}} \psi(2, 3) \varphi(1)],$$

die noch mit den entsprechenden Zeitfaktoren zu versehen sind und mit willkürlichen Koeffizienten multipliziert werden können.

Da aber der durch die bezüglich aller drei Elektronen symmetrische Funktion ψ_I dargestellte Zustand verboten ist, muß man den entsprechenden Koeffizient gleich Null setzen, wenn man die Allgemeingültigkeit des PAULI-Verbots verlangen will. Unter dieser Bedingung ist der oben betrachtete „ursprüngliche“ Zustand $\psi(1, 2) \varphi(3)$ (sowie die beiden anderen Zustände, die sich daraus durch Vertauschung der „individualisierten“ Elektronen ergeben) als verboten anzusehen, denn er läßt sich durch Superposition der beiden erlaubten stationären Zustände $\bar{\psi}_{II}$ und $\bar{\psi}_{III}$ allein *nicht* darstellen.

Wenn wir diesen Zustand zulassen — wie wir es in der Stoßtheorie des § 11 getan haben — könnten die durch die Wechselwirkung aller drei Elektronen bedingten Resonanzübergänge (Stoßvorgänge) zu solchen Zuständen führen, die im *groben* Widerspruch mit dem PAULISCHEN Prinzip stehen [wie z. B. Zustände vom Typus (83) mit drei äquivalenten Elektronen].

Durch die angeführten Betrachtungen lassen sich u. a. diejenigen „Anomalien“ der Stoßvorgänge erklären, die wir in § 11 schon erwähnt haben und die zuerst RAMSAUER bei der Untersuchung des Wirkungsquerschnittes der Edelgasatome gegenüber langsamen Kathodenstrahlen entdeckt hat. Nach OPPENHEIMER muß der *RAMSAUER-Effekt*, d. h. ein Minimum des Wirkungsquerschnittes für Kathodenstrahlen mit einer Energie von der Größenordnung eines Volts, nicht nur bei Edelgasatomen, sondern bei allen Atomen mit symmetrischen Elektronenschalen vorhanden sein.

Wir wollen dies zunächst an dem einfachsten Beispiel des Wasserstoffatoms erläutern. Der Anfangszustand des Systems AB kann hier als eine beliebige Kombination des symmetrischen Zustandes

$$\bar{\psi}_I = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(1)\varphi(2) + \psi(2)\varphi(1)]$$

und des antisymmetrischen

$$\bar{\psi}_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(1)\varphi(2) - \psi(2)\varphi(1)]$$

dargestellt werden, d. h. durch eine Wellenfunktion von der Gestalt

$$\bar{\psi} = c_I \bar{\psi}_I + c_{II} \bar{\psi}_{II} \quad (85)$$

mit beliebigen Koeffizienten c_I und c_{II} . Setzt man insbesondere $c_I = c_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, so erhält man für $\bar{\psi}$ den üblichen Ansatz $\bar{\psi} = \psi(1)\varphi(2)$, der besagt, daß ursprünglich das „erste“ Elektron gebunden und das „zweite“ frei war. Mit $c_I = 0$ oder $c_{II} = 0$ würde sich das betrachtete System vor wie *nach* dem Stoß in einem antisymmetrischen bzw. symmetrischen (bezüglich den beiden Elektronen) Zustand befinden, denn diese Zustände kombinieren nicht miteinander.

Bezeichnet man die sich auf den Endzustand (nach dem Stoß) beziehenden Funktionen mit einem Strich, so erhält man allgemein

$$\bar{\psi}' = c_I \bar{\psi}'_I + c_{II} \bar{\psi}'_{II}.$$

Für die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit — oder, was auf dasselbe herauskommt, für den Wirkungsquerschnitt — ergibt sich dabei ein Ausdruck von der Form

$$\Gamma \sim |c_I|^2 |f + g|^2 + |c_{II}|^2 |f - g|^2, \quad (85a)$$

wo f das Matricelement der Störungsfunktion H' in bezug auf die Funk-

tionen $\psi(1) \varphi(2)$ und $\psi'(1) \varphi'(2)$ bedeutet, während g dieselbe Bedeutung für die Funktionen $\psi(1) \varphi(2)$ und $\psi'(2) \varphi'(1)$ hat. Die Größe f bezieht sich also auf einen „gewöhnlichen“ Zusammenstoß, bei welchem das stoßende Elektron frei bleibt, während die Größe g einem „verkehrten“ Zusammenstoß entspricht, bei dem dieses Elektron eingefangen wird, während das ursprünglich gebundene Elektron die Rolle des freien übernimmt (Elektronenaustausch). Bei

$$\bar{\psi} = \psi(1) \varphi(2) \quad (\text{d. h. } c_{\text{I}} = c_{\text{II}})$$

wird

$$\Gamma \sim |c_{\text{I}}|^2 (|f|^2 + |g|^2).$$

Dieser Fall entspricht dem gleich häufigen Vorkommen der gewöhnlichen und verkehrten Stöße.

Die beiden Größen f und g haben als Funktionen der (kinetischen) Energie des stoßenden Elektrons ungefähr denselben Gang. $|f + g|^2$ stellt deshalb eine monotone Funktion dieser Energie dar, die kein Maximum oder Minimum besitzt. Die Funktion $|f - g|^2$ besitzt dagegen ein ziemlich scharf ausgeprägtes Minimum bei einer Energie von der Größenordnung eines Volts. Folglich könnte man auch beim (einatomigen) Wasserstoff einen RAMSAUER-Effekt erwarten, falls symmetrische Funktionen ausgeschlossen wären. Dies ist aber nicht der Fall. Man kann dagegen leicht zeigen, daß bei gewöhnlichen Bedingungen das Verhältnis $|c_{\text{I}}|^2 : |c_{\text{II}}|^2$ 3 beträgt.

Beim Helium sind dagegen symmetrische Zustände des Systems AB sowie alle solche Zustände, die sich durch Superposition dieses Zustandes auf irgendwelche andere ergeben, nach dem PAULISCHEN PRINZIP verboten. Man erhält dementsprechend für Γ einen Ausdruck von der Gestalt

$$|c_{\text{II}}|^2 \left| f_0 + e^{\frac{2\pi i}{3}} f_1 + e^{\frac{4\pi i}{3}} f_2 \right|^2 + |c_{\text{III}}|^2 \left| f_0 + e^{\frac{4\pi i}{3}} f_1 + e^{\frac{8\pi i}{3}} f_2 \right|^2,$$

der ebenso wie der Ausdruck (85a) bei $c_{\text{I}} = 0$ ein Minimum in demselben Geschwindigkeitsgebiet besitzt. Die Größen f_0, f_1, f_2 bedeuten die Matrixelemente derjenigen Übergänge (Stoßvorgänge), bei welchen das stoßende Elektron frei bleibt oder an der Stelle eines der beiden anderen gebunden wird.

§ 14. Das PAULISCHE PRINZIP UND DIE AUSTAUSCHRESONANZ BEI MOLEKÜLEN.

Das PAULISCHE PRINZIP in seiner ursprünglichen korpuskularen Fassung schließt die Möglichkeit von drei oder mehr identischen Elektronenbahnen in *demselben Atom* aus. Es verbietet aber keineswegs das Vorhandensein einer beliebig großen Zahl gleicher Elektronenbahnen in *verschiedenen* Atomen derselben Art, sonst wäre ja die Exi-

stanz gleicher Atome unmöglich. Die Elektronen, die auf gleichen Quantenbahnen um verschiedene positive Kerne kreisen, sind also *nicht äquivalent* zu behandeln: die „Nummer“ des Kerns spielt hier sozusagen die Rolle einer neuen Quantenzahl.

Diese auf den ersten Blick ganz klare Unterscheidung läßt sich bei etwas genauerer Betrachtung nicht ganz aufrecht erhalten.

Wenn wir von zwei *verschiedenen* Atomen sprechen, so stellen wir uns stillschweigend ihren Kernabstand groß im Vergleich zu den Abmessungen der Elektronenbahnen vor. Was geschieht aber in denjenigen Fällen, wo diese Bedingung nicht oder nur teilweise erfüllt ist, wie dies z. B. bei den äußeren Elektronen in zweiatomigen Molekülen der Fall ist?

Korpuskularmechanisch sieht diese Frage ziemlich kasuistisch aus und läßt sich nicht einwandfrei lösen. Wellentheoretisch scheint sie ihren Sinn vollkommen zu verlieren; denn ein Elektron, das auf einen bestimmten Kern bezogen wird, kann sich tatsächlich in einem ganz beliebigen Raumpunkt befinden, insbesondere in solchen Punkten, die einem zweiten Kern viel näher liegen als dem ersten.

Diese noch verschärfte Schwierigkeit läßt sich aber sofort beseitigen, wenn wir bei der Formulierung des PAULI-Verbots den korpuskularmechanischen Äquivalenzbegriff durch den wellenmechanischen Antisymmetriebegriff (im erweiterten Sinne) ersetzen. Die Frage nach der Zuordnung der Elektronen zu irgendwelchen (als ruhende Kraftzentra behandelten) Kernen verliert dabei jede Bedeutung; es bleibt nur die Forderung, sich auf solche Lösungen der SCHRÖDINGERSchen Gleichung zu beschränken, die der erwähnten „Antisymmetriebedingung“ genügen.

Die *genauen* Lösungen dieser Gleichung lassen sich schon im einfachsten Fall des „Zweizentrumproblems“ — d. h. bei einem zweiatomigen Molekül — nicht ermitteln. Dies ist aber glücklicherweise auch nicht nötig. Ebenso wie jedes Molekül durch Vereinigung von zwei zunächst getrennten Atomen entstehen kann, so kann die Eigenfunktion σ ($1, 2, \dots, N$), die das Verhalten der N Elektronen in einem bestimmten Zustand des Moleküls bestimmt, näherungsweise mittels der Eigenfunktionen σ^A ($1, 2, \dots, N_A$) und σ^B ($N_A + 1, N_A + 2, \dots, N$) bestimmt werden, die sich auf die einzeln genommenen Atome A und B beziehen ($N = N_A + N_B$).

Wir stoßen dabei auf eine Austauschresonanz in einer von der bisher betrachteten etwas abweichenden Form. Sofern die Funktionen σ^A und σ^B als exakt angesehen werden dürfen und die Vertauschungen der zu jedem Atom gehörigen Elektronen untereinander belanglos sind, sind nur die Vertauschungen der N_A Elektronen von A mit den N_B Elektronen von B zu berücksichtigen, was $\frac{N!}{N_A! N_B!}$ in Resonanz befindliche Zustände ergibt.

So hat man z. B. in einem System, das aus zwei sich im Normalzustand befindlichen Wasserstoffatomen besteht (es braucht im allgemeinen kein Wasserstoffmolekül zu sein), zwei in Resonanz befindliche Zustände, die in nullter Näherung durch die Funktionen $\sigma_A^A(1) \sigma^B(2)$ und $\sigma^A(2) \sigma^B(1)$ dargestellt werden. Die Funktionen σ^A und σ^B unterscheiden sich dabei allein durch die Koordinaten der betreffenden Kerne, die sie als bestimmte Parameter enthalten. Bei Verminderung des Kernabstandes R wird dieser Unterschied immer geringer und verschwindet im Grenzfall $R = 0$ vollkommen. Wir erhalten so aus zwei Wasserstoffatomen ein Heliumatom in einem *einzigsten* Zustand $\sigma^A(1) \sigma^B(2) = \sigma^A(2) \sigma^B(1)$, so daß von einer Austauschresonanz keine Rede mehr sein kann.

Dieses einfache Beispiel zeigt, daß die Zuordnung der Elektronen zu einem bestimmten Kern auch für die Wellenmechanik eine prinzipielle Schwierigkeit bietet, wenn nicht hinsichtlich der Formulierung des PAULI-Verbots, so jedenfalls bei der Feststellung von verschiedenen in Resonanz befindlichen Zuständen. Diese Schwierigkeit drückt sich mathematisch in der *nicht vollkommenen Orthogonalität* der solche Zustände bestimmenden Funktionen aus.

Die durch die Funktionen $\sigma_n(1) \sigma_m(2)$ und $\sigma_n(2) \sigma_m(1)$ dargestellten Zustände eines Heliumatoms sind offenbar nur bei $n \neq m$ als verschieden anzusehen. Dementsprechend erweisen sich diese Funktionen als orthogonal zueinander, da das Integral

$$\int \int \sigma_n^*(1) \sigma_m^*(2) \cdot \sigma_n(2) \sigma_m(1) dV_1 dV_2 = \int \sigma_n^*(1) \sigma_m(1) dV_1 \cdot \int \sigma_m^*(2) \sigma_n(2) dV_2$$

verschwindet (sofern die wasserstoffähnlichen Funktionen σ_n und σ_m als verschieden vorausgesetzt werden). Bei $n = m$ wird dieses Integral gleich 1, was die Identität der beiden Zustände bedeutet.

Im Falle von zwei Wasserstoffatomen bleibt dagegen das Integral

$$J = \int \int \sigma_n^{*A}(1) \sigma_m^{*B}(2) \sigma_n^A(2) \sigma_m^B(1) dV_1 dV_2 \quad (86)$$

sowohl bei $m = n$ als auch bei $m \neq n$ von Null verschieden, solange der Kernabstand R endlich ist. Bei $R \rightarrow \infty$ strebt es zum Grenzwert 0; dagegen bei $R \rightarrow 0$ zum Grenzwert 1, wenn $n = m$ ist.

Diese Nicht-Orthogonalität der Funktionen $\sigma^A(1) \sigma^B(2)$ und $\sigma^A(2) \sigma^B(1)$ hindert selbstverständlich die Anwendung der üblichen Methoden der Störungstheorie nicht, denn man kann diese Funktionen immer — und zwar auf unendlich viele Weisen — „orthogonalisieren“, d. h. durch zwei zueinander orthogonale Linearkombinationen ersetzen. Man stößt aber bei diesem Problem auf eine Schwierigkeit ganz anderer Art, die mit der besonderen Eigenart der hier betrachteten Austauscherscheinungen (Austausch der Elektronen, die zu *verschiedenen* Kernen gehören) zusammenhängt und die sich sofort erkennen läßt, wenn

man die SCHRÖDINGERSchen Gleichungen für die Funktionen σ^A und σ^B

$$(H^A - W^A) \sigma^A = 0, \quad (H^B - W^B) \sigma^B = 0$$

mit der exakten Gleichung $(H - W) \sigma = 0$ für die Funktion σ vergleicht.

Bezeichnet man den der kinetischen Energie eines Elektrons entsprechenden Operator $\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right]$ mit T , so wird

$$H = T_1 + T_2 + U_1^A + U_2^B + U_2^A + U_1^B + U_{1,2} \equiv H^0 + U_{1,2}, \quad (87)$$

wo U_1^A usw. die potentielle Energie des ersten oder des zweiten Elektrons in bezug auf den betreffenden Kern bedeutet und

$$U_{1,2} = \frac{e^2}{r_{1,2}} - \frac{e^A e^B}{R}$$

die gegenseitige potentielle Energie der beiden Elektronen, vermindert um die (konstante) potentielle Energie der Kerne (beim Wasserstoffatom hat man einfach $e^A e^B = e^2$).

Die den Funktionen $\sigma^A(1)$, $\sigma^A(2)$ entsprechenden HAMILTONSchen Operatoren sind

$$H^A = T_1 + U_1^A \quad \text{bzw.} \quad H^A = T_2 + U_2^A$$

und die HAMILTONSchen Operatoren der Funktionen $\sigma^B(1)$, $\sigma^B(2)$

$$H^B = T_1 + U_1^B \quad \text{bzw.} \quad H^B = T_2 + U_2^B.$$

Folglich genügen die zusammengesetzten Funktionen

$$\sigma_{12} = \sigma^A(1) \sigma^B(2) \quad \text{und} \quad \sigma_{21} = \sigma^A(2) \sigma^B(1)$$

zwei *verschiedenen* Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} (T_1 + T_2 + U_1^A + U_2^B - W^0) \sigma_{12} &= 0 \\ (T_1 + T_2 + U_2^A + U_1^B - W^0) \sigma_{21} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (87a)$$

mit dem gemeinsamen Eigenwert $W^0 = W^A + W^B$. Diese Gleichungen unterscheiden sich von der exakten Gleichung $(H - W) \sigma = 0$ durch *verschiedene Zusatzglieder*, nämlich

$$H'_{12} = U_2^A + U_1^B + U_{12} \quad \text{bzw.} \quad H'_{21} = U_1^A + U_2^B + U_{12}, \quad (87b)$$

die die Rolle von zwei verschiedenen Störungsfunktionen spielen.

Wären also die Funktionen σ_{12} und σ_{21} orthogonal zueinander, so würde man trotzdem ein von dem bisher betrachteten Typus wesentlich abweichendes Störungsproblem vor sich haben.

Dieses Problem kann man nach HEITLER und LONDON folgendermaßen näherungsweise lösen:

Wir versuchen, die Funktion σ in der Gestalt

$$\sigma = \gamma_1 \sigma_{12} + \gamma_2 \sigma_{21} + \sigma' \equiv \bar{\sigma}^0 + \sigma' \quad (88)$$

zu finden, wo die Koeffizienten γ_1 und γ_2 derart zu wählen sind, daß die Funktion $\bar{\sigma}^0 + \sigma'$ zu einem bestimmten gestörten Eigenwert $W = W^0 + W'$ gehört.

Setzt man (88) in die Gleichung

$$(H - W) \sigma \equiv (H - W^0 - W') (\bar{\sigma}^0 + \sigma') = 0$$

ein und vernachlässigt die Produkte aus je zwei kleinen Größen erster Ordnung, wie es die W' , σ' und die beiden „Störungsfunktionen“ H'_{12} und H'_{21} sind, so erhalten wir mit Rücksicht auf die Gleichungen (87a):

$$- (H^0 - W^0) \sigma' = \gamma_1 (H'_{12} - W') \sigma_{12} + \gamma_2 (H'_{21} - W') \sigma_{21}, \quad (88a)$$

wo unter H^0 mit gleichem Recht der Operator $H - H'_{12}$ oder $H - H'_{21}$ verstanden werden darf.

Diese Gleichung für die Funktion σ' ist eine Verallgemeinerung der üblichen Gleichung

$$- (H^0 - W^0) \sigma' = (H' - W') \bar{\sigma}^0, \quad (a)$$

die sich ergibt, wenn man statt der ursprünglichen eventuell nicht orthogonalen Eigenfunktionen σ_1^0 und σ_2^0 (bei zweifacher Entartung) eine zunächst unbestimmte lineare Kombination der letzteren $\bar{\sigma}^0 = \gamma_1 \sigma_1^0 + \gamma_2 \sigma_2^0$ einführt und σ in der Gestalt $\sigma = \bar{\sigma}^0 + \sigma'$ sucht.

Wir wollen zunächst die in § 9 entwickelte Methode zur Bestimmung dieser Koeffizienten und der zugehörigen Werte von W' hier in einer äußerlich verschiedenen, dem Wesen nach aber gleichbedeutenden Form wiederholen, die sich auf die allgemeinere Gleichung (88a) leicht ausdehnen läßt.

Die Gleichung (a) kann nicht bei beliebigen Werten der Koeffizienten γ gelten, sondern nur bei solchen, die eine Funktion $\bar{\sigma}^0 + \sigma'$ bestimmen, welche zum *exakten* Eigenwert $W^0 + W'$ gehört. Es ist ferner leicht zu sehen, daß jede zum angenäherten Eigenwert W^0 gehörige Lösung der homogenen Gleichung

$$(H^0 - W^0) \sigma^0 = 0 \quad (b)$$

die Beziehung

$$\int \sigma^{0*} (H' - W') \bar{\sigma}^0 dV = 0 \quad (c)$$

erfüllen muß, die die Lösbarkeitsbedingung der entsprechenden „inhomogenen“ Gleichung (a) darstellt. Diese Beziehung pflegt man als die *Orthogonalität* der rechten Seite von (a) zu allen Lösungen von (b) (bei demselben W^0) zu bezeichnen. Sie folgt unmittelbar aus dem selbstadjungierten Charakter des Operators H^0 . Man hat nämlich nach der Formel (14a) § 3 bei $H^0 = H^{0*}$:

$$\int \sigma^{0*} H^0 \sigma' dV = \int \sigma' H^0 \sigma^{0*} dV = W^0 \int \sigma' \sigma^{0*} dV,$$

also nach (a):

$$\int \sigma^{0*} (H^0 - W^0) \sigma' dV = - \int \sigma^{0*} (H' - W') \bar{\sigma}^0 dV = 0.$$

Setzt man insbesondere $\sigma^0 = \sigma_1^0$ und $\sigma^0 = \sigma_2^0$, so erhält man

$$\begin{aligned} \gamma_1 \int \sigma_1^{0*} (H' - W') \sigma_1^0 dV + \gamma_2 \int \sigma_1^{0*} (H' - W') \sigma_2^0 dV \\ = \gamma_1 (T'_{11} - W') + \gamma_2 T'_{12} = 0 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \gamma_1 \int \sigma_2^{0*} (H' - W') \sigma_1^0 dV + \gamma_2 \int \sigma_2^{0*} (H' - W') \sigma_2^0 dV \\ = \gamma_1 T'_{21} + \gamma_2 (T'_{22} - W') = 0, \end{aligned}$$

d. h. die uns schon bekannten Gleichungen für γ_1 , γ_2 und W' .

Wenn man nun in der Gleichung (88a) unter H^0 den der Funktion σ_{12} oder σ_{21} entsprechenden Operator $H - H'_{12}$ bzw. $H - H'_{21}$ versteht, so erhält man in derselben Weise als Lösbarkeitsbedingung dieser Gleichung die Orthogonalitätsbeziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 \int \sigma_{12}^* (H'_{12} - W') \sigma_{12} dV + \gamma_2 \int \sigma_{12}^* (H'_{21} - W') \sigma_{21} dV = 0 \\ \gamma_1 \int \sigma_{21}^* (H'_{12} - W') \sigma_{12} dV + \gamma_2 \int \sigma_{21}^* (H'_{21} - W') \sigma_{21} dV = 0 \end{aligned} \right\} \quad (88b)$$

Wegen der Zweideutigkeit des Operators H^0 sind diese Beziehungen, im Gegensatz zu den vorhergehenden, nur *näherungsweise* gültig. Doch liefern sie im allgemeinen eine vollkommen genügende Näherung für die Koeffizienten γ und die Zusatzenergie W' .

Setzt man zur Abkürzung

$$\int \sigma_{12}^* \sigma_{21} dV = \int \sigma_{21}^* \sigma_{12} dV = J$$

[vgl. (86)] und ferner

$$\left. \begin{aligned} \int \sigma_{12}^* H'_{12} \sigma_{12} dV = T'_{11}, \quad \int \sigma_{12}^* H'_{21} \sigma_{21} dV = T'_{12} \\ \int \sigma_{21}^* H'_{12} \sigma_{12} dV = T'_{21}, \quad \int \sigma_{21}^* H'_{21} \sigma_{21} dV = T'_{22} \end{aligned} \right\} \quad (89)$$

so nehmen die Gleichungen (88b) die Gestalt

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 (T'_{11} - W') + \gamma_2 (T'_{12} - JW') = 0 \\ \gamma_2 (T'_{21} - JW') + \gamma_2 (T'_{22} - W') = 0 \end{aligned} \right\} \quad (89a)$$

an, wobei ihre Lösbarkeitsbedingung lautet

$$\begin{vmatrix} T'_{11} - W', & T'_{12} - JW' \\ T'_{21} - JW', & T'_{22} - W' \end{vmatrix} = 0. \quad (89b)$$

Es läßt sich leicht bestätigen, daß auch im betrachteten Fall — ebenso wie bei der gewöhnlichen Austauschresonanz — die Symmetriebeziehung

$$T'_{12} = T'_{21}$$

besteht. Man hat nämlich

$$T'_{12} = \iint \sigma^A * (1) \sigma^{B*} (2) (U_1^A + U_2^B + U_{12}) \sigma^A (2) \sigma^B (1) dV_1 dV_2,$$

woraus sich durch die offenbar belanglose Vertauschung der Indizes 1 und 2 der Ausdruck für T'_{21} ergibt.

Wenn die beiden Funktionen σ^A und σ^B dieselbe Gestalt haben (was selbstverständlich nur bei $U^A = U^B$ möglich ist), erhalten wir

außerdem $T'_{11} = T'_{22}$, wobei die obige Gleichung für die Energie den Ausdruck

$$W' = \frac{T'_{11} \pm T'_{12}}{1 \pm J} \quad (90)$$

liefert. Die entsprechenden Werte der Koeffizienten sind [vgl. die erste Gleichung (89a)]:

$$\gamma_1 = \pm \gamma_2.$$

Man erhält also hier ebenso wie bei einem einzigen Kern eine symmetrische und eine antisymmetrische Eigenfunktion

$$\bar{\sigma}^0 = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm J)}} (\sigma_{12} \pm \sigma_{21}) \quad (90a)$$

mit zwei verschiedenen Normierungskoeffizienten.

Diese Formeln sind zuerst von HEITLER und LONDON abgeleitet und auf das aus zwei Wasserstoffatomen (im Normalzustand) gebildete System angewandt worden. Es hat sich dabei ergeben, daß die symmetrische Eigenfunktion einem kleineren Wert von W' als die antisymmetrische entspricht ($T'_{12} < 0$) und daß bei einem gewissen Kernabstand R dieser Wert ein negatives Minimum erreicht, das der Vereinigung der beiden Atome zu einem Wasserstoffmolekül entspricht. Wir werden diese Frage ausführlicher im folgenden Kapitel betrachten. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß die erwähnte Beziehung zwischen der Zusatzenergie W' des symmetrischen und antisymmetrischen Zustandes sich ohne irgendwelche Rechnungen einsehen läßt. Und zwar besitzt die antisymmetrische Funktion $\bar{\sigma}^0$ im Raume des ersten wie im Raume des zweiten Elektrons eine „Knotenebene“, die zu beiden Kernen symmetrisch liegt und die zu den übrigen, auch bei der symmetrischen Eigenfunktion vorhandenen Knotenflächen hinzugefügt werden muß. Da aber allgemein die Eigenwerte mit der Anzahl der Knotenflächen zunehmen, muß bei gleichem R der symmetrische Zustand eine kleinere Energie als der antisymmetrische besitzen.

Der Normalzustand jedes Moleküls ist (beim absoluten Nullpunkt der Temperatur) der Zustand kleinster Energie. Dieser Zustand wird — ebenso wie in dem soeben betrachteten einfachsten Fall des Wasserstoffmoleküls — *gewöhnlich* durch diejenige Wellenfunktion dargestellt, die die größte mit dem PAULISCHEN Prinzip verträgliche Symmetrie besitzt, d. h. bei welcher die betreffenden Elektronen sich magnetisch möglichst vollkommen kompensieren.

Hieraus erklärt sich, daß in den Molekülen die Elektronen sich im allgemeinen zu magnetischen „Ehepaaren“ vereinigen lassen.

Die Bedeutung einer solchen „Elektronenkoppelung“ für den Molekülbau ist seit langem von G. LEWIS erkannt worden. Eine theoretische Begründung dieser Tatsache wurde aber erst in der letzten Zeit von LONDON auf Grund der HEISENBERG'schen Austauschresonanz und des PAULISCHEN Äquivalenzverbots gegeben.

Die Gesetze der Molekülbildung pflegt man in der Chemie auf die Anzahl der *Affinitätseinheiten* der betreffenden Atome und deren gegenseitige „Sättigung“ bei ihrer Vereinigung zurückzuführen. Nach den vorhergehenden Betrachtungen ist die Affinitätseinheit eines Atoms als das Vorhandensein eines magnetisch nicht-kompensierten Elektrons aufzufassen und die Sättigung als die Vereinigung zweier solcher Elektronen zu einem „Ehepaar“. Nach dem exakten Sinn des PAULI-Verbots ist eine solche „Ehe“ nur zwischen zwei Elektronen möglich, die von entgegengesetztem „Geschlecht“ sind, wobei das Geschlecht durch die Orientierung der magnetischen Achse des betreffenden Elektrons bestimmt wird. Es muß übrigens beachtet werden, daß in der Wellenmechanik im Falle mehrerer Elektronenpaare die Symmetrieverhältnisse viel komplizierter sind, denn jedes Paar läßt sich nicht einzeln behandeln (infolge der Ununterscheidbarkeit der verschiedenen Elektronen).

In einer exakten Theorie der Moleküle dürfen die positiven Kerne nicht als ruhende Kraftzentra, sondern müssen ebenso wie die Elektronen als bewegte wellenmechanische Objekte behandelt werden. Sofern die positiven Kerne ihrerseits aus Elektronen und Protonen bestehen, läßt sich die exakte Lösung jedes „mikrophysikalischen“ Problems letzten Endes zurückführen auf die Bestimmung einer Funktion $\psi(a, b, c, \dots; 1, 2, 3, \dots)$ der Koordinaten aller in Betracht kommenden Protonen und Elektronen. Das PAULISCHE Äquivalenzverbot und die Austauschresonanz müssen dabei in bezug auf die Protonen ebensogut wie in bezug auf die Elektronen bestehen bleiben. Dies muß für die Theorie des Aufbaues komplizierter Kerne eine besondere Bedeutung haben.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß das PAULISCHE Prinzip *nur* für die Elektronen und Protonen gilt, nicht aber für die daraus gebildeten neutralen Systeme (Atome, Moleküle), falls letztere als Massenzentren behandelt werden. Es läßt sich beweisen, daß das Verhalten eines Systems gleichartiger neutraler Atome nicht durch antisymmetrische, sondern durch symmetrische Funktionen zu beschreiben ist (vgl. Kap. I § 18).

Viertes Kapitel.

Die einfachsten speziellen Probleme der Wellenmechanik der Atome und Moleküle.

§ 1. Die stationären Zustände eines wasserstoffähnlichen Atoms.

Die Wellenmechanik des einfachsten Atomsystems, das aus einem positiven Kern mit der Ladung Ze und einem einzigen Elektron (mit der Ladung $-e$) besteht, hat eine besondere Bedeutung nicht nur aus prinzipiellen Gründen, sondern auch wegen der Anwendung der wasser-

stoffähnlichen Funktionen auf die Lösung komplizierterer Probleme mit Hilfe der Störungstheorie.

Die wichtigsten Ergebnisse der Anwendung der SCHRÖDINGERSCHEN Gleichung auf das Problem des Wasserstoffatoms sind schon in Kap. I (§ 14) angeführt worden.

Wir wenden uns nun zur wirklichen Ableitung dieser Ergebnisse, d. h. zur Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi = 0 \quad (1)$$

mit

$$U = -\frac{Ze^2}{r} \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}). \quad (1a)$$

Der Kern wird dabei als Kraftzentrum behandelt. Seine Mitbewegung läßt sich in der in Kap. II § 9 beschriebenen Weise berücksichtigen, wobei man für die relative Bewegung der beiden Teilchen dieselbe Gleichung (1) erhält, wo statt m — der Elektronenmasse — die effektive Masse $\frac{mM}{m+M}$ auftritt (M Masse des Kernes).

Wir wollen zunächst die *radialsymmetrischen* Lösungen der Gleichung (1) untersuchen, d. h. Lösungen von der Form $\psi(r)$, die der betrachteten Abhängigkeit der potentiellen Energie U von den Koordinaten entspricht.

Es wird dabei

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{d\psi}{dr} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{d\psi}{dr} \frac{x}{r}, \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{d^2 \psi}{dr^2} \frac{x^2}{r^2} + \frac{d\psi}{dr} \left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \right)$$

und folglich

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{d^2 \psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\psi}{dr} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2 (r\psi)}{dr^2}. \quad (1b)$$

Setzt man zur Abkürzung

$$r\psi = f, \quad \frac{8\pi^2 m W}{h^2} = A, \quad \frac{8\pi^2 m Z e^2}{h^2} = B, \quad (2)$$

so läßt sich die Gleichung (1) in der Gestalt

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left(A + \frac{B}{r} \right) f = 0 \quad (2a)$$

schreiben.

Bei sehr großen Werten von r , d. h. bei sehr großen Abständen vom Kern vereinfacht sie sich praktisch zu der Gleichung

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + A f = 0, \quad (3)$$

die das „asymptotische“ Verhalten der Funktion f bestimmt. Ihre allgemeine Lösung lautet

$$f = c_1 e^{\sqrt{-A}r} + c_2 e^{-\sqrt{-A}r}. \quad (3a)$$

Daraus folgt, daß man zwei Fälle unterscheiden muß, je nachdem $A < 0$ oder $A > 0$ ist. Vom korpuskularen Standpunkt aus entspricht der erste Fall ($W < 0$) einer Ellipsenbewegung des gebundenen Elektrons und der zweite der Hyperbelbewegung eines freien Elektrons.

Wir betrachten zunächst den ersten Fall und setzen

$$\sqrt{-A} = \alpha > 0.$$

Da die Funktion ψ bei $r \rightarrow \infty$ endlich bleiben muß, so muß man das erste Glied in (3a) weglassen. Es wird also

$$f = c e^{-\alpha r}. \quad (4)$$

In dieser Gestalt kann man nicht nur die asymptotische Lösung der Gleichung (2a), sondern auch ihre exakte Lösung darstellen, wenn man unter c eine sich verhältnismäßig langsam ändernde Funktion von r versteht. Zur Bestimmung dieser Funktion dient die Gleichung

$$\frac{d^2 c}{dr^2} - 2\alpha \frac{dc}{dr} + \frac{B}{r} c = 0, \quad (4a)$$

die sich aus (2a) ergibt, wenn man dort $f = c e^{-\alpha r}$ einsetzt. Die Lösung dieser Gleichung läßt sich als eine Potenzreihe

$$c = \sum b_k r^{\mu+k} \quad (4b)$$

schreiben, mit einem unbestimmten Parameter μ , der das Verhalten der Funktion $c(r)$ in der Nähe des Nullpunktes bestimmt.

Durch Einsetzen dieser Reihe in (4a) und Nullsetzen der Koeffizienten bei verschiedenen Potenzen von r erhalten wir die Rekursionsformel

$$b_{k+1} = \frac{2\alpha(k+\mu) - B}{(k+\mu)(k+\mu+1)} b_k. \quad (5)$$

Damit die Funktion $\psi = \frac{c e^{-\alpha r}}{r}$ im ganzen Raum endlich bleibt, muß die Reihe (4b) nach beiden Seiten abbrechen, d. h. sich auf ein *Polynom reduzieren*. Setzt man

$$c(r) = b_1 r^{\mu+1} + b_2 r^{\mu+2} + \dots + b_n r^{\mu+n},$$

d. h. $b_0 = b_{n+1} = 0$, so folgt aus (5), wegen $b_1 \neq 0$ und $b_n \neq 0$:

$$\mu(\mu+1) = 0, \quad (5a)$$

$$2\alpha(n+\mu) - B = 0. \quad (5b)$$

Aus den beiden Lösungen von (5a) ist nur $\mu = 0$ mit der Endlichkeitsbedingung für ψ verträglich. Wir erhalten also

$$c(r) \equiv c_n(r) = b_1 r + b_2 r^2 + \dots + b_n r^n \quad (6)$$

und

$$\alpha \equiv \alpha_n = \frac{B}{2n}. \quad (6a)$$

Die Tatsache, daß die nichtpolynomialen Lösungen von (4a) der Endlichkeitsbedingung für ψ widersprechen und folglich nicht in Betracht kommen, läßt sich folgendermaßen einsehen: Ist die Bedingung (5b) für keinen ganzzahligen Wert von n erfüllt, so erhält man für $c(r)$ eine unendliche Reihe mit dem asymptotischen Koeffizientenverhältnis

$$\frac{b_{k+1}}{b_k} \approx \frac{2\alpha}{k+1} \quad \left(k \gg \frac{B}{2\alpha} \right).$$

Sie konvergiert also in derselben Weise wie die Reihe $\sum \frac{(2\alpha r)^k}{k!}$. Dementsprechend muß die Funktion $c(r)$ sich bei $r \rightarrow \infty$ wie $e^{2\alpha r}$ und ψ wie $e^{+\alpha r}$ verhalten, was offenbar unzulässig ist.

Wir bekommen also bei $A < 0$ eine diskrete Reihe von Eigenwerten, die durch die Formel

$$A = -\alpha_n^2 = -\frac{B^2}{4n^2},$$

d. h., mit Rücksicht auf (2), durch die Formel

$$W_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2 n^2} \quad (n = 1, 2, \dots) \tag{7}$$

gegeben sind.

Diese Eigenwerte fallen genau mit denjenigen zusammen, die sich auf Grund der BOHRschen Theorie ergeben, wenn man unter n die *Hauptquantenzahl* versteht.

Die entsprechenden Eigenfunktionen $\psi_n(r)$ können (bei Weglassen des Zeitfaktors) in der Form

$$\psi_n(r) = e^{-\alpha_n r} c_n(r) = e^{-\frac{1}{2} \alpha_n r} (\gamma_1^{(n)} - \gamma_2^{(n)} \varrho_n + \dots + (-1)^{n-1} \gamma_n^{(n)} \varrho_n^{n-1}) \tag{7a}$$

dargestellt werden mit

$$\varrho_n = 2\alpha_n r \quad \text{und} \quad \gamma_{k+1}^{(n)} = \frac{n-k}{k(k+1)} \gamma_k^{(n)}. \tag{7b}$$

Sie genügen offenbar der Konvergenzbedingung des Integrals $\int |\psi|^2 dV$, sind also quadratisch integrierbar. Die Normierungsgleichung kann man dabei in der Gestalt $\int_0^\infty \psi^2 4\pi r^2 dr = 1$ oder

$$4\pi \int_0^\infty e^{-\alpha_n r} c_n^2(r) dr = 1 \tag{8}$$

schreiben. Daraus lassen sich die Absolutwerte der Koeffizienten γ bestimmen.

Aus der Orthogonalitätsbedingung

$$\int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}(\alpha_n + \alpha_m)r} c_n(r) c_m(r) dr = 0 \quad (n \neq m) \tag{8a}$$

folgt, daß das Polynom $c_n(r)$ n reelle Wurzeln (einschließlich $r = 0$) besitzt (dies läßt sich leicht durch vollständige Induktion, d. h. durch Übergang von n zu $n + 1$ beweisen). Die Eigenfunktion $\psi_n(r)$ stellt

folglich stehende Kugelwellen dar mit $n - 1$ im Endlichen liegenden kugelförmigen Knotenflächen und einer unendlichen Knotenfläche ($r = \infty$).

Der Normalzustand des betrachteten Systems wird durch die (normierte) Eigenfunktion

$$\psi_1(r) = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a^3}} e^{-Z \frac{r}{a}} \quad (9)$$

charakterisiert, wo die Konstante

$$a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} \quad (9a)$$

mit dem BOHRschen Radius der einquantigen Bahn des Wasserstoffatoms ($Z = 1$) übereinstimmt. Die Energie einer Ellipsenbahn drückt sich nach der klassischen Theorie durch ihre große Halbachse a_n gemäß der Formel $W_n = -\frac{Z e^2}{2 a_n}$ aus. Man hat also nach (6a) und (7a)

$$a_n = \frac{n}{\alpha_n}. \quad (9b)$$

Wie schon in Kap. I auseinandergesetzt worden ist, kann man die exponentielle Abnahme der Funktionen $\psi_n(r)$ mit wachsendem Abstand als Folge einer Totalreflexion der auslaufenden Kugelwellen deuten. Das Gebiet, wo die Wellenlänge — oder korpuskulartheoretisch die *Geschwindigkeit* des Elektrons — imaginär wird, beginnt bei dem Abstand $2a_n$. Man überzeugt sich leicht, daß der Radius der letzten, im Endlichen liegenden Knotenfläche, d. h. die größte Wurzel der Funktion $\psi_n(r)$ von derselben Größenordnung ist.

Bei positiven Werten der Gesamtenergie W erhalten wir für ψ nach (3a) den asymptotischen Ausdruck

$$\psi = \frac{1}{r} (c_1 e^{i\sqrt{A}r} + c_2 e^{-i\sqrt{A}r}) \quad (A > 0). \quad (10)$$

Wenn einer der Koeffizienten c_1 und c_2 verschwindet, stellt dieser Ausdruck auslaufende bzw. konvergierende Kugelwellen mit einer konstanten Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{A}}$ dar. Setzt man hier den Ausdruck (2) für A ein, so erhält man $\lambda = \frac{\hbar}{\sqrt{2mW}}$. Diese Beziehung stimmt mit der DE BROGLIESchen Formel $\lambda = \frac{\hbar}{mv}$ überein, wenn man den Umstand beachtet, daß bei $r = \infty$ die potentielle Energie verschwindet und W sich auf die kinetische Energie $\frac{1}{2} mv^2$ reduziert. Bei $|c_1| = |c_2|$ ergeben sich stehende Wellen, die sich ohne irgendeine „Reflexion“ ins Unendliche erstrecken. Die Abhängigkeit der Koeffizienten c_1 und c_2 von r wird

durch die Gleichung

$$\frac{d^2 c}{dr^2} \pm 2i\sqrt{A} \frac{dc}{dr} + \frac{B}{r} = 0 \quad (10a)$$

bestimmt, die sich aus (4a) ergibt, wenn man $\alpha = \sqrt{-A}$ durch $\pm i\sqrt{A}$ ersetzt. Die Funktionen $c(r)$ drücken sich in diesem Fall durch unendliche Reihen aus, die in ihrem Konvergenzcharakter den Funktionen $e^{\mp i2\sqrt{A}r}$ entsprechen. Da sie ziemlich unübersichtlich sind, wollen wir sie hier nicht näher betrachten.

Den radialsymmetrischen Lösungen der SCHRÖDINGERSchen Gleichung entsprechen korpuskulartheoretisch *radiale Bewegungen des Elektrons* (oder seines Exemplarenkontinuums), d. h. Bewegungen auf *geradlinigen Strecken*, die man als ausgeartete Ellipsen mit verschwindender kleiner Achse betrachten kann. Die BOHRsche Theorie schließt solche geradlinige Bahnen mit gemeinsamem Ursprung im Kern von vornherein aus. Sie läßt nur Ellipsenbahnen mit einem endlichen ganzzahligen Achsenverhältnis $\frac{k}{n}$ zu, wo k , die azimutale Quantenzahl, die Werte von 1 bis n annimmt.

In der Wellenmechanik dagegen gibt es gar keine Gründe für das Ausschließen des Wertes $k = 0$. Wie wir aber sofort sehen werden, wird hier statt dessen der Fall $k = n$, der einer Kreisbahn entspricht, ausgeschlossen.

Den nicht radialen, mit einer Umdrehung verknüpften Bewegungen der Korpuskularmechanik müssen offenbar wellenmechanisch solche Funktionen ψ entsprechen, die nicht nur von dem Abstand r , sondern auch von den Winkeln θ und φ , die die Richtung des Vektors \mathbf{r} bestimmen, abhängen. Definiert man θ als den Winkel zwischen \mathbf{r} und der z -Achse und φ als den Winkel zwischen der Ebene (\mathbf{r}, z) und der Ebene (xz) (im Sinne einer Drehung von x nach y gerechnet), so hat man

$$\left. \begin{aligned} z &= r \cos \theta, & x &= r \sin \theta \cos \varphi, & y &= r \sin \theta \sin \varphi \\ (x + iy &= r \sin \theta e^{i\varphi}) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

und dementsprechend

$$\Delta \psi \equiv \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r\psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \Omega \psi \quad (11a)$$

mit

$$\Omega \psi = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}. \quad (11b)$$

Der Operator Ω hat also dieselbe Bedeutung wie der Operator Δ in bezug auf die Richtungsdifferentiation.

Wir erhalten dabei statt (2a) die folgende Differentialgleichung für die Funktion $f = r\psi$:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \left(A + \frac{B}{r} \right) f + \frac{1}{r^2} \Omega f = 0. \quad (12)$$

Ihre asymptotische Lösung für große Werte von r hat dieselbe Form (3a) wie früher, mit dem Unterschied, daß die Koeffizienten c_1, c_2 hier gewisse Funktionen der Winkel θ, φ sind.

Wir versuchen dementsprechend, die exakte Lösung von (12) in der Form $f = F(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$ darzustellen. Setzt man diesen Ausdruck in (12) ein und dividiert durch f , so ergibt sich

$$\frac{r^2}{F} \left[\frac{d^2 F}{dr^2} + \left(A + \frac{B}{r} \right) F \right] = -\frac{1}{Y} \Omega Y.$$

Da die linke Seite dieser Gleichung unabhängig von θ, φ und die rechte unabhängig von r ist, so müssen sie beide gleich einer und derselben Konstanten Q sein. Die Gleichung (12) zerfällt also in die folgenden zwei

$$\Omega Y + Q Y = 0. \quad (12a)$$

$$\frac{d^2 F}{dr^2} + \left(A + \frac{B}{r} - \frac{Q}{r^2} \right) F = 0. \quad (12b)$$

Man sieht leicht, daß die erste Gleichung eindeutige Lösungen nur bei

$$Q = l(l+1) \quad (12c)$$

besitzt, wo l eine willkürliche ganze Zahl bedeutet (die offenbar nicht negativ sein darf).

Zum Beweis — oder besser zur Erläuterung — dieser Behauptung und gleichzeitig zur Ermittlung der entsprechenden Eigenfunktionen $Y = Y_l(\theta, \varphi)$, kehren wir von der zweidimensionalen Gleichung (12a) zur dreidimensionalen Gleichung (12) zurück und betrachten den Spezialfall $A = B = 0$ [die Konstanten A, B sind offenbar für die Eigenfunktionen und Eigenwerte der „Winkelgleichung“ (12a) belanglos].

Hier reduziert sich (12) auf die bekannte LAPLACESche Gleichung $\Delta \psi = 0$ und die Funktion ψ läßt sich (selbstverständlich rein fiktiv) als das Potential einer bestimmten Elektrizitätsverteilung im Punkte $r = 0$ oder auf der Kugel $r = \infty$ deuten.

Die einfachste Funktion dieser Art ist das Potential einer Punktladung $\frac{1}{r}$. Differenziert man sie nach den *rechtwinkligen* Koordinaten x, y, z , so erhält man neue Lösungen der LAPLACESchen Gleichung, die das Potential von drei, den Koordinatenachsen parallelen *Dipolen* im Punkte $r = 0$ entsprechen und die dem Quadrat von r umgekehrt proportional sind. Ähnlich ergibt eine beliebige lineare Kombination der l -ten Ableitungen von $\frac{1}{r}$ nach x, y, z eine weitere Lösung der Gleichung $\Delta \psi = 0$ von der Gestalt $\psi = \frac{1}{r^{l+1}} H_l(\theta, \varphi)$, die man als Potential eines elektrischen „Multipols l -ter Ordnung“ (d. h. eines Quadrupols bei $l = 2$, eines Oktupols bei $l = 3$ usw.) deuten kann.

Setzt man diese Lösung in die Gleichung

$$\Delta \psi \equiv \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r \psi)}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \Omega \psi = 0$$

ein, so erhält man mit Rücksicht auf die Beziehung

$$\frac{\partial^2 (r \psi)}{\partial r^2} = \frac{l(l+1)}{r^{l+2}} H_l(\theta, \varphi)$$

die folgende Gleichung für den „Richtungsfaktor“ H :

$$\Omega H_l + l(l+1) H_l = 0.$$

Bei $Q = l(l+1)$ stimmt sie mit (12a) vollkommen überein. Wir dürfen also die Funktion $Y = Y_l$, die die Richtungsabhängigkeit der SCHRÖDINGERSchen Wellenfunktion $\psi = F(r) Y_l(\theta, \varphi)$ charakterisiert, mit einer sogenannten *Kugelfunktion* l -ter Ordnung $H_l(\theta, \varphi)$ identifizieren, die dieselbe Bedeutung für das COULOMBSche Potential eines elektrischen Multipols l -ter Ordnung hat. Es sei bemerkt, daß dieses Ergebnis sich ebensogut auf die diskreten wie auf die kontinuierlichen Eigenfunktionen (die dem Falle $A > 0$ entsprechen) bezieht.

Auf den Beweis, daß die Gleichung (12a) keine Eigenfunktionen anderer Art besitzt, wollen wir hier nicht eingehen.

Wir gehen nun zur Lösung der Gleichung (12b) über und schreiben F , bei der Voraussetzung $A < 0$, wie früher in der Form

$$F(r) = c(r) e^{-\alpha r} \quad (\alpha = \sqrt{-A}). \quad (13)$$

Dabei erhalten wir für $c(r)$ statt (4a) die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 c}{dr^2} - 2\alpha \frac{dc}{dr} + \left(\frac{B}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) c = 0. \quad (13a)$$

Ihre Lösung suchen wir wie früher in der Form einer Potenzreihe $c = \sum b_k r^{\mu+k}$. Dabei ergibt sich für die Koeffizienten b_k die Rekursionsgleichung

$$[(k+\mu+1)(k+\mu) - l(l+1)] b_{k+1} - (2\alpha(k+\mu) - B) b_k = 0. \quad (14)$$

Diese Reihe läßt sich auf das s -gliedrige Polynom $b_1 r^{\mu+1} + b_2 r^{\mu+2} + \dots + b_s r^{\mu+s}$ reduzieren, wenn man $b_0 = 0$ und $b_{s+1} = 0$, d. h. $(\mu+1)\mu - l(l+1) = 0$ einerseits und $2\alpha(s+\mu) - B = 0$ andererseits setzt. Dies gibt $\mu = l$ und

$$\alpha = \frac{B}{2(s+l)}. \quad (14a)$$

Man erhält dabei

$$c(r) = (2\alpha r)^l \sum_{k=1}^s (-1)^{k-1} \gamma_k (2\alpha r)^k \quad (15)$$

mit

$$\gamma_{k+1} = \frac{s-k}{(k+l)(k+l+1) - l(l+1)} \quad (k \leq s). \quad (15a)$$

Die Summe

$$s + l = n$$

spielt für den Parameter α und folglich auch für die Energie dieselbe Rolle, wie die oben eingeführte „Hauptquantenzahl“. Die Zahlen s und l entsprechen der „radialen“ und der „azimutalen“ (früher mit k bezeichneten) Quantenzahl der BOHRschen Theorie. In dieser wurde der kleinste Wert von s gleich Null angenommen (kreisförmige Bahn) und der kleinste Wert von l gleich 1 (Ellipsenbahn mit dem Achsenverhältnis $\frac{1}{n}$). In der Wellenmechanik steht es gerade umgekehrt. Der kleinste Wert von s ist hier 1 [wobei das Polynom (15) sich auf ein Glied reduziert]; dementsprechend ist der größte zulässige Wert von l gleich $n - 1$, während der kleinste Null wird ($s = n$). Die Funktion ψ , die einem gegebenen Wert von n und l entspricht, drückt sich durch die Formel

$$\psi \equiv \psi_{n,l} = e^{-\frac{1}{2}en} \varrho_n^l \sum_{k=1}^{n-l} (-1)^{k-1} \gamma_k \varrho_n^{k-1} \cdot Y_l(\theta, \varphi) \quad (16)$$

aus, mit

$$\varrho_n = 2 \alpha_n r = \frac{8 \pi^2 m Z e^2}{h^2 n} = \frac{2 n}{a_n}, \quad (16 a)$$

Das durch $\psi_{n,l}$ dargestellte System von stehenden Wellen hat neben der unendlich fernen Knotenfläche $r = \infty$ noch $s - 1 = n - l - 1$ kugelförmigen Knotenflächen und l weitere Knotenflächen, die durch die Beschaffenheit der Kugelfunktion $Y_l(\theta, \varphi)$ bestimmt werden. Im einfachsten Fall bilden sie eine Anzahl von Kegeln $\theta = \text{konst.}$ mit der gemeinsamen Achse z und eine Anzahl Meridionalebenen $\varphi = \text{konst.}$, die durch diese Achse hindurchgehen. Die Energie W_n oder, mit anderen* Worten, die *Schwingungsfrequenz* der durch die Eigenfunktion $\psi_{n,l}$ dargestellten Wellen hängt nur von der Gesamtzahl n aller Knotenflächen, nicht aber von ihrer Einteilung und Gestalt ab.

§ 2. Quantelung des Impulsmomentes und die Auswahlregeln.

Wir können hier die allgemeine Theorie der Kugelfunktionen, die in den Eigenfunktionen $\psi_{n,l}$ auftreten, nicht entwickeln. Dies ist aber auch kaum nötig, wenn wir uns an ihre Bedeutung in der Theorie des Potentials von elektrischen Multipolen erinnern. So hat man z. B. bei $l = 1$ nach dem bekannten Ausdruck $\psi = \frac{p}{r^2} \cos(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ für das Potential eines Dipols mit dem elektrischen Moment \mathbf{p}

$$Y_1(\theta, \varphi) = \cos(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{p_x}{p} \sin \theta \cos \varphi + \frac{p_y}{p} \sin \theta \sin \varphi + \frac{p_z}{p} \cos \theta,$$

ferner bei $l = 2$

$$Y_2(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} [3 \cos(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1) \cos(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2) - \cos(\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2)],$$

wo \mathbf{p}_1 und \mathbf{p}_2 zwei beliebige Einheitsvektoren sind, die die Achsen eines Quadrupols bestimmen, usw.

Im allgemeinen Fall läßt sich die Funktion $Y_l(\theta, \varphi)$ als die Summe von $2l + 1$ Gliedern von der Gestalt

$$P_l(\cos \theta), \quad \sin^m \theta P_l^{(m)}(\cos \theta) \cos m \varphi, \quad \sin^m \theta P_l^{(m)}(\cos \theta) \sin m \varphi \quad (17)$$

darstellen, mit beliebigen Koeffizienten C_l, A_l^m, B_l^m , wo $P_l(\cos \theta)$ die einfachste Kugelfunktion l -ter Ordnung bedeutet, die nur von dem Winkel θ (oder von dem Kosinus dieses Winkels) abhängt, während $P_l^{(m)}(\cos \theta)$ ihre m -te Ableitung nach dem Argument $\cos \theta$ ist.

$P_l(\cos \theta)$ heißt die „zonale“ Kugelfunktion. Sie bestimmt die Richtungsabhängigkeit des Potentials eines Multipols mit l -facher z -Achse. Sie kann dementsprechend in Verbindung mit der Beziehung $z = r \cos \theta$ durch die Formel

$$P_l(\cos \theta) \sim r^{l+1} \frac{\partial^l}{\partial z^l} \left(\frac{1}{r} \right) \quad (17a)$$

ausgedrückt werden. Die anderen Funktionen (17) ergeben sich am einfachsten, wenn man die Lösungen der Gleichung $\Omega Y_l + l(l+1) Y_l = 0$ in der Form des Produktes von $\cos m \varphi$ oder $\sin m \varphi$ mit einer Funktion von θ sucht.

Statt der reellen Funktionen ist es besonders in der Wellenmechanik zweckmäßig, komplexe Funktionen

$$\sin^m \theta P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{i m \varphi}, \quad \sin^m \theta P_l^{(m)}(\cos \theta) e^{-i m \varphi}$$

zu benutzen und sie mit komplexen Koeffizienten A_l^m und B_l^m zu multiplizieren.

Die Zahl m kann hier alle Werte von Null bis l annehmen. Führt man neben der positiven auch negative Werte von m im Intervall

$$-l \leq m \leq l$$

ein, so reduzieren sich die betrachteten $2l + 1$ Kugelfunktionen auf dieselbe Gestalt

$$Y_{lm} = \sin^{|m|} \theta P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{i m \varphi}. \quad (17b)$$

Alle diese Eigenfunktionen sind voneinander linear unabhängig und genügen der Orthogonalitätsbedingung

$$\int Y_{lm}^* Y_{l'm'} d\omega = 0 \quad (m \neq m'), \quad (18)$$

wo $d\omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ das Element eines räumlichen Winkels (oder einer Kugelfläche vom Radius 1) bedeutet. Diese Relation ergibt sich unmittelbar aus der Formel

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m'-m)\varphi} d\varphi = 0 \quad \text{für } m \neq m'.$$

Außerdem gilt bei $l \neq l'$ die aus der allgemeinen Theorie der Eigenfunktionen folgende Orthogonalitätsbeziehung

$$\int Y_{lm}^* Y_{l'm'} d\omega = 0 \quad (l \neq l'), \quad (18a)$$

unabhängig davon, ob $m' \neq m$ oder $m' = m$ ist.

Man kann also sagen, daß zu jedem Eigenwert $Q = l(l + 1)$ der Gleichung $\Omega Y + Q Y = 0$ ($2l + 1$) unabhängige Eigenfunktionen gehören, wobei (17b) die einfachste orthogonalisierte Form dieser Funktionen darstellt.

Dementsprechend gehört zu jedem Eigenwert W_n der SCHRÖDINGERschen Gleichung (1) für den hier betrachteten Fall eines wasserstoffähnlichen Systems eine Gesamtheit von

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (19)$$

orthogonalen Funktionen

$$\psi_{nlm} = F_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (19a)$$

die ebensoviel verschiedenstationäre Zustände mit derselben Energie W_n darstellen.

Da nach dem PAULISchen Prinzip jeder wasserstoffähnliche Zustand in einem komplizierten Atom höchstens durch zwei (entgegengesetzt orientierte) Elektronen vertreten werden kann, erhalten wir sofort die Erklärung der Tatsache, daß eine n -quantige Schale bei voller Besetzung $2n^2$ Elektronen enthält.

Diese Tatsache ließ sich auf Grund der BOHRschen Theorie nicht einwandfrei erklären, da hier die Anzahl der entarteten Zustände von n^2 verschieden war. Neben der azimutalen Quantenzahl l benutzte die BOHRsche Theorie noch eine dritte, „magnetische“ Quantenzahl m , die die *Neigung* ϑ der Elektronenbahn — oder genauer der Bahnachse — zu einer gegebenen ausgezeichneten Richtung nach der Formel

$$\cos \vartheta = \frac{m}{l}$$

bestimmte und die, ebenso wie die oben eingeführte Zahl m , alle ganzzahligen Werte zwischen $-l$ und $+l$ annehmen konnte. Die ausgezeichnete Richtung wurde dabei als die Richtung eines schwachen äußeren Magnetfeldes aufgefaßt; bei Fehlen eines solchen Feldes schien die durch die obige Formel bestimmte „Richtungsquantelung“ jeden Sinn zu verlieren.

Da nun in der BOHRschen Theorie die azimutale Quantenzahl l alle Werte von 1 bis n annehmen konnte, ergab sich hier für den Entartungsgrad die Zahl

$$\sum_{l=1}^n (2l + 1) = n(n + 2)$$

statt der geforderten und durch die Wellenmechanik tatsächlich gelieferten Zahl n^2 .

In der BOHRschen Theorie hatten die Quantenzahlen n, l, m neben einer geometrischen auch eine dynamische Bedeutung. Und zwar bestimmten sie vom geometrischen Standpunkt die große Halbachse der

Bahnellipse (a_n), ihr Achsenverhältnis $\left(\frac{l}{n}\right)$ und ihre Neigung $\left(\frac{m}{l}\right)$ zu einer ausgezeichneten Richtung z . Vom dynamischen Standpunkt bestimmten sie die drei fundamentalen Bewegungskonstanten: die Energie W_n , das mechanische Moment oder Impulsmoment $M = \frac{h}{2\pi} l$ und die Projektion des letzteren auf die ausgezeichnete Richtung $M_z = \frac{h}{2\pi} m$.

In der Wellenmechanik erhalten diese Zahlen einen ganz neuen geometrischen Sinn. Im Falle von stehenden Wellen charakterisieren sie, wie schon oben erwähnt wurde, die Anzahl der Knotenflächen verschiedener Art. Und zwar bedeutet hier m die Anzahl der meridionalen Knotenebenen $\varphi = \text{konst.}$, $l - m$ die Anzahl der Knotenkegeln $\theta = \text{konst.}$ (die durch die Wurzeln der Gleichung $P_l^m(\cos \theta) = 0$ bestimmt werden) und die Differenz $n - l - 1$ die Anzahl der Knotenkugeln (mit Ausschluß der unendlich entfernten Kugel). Wenn man statt der reellen Kugelfunktionen (17) die komplexen (17b) benutzt, so fallen die meridionalen Knotenebenen aus; statt rein stehender Wellen erhalten wir dabei Wellen vom gemischten Typus, die in bezug auf r und θ „stehen“ und gleichzeitig um die Z -Achse laufen. Diese Wellen entsprechen offenbar der Umlaufsbewegung des Elektrons bei einem bestimmten Umlaufssinn.

Es läßt sich leicht zeigen, daß dann die Zahl m ebenso wie n in der Wellenmechanik dieselbe dynamische Bedeutung behält wie in der BOHRschen Theorie, während die Zahl l das Impulsmoment in einer etwas verschiedenen Weise bestimmt.

Das Impulsmoment muß dabei ebenso wie die Energie zunächst als *Operator* definiert werden. Ein Operator F , der einer Bewegungskonstante entspricht, ist bekanntlich (vgl. Kap. III § 4) durch das Verschwinden seiner nichtdiagonalen Matrixelemente charakterisiert, während die diagonalen Elemente als seine Mittelwerte für die entsprechenden stationären Zustände oder auch als seine „Eigenwerte“ (in demselben Sinne wie für den Energieoperator H) aufgefaßt werden können.

Wenn kein äußeres Magnetfeld vorhanden ist, sind die Impulskomponenten des Elektrons durch die Operatoren $\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}$, $\hat{p}_y = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}$, $\hat{p}_z = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z}$ definiert. Dementsprechend läßt sich der dem Impulsmoment entsprechende Operator \mathfrak{M} durch die Formel

$$\mathfrak{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{r} \times \text{grad}$$

definieren oder, in Komponenten, durch

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \frac{h}{2\pi i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), & M_y &= \frac{h}{2\pi i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \\ M_z &= \frac{h}{2\pi i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right). \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Mit Rücksicht auf die Transformationsformeln (11) erhalten wir

$$\frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial r} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial r},$$

d. h.

$$\begin{aligned} r \frac{\partial}{\partial r} &= r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial y} + r \cos \theta \frac{\partial}{\partial z} \\ &= x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}$$

und ebenso

$$\frac{\partial}{\partial \varphi} = -r \sin \theta \sin \varphi \frac{\partial}{\partial x} + r \sin \theta \cos \varphi \frac{\partial}{\partial y} = x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x}.$$

Es gilt also:

$$M_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (20a)$$

Man hat ferner nach (20)

$$\begin{aligned} M^2 &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[y^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} - y \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial y} \right) - z \frac{\partial}{\partial y} \left(y \frac{\partial}{\partial z} \right) + \dots \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[(y^2 + z^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - 2x \frac{\partial}{\partial x} - \dots \right] \\ &= -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[(r^2 - x^2) \frac{\partial^2}{\partial x^2} - 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} - 2x \frac{\partial}{\partial x} - \dots \right], \end{aligned}$$

wo die mit ... bezeichneten Glieder sich aus den aufgeschriebenen durch zyklische Permutation der Koordinaten x, y, z ergeben. Wegen der Identität

$$\left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 = x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + x \frac{\partial}{\partial x} + \dots + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + \dots$$

oder

$$x^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \dots + 2yz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + \dots = \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - r \frac{\partial}{\partial r}$$

kann man den vorhergehenden Ausdruck in der Gestalt:

$$M^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[r^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 - r \frac{\partial}{\partial r} \right]$$

schreiben. Daraus folgt

$$\Delta = -\frac{4\pi^2}{\hbar^2} \frac{1}{r^2} M^2 + \frac{1}{r^2} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} = -\frac{4\pi^2}{\hbar^2} M^2 + \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r},$$

oder mit Rücksicht auf

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Omega$$

[vgl. (11a)]:

$$M^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \Omega. \quad (20b)$$

Durch Anwendung dieses Operators und des Operators (20a) auf die Funktion $\psi_{nlm} = F_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ erhalten wir

$$M^2 \psi_{nlm} = F_{nl}(r) M^2 Y_{lm} = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} F_{nl} \Omega Y_{lm},$$

d. h. gemäß der Gleichung $\Omega Y_{lm} + l(l+1)Y_{lm} = 0$:

$$M \psi_{nlm} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} l(l+1) \psi_{nlm},$$

und ebenso wegen $\frac{\partial}{\partial \varphi} Y_{lm} = im$:

$$M_z \psi_{nlm} = \frac{\hbar}{2\pi} m \psi_{nlm}.$$

Daraus sieht man, daß die Funktionen ψ_{nlm} als die Eigenfunktionen nicht nur des Energieoperators H allein, sondern gleichzeitig der beiden Operatoren M^2 und M_z angesehen werden können. Den drei Integralen der korpuskularmechanischen Gleichungen: $H = \text{konst.}$, $M^2 = \text{konst.}$ und $M_z = \text{konst.}$ entsprechen in der Wellenmechanik die drei Gleichungen

$$(H - W) \psi = 0, \quad (M^2 - C) \psi = 0, \quad (M_z - D) \psi = 0, \quad (21)$$

die sich durch *dieselben* Eigenfunktionen ψ_{nlm} befriedigen lassen, wobei jede solche Funktion zum *Eigenwerttripler*

$$W = W_n, \quad C = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} l(l+1), \quad D = \frac{\hbar}{2\pi} m \quad (21a)$$

gehört.

Es muß beachtet werden, daß die beiden letzten Gleichungen (21) *keine Folge* der ersten sind, sondern zur Beseitigung der mit der Entartung verknüpften Unbestimmtheit in der Gestalt der Funktion ψ dienen.

Die Eigenwerte von M^2 und M_z kann man freilich einfach als die Diagonalelemente der entsprechenden Matrizen auffassen. Es gilt in der Tat, wenn die Funktionen ψ_{nlm} normiert sind,

$$\left. \begin{aligned} M^2_{nlm, nlm} &= \int \psi_{nlm}^* M^2 \psi_{nlm} dV = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} l(l+1) \\ (M_z)_{nlm, nlm} &= \int \psi_{nlm}^* M_z \psi_{nlm} dV = \frac{\hbar}{2\pi} m \end{aligned} \right\} \quad (21b)$$

Es wäre sinnlos, die Größe $\frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{l(l+1)}$ als den Betrag des Impulsmomentes zu definieren. Dieser Betrag würde dem Operator $M = \frac{\hbar}{2\pi i} \sqrt{\Omega}$ entsprechen, der sich nicht bequem handhaben läßt und kein praktisches Interesse bietet.

Die oben angeführten Ausdrücke für die Funktionen ψ_{nlm} erlauben es, die Wahrscheinlichkeiten der verschiedenen spontanen oder durch Licht induzierten Übergänge $(n, l, m) \rightarrow (n', l', m')$ zu berechnen. Diese

Übergangswahrscheinlichkeiten sind bestimmt durch die entsprechenden Matrixelemente der Koordinaten, die man gemäß den Transformationsformeln (11) in der Form

$$z_{nlm, n'l'm'} = \int_0^\infty dr r^3 F_{nl}^* F_{n'l'} \int Y_{lm}^* Y_{l'm'} \cos \theta d\omega \quad (22)$$

$$(x \pm iy)_{nlm, n'l'm'} = \int_0^\infty dr r^3 F_{nl}^* F_{n'l'} \int Y_{lm}^* Y_{l'm'} \sin \theta e^{\pm i\varphi} d\omega \quad (22a)$$

darstellen kann.

Es sei bemerkt, daß $\cos \theta$ und $\sin \theta e^{\pm i\varphi}$ die einfachsten Kugelfunktionen vom Typus Y_{lm} sind: man hat nämlich $\cos \theta = Y_{1,0}$ und $\sin \theta e^{\pm i\varphi} = Y_{1,\pm 1}$. Man kann nun leicht zeigen, daß das Produkt von zwei solchen Funktionen $Y_{l'm'}$ $Y_{l''m''}$ sich als eine lineare Kombination der Funktionen $Y_{l'+l'', m'+m''}$, $Y_{l'+l''-2, m'+m''}$, $Y_{l'+l''-4, m'+m''}$ usw. darstellen läßt. Daraus folgt, mit Rücksicht auf die Orthogonalitätsbedingungen (18) und (18a), daß das Integral

$$\int Y_{lm}^* Y_{l'm'} \cos \theta d\omega$$

nur dann von Null verschieden sein kann, wenn

$$l' - l = \pm 1, \quad m' - m = 0 \quad (23)$$

ist, während das Integral

$$\int Y_{lm}^* Y_{l'm'} \sin \theta e^{\pm i\varphi} d\omega$$

nur bei

$$l' - l = \pm 1, \quad m' - m = \pm 1 \quad (23a)$$

von Null verschieden bleibt.

Die Formeln (23) und (23a) drücken die bekannten „Auswahlregeln“ für die Quantenzahlen l und m aus. Diese Auswahlregeln, die die miteinander kombinierenden Zustände wasserstoffähnlicher Atome bestimmen, sind in der BOHRschen Theorie zunächst empirisch auf Grund spektroskopischer Daten und später auf Grund des Korrespondenzprinzips aufgestellt worden. — Da bei der Bedingung (23) die Matrixelemente (22a) verschwinden und nur die Elemente (22) von Null verschieden sind, so muß bei Übergängen dieser Art ($m' = m$) *linear polarisiertes Licht* ausgestrahlt werden, genau so, als ob das Elektron parallel zur z -Achse schwingen würde. Bei Übergängen vom Typus (23a) sind dagegen die ausgestrahlten Lichtschwingungen in der (x, y) -Ebene zirkular polarisiert, und zwar in entgegengesetzten Richtungen für $m' = m + 1$ und $m' = m - 1$. Diese Ergebnisse stimmen vollkommen überein mit den Beobachtungen am (normalen) ZEEMAN-Effekt, wobei die ausgezeichnete z -Richtung für alle Atome durch das äußere Magnetfeld definiert wird (s. unten § 6).

Die Hauptquantenzahl n kann sich bei spontanen Übergängen beliebig ändern: die Übergangswahrscheinlichkeiten bleiben dabei stets von Null verschieden. Ihre Berechnung ist im allgemeinen ziemlich schwierig.

Nach W. PAULI drücken sich die *Intensitäten*, d. h. die mit $h\nu$ multiplizierten Übergangswahrscheinlichkeiten, für Übergänge in den Normalzustand ($n' = 1, l' = m' = 0$) aus allen damit kombinierenden Zuständen n durch die Formel

$$J_{n,1} = \text{konst} \cdot \frac{(n-1)^{2n-1}}{n(n+1)^{2n+1}} \quad (24)$$

aus. Für große Werte von n nehmen diese Intensitäten ungefähr wie $\frac{1}{n^3}$ ab. Beim Wasserstoff bilden die entsprechenden Spektrallinien die (im Ultraviolett liegende) LYMAN-Serie

$$\nu_{n1} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad \left(R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} = \text{RYDBERGSche Konstante} \right).$$

Für die Intensitäten der Linien der BALMER-Serie

$$\nu_{n2} = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

die den Übergängen in die entartete Zustandsgruppe $n' = 2, l = 0, 1, m = 0, \pm 1$ entsprechen, ergibt sich die Formel

$$J_{n,2} = \text{konst} \cdot \frac{(n-2)^{2n-3}}{n(n+2)^{2n+3}} (3n^2 - 4) (5n^2 - 4). \quad (24a)$$

Diese Formeln gelten selbstverständlich nicht nur für Wasserstoff, sondern auch für das ionisierte Helium, zweifach ionisiertes Lithium usw.

§ 3. Störungstheorie der wasserstoffähnlichen Systeme; Aufspaltung der stationären Zustände.

Die für die wasserstoffähnlichen Systeme charakteristische n^2 -fache Entartung der zu demselben Wert der Hauptquantenzahl gehörigen stationären Zustände wird durch irgendwelche sich auf das COULOMBSche Feld des Kernes superponierende zeitlich konstante Kraftfelder teilweise oder vollständig aufgehoben. Wir wollen hier drei Arten solcher Störungsfelder betrachten:

- a) ein inneres radialsymmetrisches Feld,
- b) ein äußeres magnetisches Feld (ZEEMAN-Effekt),
- c) ein äußeres elektrisches Feld (STARK-Effekt).

a) Durch ein radialsymmetrisches elektrisches Feld läßt sich näherungsweise die Wirkung darstellen, die in einem komplizierten Atom die inneren Elektronen auf ein ausgezeichnetes äußeres Elektron ausüben.

Wir fassen z. B. ein Lithiumatom ins Auge. Man kann hier die Rückwirkung des äußeren Elektrons auf die inneren Elektronen vernach-

lässigen und diese dementsprechend (vgl. Kap. III § 10) durch eine stetige radialsymmetrische Ladungsverteilung ersetzen. Das resultierende elektrische Feld des positiven Kernes (Ladung $3e$) und der ihn umgebenden negativen Wolke (Ladung $-2e$) wird dabei ebenfalls radialsymmetrisch sein. Für die potentielle Energie des äußeren Elektrons muß sich dementsprechend ein Ausdruck von der Form

$$U = -e^2 \frac{Z(r)}{r} \quad (25)$$

ergeben, wo $Z(r)$ — die effektive Kernladungszahl — eine zunächst unbekannte Funktion von r bedeutet, die bei großen Abständen gleich 1 und bei kleinen Abständen gleich 3 wird. Eine solche Funktion kann man am einfachsten in der Form

$$Z(r) = 1 + 2e^{-\frac{r}{a}} \quad (25a)$$

darstellen, wo der Parameter a als der „effektive“ Radius der negativen Wolke definiert werden darf.

Dieser Ansatz läßt sich leicht rechtfertigen, wenn man die Ladungsdichte ρ näher betrachtet und daraus das Potential φ oder die potentielle Energie $-e\varphi = U$ gemäß der POISSONSchen Gleichung

$$\Delta U = 4\pi e \rho \quad (26)$$

bestimmt.

Bei einem wasserstoffähnlichen System wird die SCHRÖDINGERSche Eigenfunktion für den Normalzustand durch die Formel

$$\psi = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}$$

dargestellt. Die Ladungsdichte der entsprechenden Elektronenwolke ist gleich $-e\psi^2$. Die Ladungsdichte der durch die beiden inneren Elektronen des Lithiums gebildeten Wolke kann man folglich durch die Formel

$$\rho = -2e \frac{\alpha^3}{\pi} e^{-2\alpha r} \quad (26a)$$

ausdrücken mit

$$\alpha \stackrel{\circ}{=} \frac{3}{a_0},$$

wo a_0 den BOHRschen Radius der einquantigen Kreisbahn im Wasserstoffatom bedeutet.

Wegen der radialen Symmetrie reduziert sich die POISSONSche Gleichung auf

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rU) = 4\pi e \rho = -e^2 (2\alpha)^3 e^{-2\alpha r},$$

d. h. mit $2\alpha = \beta$ und $(2\alpha)^3 e^2 = A$:

$$\frac{d^2}{dr^2} (rU) = -A e^{-\beta r} r = A \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta r}.$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} rU &= A \frac{\partial}{\partial \beta} \int dr \int d\gamma e^{-\beta r} = A \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{e^{-\beta r}}{\beta^2} + c_1 r + c_2 \\ &= -A e^{-\beta r} \left(\frac{2}{\beta^3} + \frac{r}{\beta^2} \right) + c_1 r + c_2. \end{aligned}$$

Die Integrationskonstanten c_1 und c_2 sind hier aus den Grenzbedingungen $rU = -3e^2$ für $r = 0$ und $rU = -e^2$ für $r = \infty$ zu bestimmen.

Dies gibt $c_1 = 0$ und $c_2 = \frac{2A}{\beta^3} - 3e^2$. Es wird also

$$U = \frac{1}{r} \left(\frac{2A}{\beta^3} - 3e^2 \right) - \frac{A e^{-\beta r}}{\beta^3} \left(\frac{2}{r} + \beta \right)$$

oder

$$U = -e^2 \left[\frac{1}{r} + e^{-\beta r} \left(\frac{2}{r} + \beta \right) \right], \tag{27}$$

was einer effektiven Kernladung

$$Z(r) = 1 + 2e^{-\beta r} \left(1 + \frac{1}{2} \beta r \right) \tag{27a}$$

entspricht. Diese Formel ist von demselben Typus wie die Formel (25a) bei $\beta = \frac{1}{a}$ und unterscheidet sich — nicht sehr wesentlich — nur im intermediären Gebiet $r \lesssim a$.

Die exakte Integration der SCHRÖDINGERSchen Gleichung für das äußere Elektron bei einer potentiellen Energie von der Form (25a) oder (27) läßt sich nicht durchführen.

Es ist aber von vornherein klar, daß man in diesem Falle Eigenfunktionen von der Gestalt

$$\psi_{nlm} = F_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

erhalten muß, die sich von den wasserstoffähnlichen Funktionen nur hinsichtlich des Abstandsfaktors $F_{nl}(r)$ unterscheiden und die zu Eigenwerten W_{nl} , die von den beiden Quantenzahlen n und l abhängig sind, gehören. Die Entartung in bezug auf die azimutale Zahl l , die für das COULOMBSche Feld charakteristisch ist und die der Unabhängigkeit der Energie einer KEPLER-Bahn von dem Achsenverhältnis entspricht, ist also in diesem Fall aufgehoben.

Die oben aufgestellten Auswahlregeln bleiben für die Zahlen l und m , da sie nur mit dem Richtungsfaktor Y_{lm} verknüpft sind, auch in dem betrachteten Fall exakt gültig, ebenso wie die Formeln (21b) für die Eigenwerte des Quadrates des Impulsmoments und seiner Projektion auf die z -Achse.

Bei der angenäherten Lösung des betrachteten Problems nach der Störungsmethode muß man die Störungsfunktion durch die Formel

$$U' = U - \left(-Z_{\text{eff}} \cdot \frac{e^2}{r} \right) = (Z_{\text{eff}} - 1) \frac{e^2}{r} - e^2 e^{-\beta r} \left(\frac{2}{r} + \beta \right) \tag{27b}$$

definieren, wo Z_{eff} eine konstante effektive Kernladungszahl bedeutet, die derart zu wählen ist, daß man die beste nullte Näherung erhält. Dies bedeutet, daß die Matrixelemente der Störungsfunktion für die in Betracht kommenden wasserstoffähnlichen Zustände möglichst klein sein müssen. Dementsprechend ist die Zahl Z_{eff} eine gewisse Funktion der Hauptquantenzahl n . Bei großen Werten von n , die gemäß der BOHRschen Theorie entfernten Quantenbahnen entsprechen, kann man einfach $Z_{\text{eff}} = 1$ setzen.

Für einen gegebenen Wert von n erhalten wir in nullter Näherung eine Gesamtheit von n^2 Zuständen mit derselben Energie W_n^2 . Um die durch die Störung bedingte Aufspaltung dieses Energieniveaus zu berechnen, müssen wir zunächst prüfen, ob die nichtdiagonalen Elemente der Störungsfunktion in bezug auf diese n^2 Zustände verschwinden oder nicht. Da U' nur von r abhängt, so hat man:

$$U'_{nlm, n'l'm'} = \int_0^\infty U' F_{nl}^* F_{n'l'} r^2 dr \cdot \int Y_{lm}^* Y_{l'm'} d\omega. \quad (28)$$

Wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen bleibt dieser Ausdruck nur bei $l' = l$ und $m' = m$, d. h. nur für die Diagonalelemente von Null verschieden. Wenn die Kugelfunktionen Y_{lm} auf 4π , d. h. gemäß der Formel

$$\int |Y_{lm}|^2 d\omega = 4\pi$$

normiert sind, so erhalten wir

$$U'_{nlm, nlm} \equiv W'_{nl} = 4\pi \int_0^\infty U' |F_{nl}|^2 r^2 dr. \quad (28b)$$

Die Berechnung dieses Integrals ist ziemlich umständlich, bietet aber keine prinzipielle Schwierigkeiten. Für die Funktion F_{nl} ist hier der in (16) bei $Y_l(\theta, \varphi)$ stehende Faktor einzusetzen:

$$F_{nl} = e^{-\frac{1}{2} \varrho_n} \varrho_n^l \sum_{k=1}^{n-1} (-1)^{k-1} \gamma_k \varrho_n^{k-1} \quad (\varrho_n = 2\alpha_n r).$$

b) Wir denken uns jetzt ein wasserstoffähnliches — oder ein lithiumähnliches — Atom in einem homogenen äußeren *Magnetfeld*. Die Richtung dieses Feldes wählen wir zur Z -Achse und setzen seine Stärke \mathfrak{H} als klein voraus, so daß man seine Wirkung als Störung behandeln darf.

Der einem schwachen Magnetfeld mit dem Vektorpotential \mathfrak{A} entsprechende Störungsoperator ist [vgl. Kap. III § 7 Formel (42)]:

$$H' = + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{e}{c m_0} \mathfrak{A} \cdot \text{grad} \quad (29)$$

(die Ladung des Elektrons ist hier mit $-e$ und nicht, wie früher, mit $+e$ bezeichnet). Es gilt dabei allgemein

$$H_x = \frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z}, \quad H_y = \frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x}, \quad H_z = \frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}.$$

Im betrachteten Fall $H_x = H_y = 0$, $H_z = \text{konst.}$ kann man demnach setzen

$$A_x = -\frac{1}{2} H_z \cdot y, \quad A_y = \frac{1}{2} H_z \cdot x, \quad A_z = 0$$

und ferner

$$\mathfrak{A} \cdot \text{grad} = \frac{1}{2} H_z \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} H_z \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (29a)$$

d. h. gemäß (20a):

$$H' = \frac{e}{2c m_0} H_z \mu_z = \frac{e}{2c m_0} \mathfrak{S} \cdot \mathfrak{M}. \quad (29b)$$

Diese Formel entspricht dem üblichen Ausdruck für die Energie eines „Magnetons“ mit dem Moment

$$\mathfrak{M}_{\text{Mag}} = -\frac{e}{2c m_0} \mathfrak{M}$$

in einem homogenen Magnetfeld \mathfrak{S} . Der Faktor $-\frac{e}{2c m_0}$ stimmt mit dem bekannten Verhältnis zwischen dem magnetischen und mechanischen Moment einer Elektronenbahn überein.

Es ist leicht zu sehen, daß die nicht diagonalen Matrixelemente des Störungsoperators H' in bezug auf die $2l + 1$ entarteten Zustände, die zu einem bestimmten Eigenwert W_{nl} gehören, oder in bezug auf die n^2 Zustände, die dem Eigenwert W_n^0 gehören (falls die l -Entartung nicht aufgehoben ist), verschwinden.

Folglich ergibt sich für die magnetische Zusatzenergie die Formel

$$W'_{nlm} = H'_{nlm, nlm} = \frac{e}{2c m_0} H_z \cdot (M_z)_{nlm, nlm},$$

d. h. mit Rücksicht auf (21b)

$$W'_{nlm} \equiv W'_m = \frac{e H_z}{2c m_0} \cdot \frac{h}{4\pi} m \quad (-l \leq m \leq l). \quad (30)$$

Diese Formel ist identisch mit derjenigen, die sich auf Grund der BOHRschen Theorie ergibt.

Da nur solche Übergänge möglich sind, bei denen die „magnetische Quantenzahl“ m um 1 springt oder unverändert bleibt, so muß jede Spektrallinie unter dem Einfluß des Magnetfeldes sich in drei Linien aufspalten — eine unverschobene und zwei neue Linien, die in entgegengesetzten Richtungen um den Betrag

$$\Delta \nu = \frac{e H_z}{4\pi m_0 c} \quad (30a)$$

verschoben sind. Die unverschobene Linie muß dabei, nach dem vorher Gesagten, linear polarisiert — und zwar parallel zum Feld — erscheinen, während die beiden verschobenen Linien zirkular polarisiert — senkrecht zum Feld und in entgegengesetztem Sinne — sein müssen.

Diese Ergebnisse entsprechen dem „normalen ZEEMAN-Effekt“, der beim Wasserstoff und in einigen Spektralserien komplizierterer Atome

beobachtet wird. Im Lithiumspektrum ist die magnetische Aufspaltung der Spektrallinien schon viel komplizierter. Wie wir unten sehen werden, hängt dies damit zusammen, daß die zwei entgegengesetzten Orientierungen des Elektrons beim Vorhandensein der verhältnismäßig kräftigen Radialstörung (die von den inneren Elektronen herrührt) zu einer weiteren, komplizierteren Aufspaltung der Linien und Energieniveaus führen (anomaler ZEEEMAN-Effekt).

c) Wir wollen nun die Störung betrachten, die ein homogenes *elektrisches* Feld hervorruft. Die Richtung dieses Feldes sei, wie früher, parallel zur Z -Achse und seine Stärke $E_z = E$ als klein vorausgesetzt. Die Störungsfunktion ist:

$$H' = U' = e E z. \quad (31)$$

Es gilt also

$$U'_{nlm, n'l'm'} = e E z_{nlm, n'l'm'}.$$

Diese Matricelemente sind nur bei $m' = m$ und $l' = l \pm 1$ von Null verschieden. Wenn keine Entartung in bezug auf l vorliegt, so daß nur die Matricelemente $U'_{nlm, nlm} = U'_{mm}$ in Betracht kommen, verschwinden also wie die nichtdiagonalen, so auch die diagonalen Elemente. Dann muß also auch die elektrische Zusatzenergie *in erster Näherung* verschwinden. Dies bedeutet, daß in der Reihe $W' = \alpha_1 E + \frac{\alpha_2}{2} E^2 + \dots$, die diese Energie als Funktion der Feldstärke darstellt, der Koeffizient bei der ersten Potenz von E gleich Null ist.

Um die Zusatzenergie in *zweiter* Näherung zu ermitteln, genügt es, wie man leicht sieht, in die Formel $U'_{nlm, nlm} = e E z_{nlm, nlm}$ die durch 2 dividierte *erste* Näherung für $z_{nlm, nlm}$ einzusetzen. Diese erste Näherung ergibt sich aus der allgemeinen Formel (59a) § 7 Kap. III, wenn man noch die Indizes n und k durch die Indextripel nlm bzw. $n'l'm'$ ersetzt. Es gilt also mit Rücksicht auf $z'_{nlm, nlm} = 0$:

$$\begin{aligned} z_{nlm, nlm} &= 2 \sum_{n'l'm'} \frac{U'_{nlm, n'l'm'} z'_{n'l'm', nlm}}{W'_{n'l'm'} - W'_{nlm}} \\ &= 2 \sum_{n'} \left(\frac{U'_{nlm; n', l+1, m} z'_{n', l+1, m; nlm}}{W'_{n, l+1, m} - W'_{nlm}} + \frac{U'_{nlm; n', l-1, m} z'_{n', l-1, m; nlm}}{W'_{n, l-1, m} - W'_{nlm}} \right), \end{aligned}$$

d. h. folglich

$$W' = \frac{1}{2} \alpha_2 E^2 \quad (31 a)$$

mit

$$\alpha_2 = 2 e^2 \sum_n \left(\frac{z_{nl, n'l+1}^2}{W'_{n, l+1} - W'_{nl}} - \frac{z_{nl, n'l-1}^2}{W'_{nl} - W'_{n', l-1}} \right) \quad (31 b)$$

(der Index $m = m'$ ist hier weggelassen). Man kann selbstverständlich dasselbe Ergebnis direkt auf Grund der allgemeinen Formel (60a) Kap. III für die betrachtete (zweite) Näherung erhalten.

Die Formel (31a) entspricht der üblichen Vorstellung von der von einem äußeren Feld induzierten elektrischen Polarisation; die Polarisation ist dabei proportional zur Feldstärke und dementsprechend die Polarisationsenergie proportional zum Quadrat der Feldstärke.

Andere Verhältnisse ergeben sich dagegen, wenn das betrachtete System ein eigenes elektrisches Moment von fester mittlerer Größe und Richtung besitzt. Dann muß die Energie in erster Näherung proportional zur ersten Potenz der Feldstärke sein.

Bei einem Wasserstoffatom (oder einem wasserstoffähnlichen System) trifft man diesen Fall gerade dann, wenn der ungestörte Zustand nicht nur in bezug auf m , sondern auch in bezug auf l entartet ist; denn einer solchen Entartung entspricht korpuskulartheoretisch eine Bewegung des Elektrons in einer fest orientierten Ellipsenbahn ohne Präzession in der Bahnebene (diese Präzession ist mit der Aufspaltung der l -Niveaus verknüpft), wobei der Mittelwert von z im allgemeinen von Null verschieden bleibt.

Bei einer l -Entartung kann man die elektrische Zusatzenergie durch die Diagonalelemente der Störungsmatrix $U'_{nlm, n'l'm'}$ nicht bestimmen, da dann einige der nichtdiagonalen Elemente — nämlich solche, für die $m' = m$ und $l' = l \pm 1$ ist — von Null verschieden sind. Wir müssen also in diesem Fall, nach der allgemeinen Störungstheorie der entarteten Systeme, statt der ursprünglichen n^2 Eigenfunktionen

$$\sigma_{lm} \equiv F_{nl}(r) Y_{lm} \quad (n = \text{konst.})$$

n^2 neue Eigenfunktionen

$$\bar{\sigma}_k = \sum_{l,m} \gamma_{k,lm} \sigma_{lm} \quad (32)$$

eingeführen. Die (normierten) Transformationskoeffizienten $\gamma_{k,lm}$ sind dabei aus den Gleichungen

$$\sum_{l',m'} U'_{lm,l'm'} = W' \gamma_{lm}$$

und die Werte der Störungsenergie $W' = W'_1, W'_2, \dots, W'_n$ aus der Säkulargleichung, die ihre Lösbarkeitsbedingung darstellt, zu bestimmen (jedem Wert von $W' = W'_k$ entspricht das Koeffizientensystem $\gamma_{k,lm}$). Setzt man zur Abkürzung

$$U'_{l,m;l-1,m} = U'_{l-1,m;l,m} \equiv T'_{lm} \quad (l = 1, 2, \dots, n-1), \quad (32a)$$

so kann man die obigen Gleichungen auch in der Form

$$T'_{l+1,m} \gamma_{l+1,m} + T'_{lm} \gamma_{l-1,m} = W' \gamma_{lm} \quad (32b)$$

schreiben.

Bei gegebenem Wert von m kann l die Werte von $|m|$ bis $n-1$ annehmen. Mit Rücksicht auf $T'_{|m|,m} = 0$ und $T'_{n,m} = 0$ erhalten

wir demnach

$$\left. \begin{aligned} & -W' \gamma_{|m|,m} + T'_{|m|+1,m} \gamma_{|m|+1,m} = 0 \\ T'_{|m|+1,m} \gamma_{|m|,m} - W' \gamma_{|m|+1,m} + T'_{|m|+2,m} \gamma_{|m|+2,m} &= 0 \\ T'_{|m|+2,m} \gamma_{|m|+1,m} - W' \gamma_{|m|+2,m} + T'_{|m|+3,m} \gamma_{|m|+3,m} &= 0 \\ \dots\dots\dots & \\ T'_{n-1,m} \gamma_{n-1,m} - W' \gamma_{n,m} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Zu diesem m -ten Teilsystem der Gleichungen (32b), das nur die $n - |m| + 1$ Unbekannten $\gamma_{|m|,m}, \dots, \gamma_{n,m}$ enthält, gehört die Säkulargleichung

$$\begin{vmatrix} -W' & , & T'_{|m|+1,m} & , & 0 & , & 0 & , & 0 \\ T'_{|m|+1,m} & , & -W' & , & T'_{|m|+2,m} & , & 0 & , & 0 \\ 0 & , & T'_{|m|+2,m} & , & -W' & , & \dots & , & \dots \\ \dots\dots\dots & & & & & & & & \\ 0 & , & 0 & , & \dots & , & T'_{n-1,m} & , & -W' \end{vmatrix} = 0. \quad (33a)$$

Die Säkulargleichung des ganzen Systems wird durch eine Determinante ausgedrückt, die dem Produkt der vorhergehenden Determinanten für alle Werte von m gleich ist.

Die Gleichungen (33) sind identisch mit den Schwingungsgleichungen eines Systems von $p = n - |m| + 1$ gleichartigen Pendeln, die eine nicht geschlossene Reihe bilden, wo jedes Pendel nur mit seinen beiden Nachbarn (oder nur mit dem einzigen Nachbar im Falle der äußersten Pendel) gekoppelt ist.

Bezeichnet man den Koppelungskoeffizient zwischen dem α -ten und $(\alpha - 1)$ -ten Pendel mit $-\Phi_\alpha$ und den Bindungskoeffizient jedes Pendels an seine eigene Ruhelage mit Φ_0 (dieser Koeffizient hat denselben Wert für alle Pendel), so lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \xi_0}{dt^2} + \Phi_0 \xi_0 &= \Phi_1 \xi_1, & \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} + \Phi_0 \xi_1 &= \Phi_1 \xi_0 + \Phi_2 \xi_2, \dots \\ & & \frac{d^2 \xi_p}{dt^2} + \Phi_0 \xi_p &= \Phi_p \xi_{p-1}. \end{aligned}$$

Bei $\xi_\alpha \sim e^{i\omega t}$ reduzieren sie sich auf das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} -W' \xi_0 + \Phi_1 \xi_1 &= 0, & \Phi_1 \xi_0 - W' \xi_1 + \Phi_2 \xi_2 &= 0, \dots \\ & & \Phi_p \xi_{p-1} - W' \xi_p &= 0, \end{aligned}$$

wo $W' = \Phi_0 - \omega^2 = \omega_0^2 - \omega^2$ die Änderung des Quadrates der Schwingungsfrequenz (bezogen auf die ungekoppelten Schwingungen) bedeutet. Dieses Gleichungssystem fällt mit (33) zusammen, wenn man

$$\xi_\alpha = \gamma_{|m|+\alpha,m} \quad \text{und} \quad \Phi_\alpha = T'_{|m|+\alpha,m}$$

setzt. Nach SCHRÖDINGER hat man im Falle des Wasserstoffatoms

$$\left. \begin{aligned} T'_{lm} &= 6 n g \sqrt{\frac{(n^2 - l^2)(l^2 - m^2)}{4 l^2 - 1}} \\ g &= \frac{n}{\alpha_n^2} \frac{E}{4 e} = \frac{\hbar^2 n^3}{16 \pi^2 m_0 e^3} E \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

Für die Wurzel der Gleichung (33a) ergeben sich dabei die folgenden Werte

$$W' = - \frac{3}{8} \frac{\hbar^2 E}{\pi^2 m_0 e} n q, \quad (34a)$$

wo q eine neue Quantenzahl bedeutet, die die Zahlen l, m ersetzt und die Werte

$$q = \pm (n - |m| - 1), \quad \pm (n - |m| - 3), \quad \pm (n - |m| - 5) \dots \quad (34b)$$

annimmt. Die letzte Zahl in dieser Reihe ist ± 1 bei geradem und 0 bei ungeradem Wert von $n - |m|$.

Die Formel (34a) stimmt mit derjenigen überein, die sich auf Grund der alten BOHRschen Störungstheorie des STARK-Effektes ergibt.

Sie läßt sich — in der alten wie in der neuen Theorie — etwas einfacher gewinnen, wenn man die Differentialgleichung der ungestörten Bewegung (die HAMILTON-JACOBIsche oder die SCHRÖDINGERSche) nicht in Polarkoordinaten, sondern in *parabolischen* Koordinaten schreibt. Denn die nichtdiagonalen Elemente der Störungsmatrix verschwinden in diesem Fall sämtlich, so daß die Diagonalelemente dieser Matrix direkt die Werte der Störungsenergie W' liefern. Die parabolischen Koordinaten sind also der Behandlung der von einem elektrischen Feld bedingten Störung ebenso angepaßt wie die Polarkoordinaten der Behandlung des ZEEMAN-Effektes.

Die parabolischen Koordinaten $\lambda_1, \lambda_2, \varphi$ sind mit den rechtwinkligen durch die Formeln

$$z = \frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2), \quad x + i y = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2} e^{i \varphi} \quad (35)$$

verknüpft.

Die Flächen $\lambda_1 = \text{konst.}$ und $\lambda_2 = \text{konst.}$ stellen einschalige Rotationsparaboloide dar, die bei $\lambda_1 \rightarrow 0$ oder $\lambda_2 \rightarrow 0$ mit der negativen bzw. der positiven z -Achse zusammenfallen.

Die Flächen $\varphi = \text{konst.}$ sind, ebenso wie im polaren Koordinatensystem, Meridionalebenen, die durch die z -Achse hindurchgehen. In jeder solcher Ebene bilden ihre Schnittlinien mit den beiden Paraboloidscharen ein orthogonales Netz. Der LAPLACESche Operator nimmt in diesen Koordinaten die folgende Gestalt an:

$$\Delta \psi = \frac{4}{\lambda_1 + \lambda_2} \left[\frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left(\lambda_1 \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_1} \right) + \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \left(\lambda_2 \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_2} \right) \right] + \frac{1}{\lambda_1 \lambda_2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2}. \quad (35a)$$

Setzt man diesen Ausdruck in die SCHRÖDINGERSche Gleichung des

gestörten Zustandes

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} \left(W + \frac{e^2}{r} - e E z \right) \psi = 0$$

ein, so erhält man mit Rücksicht auf die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} r &= \frac{1}{2} (\lambda_1 + \lambda_2), & z &= \frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2); \\ \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left(\lambda_1 \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_1} \right) + \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \left(\lambda_2 \frac{\partial \psi}{\partial \lambda_2} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} \right) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \\ + \frac{2\pi^2 m_0}{h^2} \left[W (\lambda_1 + \lambda_2) + 2e^2 - \frac{1}{2} e E (\lambda_1^2 - \lambda_2^2) \right] \psi &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (35b)$$

Diese Gleichung besitzt wie im Spezialfall $E = 0$, so auch bei $E \neq 0$ Partikularlösungen von der Gestalt

$$\psi (\lambda_1, \lambda_2, \varphi) = A_1 (\lambda_1) A_2 (\lambda_2) e^{i s \varphi} \quad (s = \text{ganze Zahl}) \quad (35c)$$

mit „separierten“ Koordinaten. Dies ist eben der Grund, warum die nichtdiagonalen Elemente der Störungsmatrix für jede Gesamtheit von in Resonanz befindlichen oder entarteten Zustände verschwinden.

Wir können hier auf die Einzelheiten dieses Problems, das von SCHRÖDINGER ausführlich und in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung (hinsichtlich der relativen Intensitäten der „STARK-Komponenten“) behandelt worden ist, nicht eingehen.

§ 4. Ionisation eines Wasserstoffatoms durch ein elektrisches Feld und photoelektrischer Effekt.

Die oben skizzierte Theorie der Wirkung eines elektrischen Feldes berücksichtigt nur die Entartung im Gebiete der *diskreten* Zustände. Bei Einschaltung eines äußeren elektrischen Feldes muß aber, *sofern dieses Feld nicht von vornherein vernachlässigt wird*, eine Entartung anderer Art auftreten, die man als innere Resonanz zwischen dem gegebenen gequantelten Zustand und den nicht quantisierbaren Zuständen, die dem Losreißen des Elektrons durch das Feld entsprechen, auffassen kann. Nach der klassischen Mechanik ist ein solches Losreißen, d. h. die Ionisation des Atoms durch ein *statisches* Feld, nur dann möglich, wenn dieses Feld stark genug ist, d. h. von derselben Größenordnung wie das COULOMBSche Feld in den entfernten Punkten der (ungestörten) Elektronenbahn. In der Wellenmechanik fällt diese Bedingung fort; denn das Elektron kann auch in solche Gebiete eindringen, wo seine „kinetische Energie“, d. h. die Differenz $W - U$, negativ wird, insbesondere dann, wenn jenseits dieser Gebiete andere Gebiete liegen, wo $W - U$ wieder positive Werte annimmt.

Diese Erscheinung ist von uns an dem einfachen Beispiel eines rechteckigen „ U -Berges“ schon in Kap. I (§ 15) erläutert worden. Wir haben auch dort auf das Losreißen von Elektronen aus einem Metall

durch ein äußeres elektrisches Feld hingewiesen. Dieser Effekt, den man als „statische Ionisation“ des Metalls bezeichnen kann, kann prinzipiell durch ein beliebig schwaches Feld hervorgebracht werden, mit einer Wahrscheinlichkeit, die näherungsweise durch den Ausdruck $e^{-\frac{b}{E}}$ dargestellt wird.

Derselbe Effekt muß offenbar auch in einem Atom — speziell in einem Wasserstoffatom — stattfinden. Man kann ihn dabei entweder in ähnlicher Weise behandeln, wie dies von FOWLER und NORDHEIM für Metallelektronen getan wurde, d. h. als Durchgang des Elektrons durch einen U -Berg, oder als einen *spontanen Resonanzübergang* aus dem ursprünglichen gequantelten Zustand in einen ionisierten Zustand, wie wir es am Anfang dieses Paragraphen angedeutet haben.

Die statische Ionisation eines Wasserstoffatoms ist zuerst (1927) von OPPENHEIMER — und zwar nach der Methode der Resonanzübergänge (die sich selbstverständlich auch auf Metalle anwenden läßt) — untersucht worden. Sie ist vollkommen analog der spontanen Ionisation von angeregten Atomen mit zwei oder mehr Elektronen (bei Fehlen eines äußeren Feldes), die wir in § 11 Kap. III schon betrachtet haben. Die auf die Zeiteinheit bezogene Übergangswahrscheinlichkeit läßt sich folglich durch die Formel

$$\Gamma = \frac{4\pi^2}{h} |T'_{k\bar{w}_k}|^2 \quad (36)$$

ausdrücken, wo

$$T'_{n\bar{w}_k} = \int \psi_{\bar{w}_k}^* H' \psi_k dV, \quad (36a)$$

das den betreffenden Übergang ($\psi_k \rightarrow \psi(W_k)$) charakterisierende Matrixelement der Störungsfunktion bedeutet (es sei daran erinnert, daß es sich hier um einen unscharfen Resonanzübergang handelt). — Auf den ersten Blick besteht eine gewisse Unbestimmtheit hinsichtlich der Definition der Störungsfunktion H' . Man kann aber leicht zeigen, daß die letztere in erster Näherung mit der früher benutzten Störungsfunktion $U' = eEz$ identifiziert werden darf, obwohl hier das äußere Feld E schon in nullter Annäherung berücksichtigt wird. Dabei kann man für die Funktion ψ_k den ungestörten Ausdruck (bei $E = 0$) einsetzen und für die Funktion $\psi_{\bar{w}_k}$, die den ionisierten Zustand charakterisiert, die Lösung der Gleichung

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (W_k - eEz) \psi = 0, \quad (36b)$$

die sich ergibt, wenn man die Wirkung des Kernes vernachlässigt. Das ist gerade diejenige Funktion, die auch in der FOWLER-NORDHEIMSchen Theorie der Loslösung von Elektronen aus den Metallen auftritt. Es ist deshalb ganz natürlich, daß die Formeln (36) und (36a) für Γ als Funktion der Feldstärke einen Ausdruck von derselben Gestalt $e^{-\frac{b}{E}}$

liefern. Das Parameter b ist hier ungefähr gleich $a_n^3: \frac{8\pi^2 m_0 e}{h^2}$, wo a_n den BOHRschen Radius der n -quantigen Bahn bedeutet.

Den Proportionalitätsfaktor bei $e^{-\frac{b}{E}}$ kann man praktisch als eine Konstante von der Größenordnung 1 behandeln. Man sieht leicht, daß bei einer Feldstärke E von der Größenordnung eines Volt/cm die Ionisationswahrscheinlichkeit für ein Wasserstoffatom im Normalzustand ($n = 1$) außerordentlich gering, und zwar gleich etwa $1:10^{10^{10}}$ ist. Sie wird beträchtlich nur bei Feldstärken von der Größenordnung $10^7 \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$, die mit der COULOMBSchen Feldstärke $\frac{e}{r^2}$ in den Punkten der BOHRschen einquantigen Bahn vergleichbar sind. Es ist aber prinzipiell sehr wesentlich, daß die statische Ionisation nach der Wellenmechanik schon bei beliebig schwachen Feldern — obwohl *sehr selten* — auftreten muß, während nach der klassischen Mechanik sie dabei *niemals* auftreten kann¹.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung derjenigen Ionisation über, die durch ein elektrisches *Wechselfeld* von genügend hoher Schwingungsfrequenz hervorgerufen wird. Solange diese Frequenz ν kleiner ist als die Größe

$$\nu_0 = -\frac{W_k}{h}, \quad (37)$$

die den Abstand des gegebenen Energieniveaus W_k von der Grenze $W = 0$ des kontinuierlichen Spektrums in Frequenzeinheiten mißt, kann das Feld nur in der oben beschriebenen „statischen“ Weise, d. h. durch *innere* Resonanz wirken. Bei $\nu > \nu_0$ tritt aber eine *äußere Resonanz* auf, d. h. eine Resonanz zwischen den Schwingungen des äußeren Feldes und den *Schwebungen*, die durch Interferenz der ψ_k -Schwingungen mit den zum kontinuierlichen Spektrum gehörigen $\psi(W_\nu)$ -Schwingungen entstehen, wo

$$W_\nu = W_k + h\nu \quad (37a)$$

bedeutet. Durch diese Resonanz werden die in der Nähe von W_ν liegenden Eigenschwingungen durch äußerst schwache Felder verhältnismäßig stark angeregt, was korpuskulartheoretisch den erzwungenen unscharfen Resonanzübergängen $\psi_k \rightarrow \psi(W_\nu)$ entspricht. Die Übergangswahrscheinlichkeit drückt sich dabei nach der im vorhergehenden Kapitel entwickelten allgemeinen Theorie durch die Formel

$$\Gamma_{\nu,k} = \frac{\pi^2 e^2}{h} |z_{W_\nu,k}|^2 \cdot E_0^2 \quad (37b)$$

aus [vgl. die Formel (42) § 7 Kap. III].

¹ Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist der ganz analoge radioaktive Zerfall (das Elektron ist hier durch ein α -Teilchen und das äußere Feld durch das Feld des Kernes selbst ersetzt). Nach der klassischen Auffassung würde der radioaktive Zerfall entweder überhaupt nicht möglich sein oder augenblicklich stattfinden.

Wir wollen nun diese Größe für den Fall eines wasserstoffähnlichen Atoms auf Grund der Formeln der §§ 1 und 2 tatsächlich berechnen. Der Index k vertritt hier die drei Indizes n, l, m , die den Anfangszustand charakterisieren, so daß man hat

$$\psi_k \equiv \psi_{nlm} = F_n(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Die kontinuierlichen Funktionen $\psi(W)$, die sich auf den ionisierten Zustand beziehen, haben eine ähnliche Gestalt

$$\psi(W) = F_W(r) Y_{l'm'}(\theta, \varphi).$$

Es gilt also

$$z_{W,k} = \int_0^\infty F_W^*(r) F_n(r) r^3 dr \int Y_{l'm'}^* Y_{lm} \cos \theta d\omega. \quad (38)$$

Daraus sieht man, daß auch für Übergänge der hier betrachteten Art (Ionisation) die im § 2 für diskrete Übergänge aufgestellte „Auswahlregel“

$$l' = l \pm 1, \quad m' = m$$

gültig bleibt.

Wir beschränken uns der Einfachheit halber auf Übergänge aus dem Normalzustand ($n = 1, l = 0, m = 0$) und setzen dementsprechend $l' = 1, m' = 0$, d. h.

$$Y_{l'm'} = \sqrt{3} \cos \theta \quad (38a)$$

(mit Rücksicht auf die Normierungsbedingung $\int |Y_{lm}|^2 d\omega = 4\pi$).

Die Formel (38) vereinfacht sich dabei auf

$$z_{Wk} = 4\pi \int_0^\infty F_W^*(r) F_1(r) r^3 dr. \quad (38b)$$

Hier ist

$$F_1(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\alpha r} \quad \left(\alpha = \frac{1}{a}\right).$$

Die Funktion $F_W(r)$ können wir durch ihren asymptotischen Wert

$$F_W(r) = \gamma_W \frac{e^{i\beta r}}{r} \quad \left(\beta = 2\pi k = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_0 W}\right) \quad (39)$$

ersetzen. Man erhält dabei Ergebnisse, die sich von den exakten nicht wesentlich unterscheiden.

Die Normierungskoeffizienten γ_n sind hier gemäß der Formel

$$\lim_{\Delta W \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta W} \int_0^\infty 4\pi r^2 dr \left| \int_{W - \frac{1}{2}\Delta W}^{W + \frac{1}{2}\Delta W} F_W(r) dW \right|^2 = 1$$

zu bestimmen [die Energie W — und nicht etwa β oder k — muß hier deshalb als Parameter J benutzt werden, denn die Formel (37b) ergibt sich im Resonanzgebiet durch Integration über W].

Führt man statt W die Veränderliche k ein, so nimmt die letzte Formel mit Rücksicht auf (39) die Gestalt an:

$$4\pi \left(\frac{dW}{dk}\right) \gamma_W^2 \operatorname{Lim} \frac{1}{\Delta k} \int_0^\infty dr \left| \int_{k-\frac{1}{2}\Delta k}^{k+\frac{1}{2}\Delta k} e^{i2\pi kr} dk \right|^2 = 1.$$

Es wird also [vgl. die Ableitung der Formel (17b) Kap. III]:

$$\gamma_W^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{dk}{dW} = \frac{1}{2\pi h} \sqrt{\frac{m}{2W}} = \frac{2m}{h^2} \frac{1}{\beta}. \quad (39a)$$

Man hat ferner

$$zWk = \frac{4\pi\gamma_W}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \int_0^\infty e^{-(\alpha+i\beta)r} r^2 dr,$$

d. h. wegen

$$\int_0^\infty e^{-(\alpha+i\beta)r} r^2 dr = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \int_0^\infty e^{-(\alpha+i\beta)r} dr = \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \left(\frac{1}{(\alpha+i\beta)} \right),$$

$$zWk = \frac{8\pi\gamma_W}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \frac{1}{(\alpha+i\beta)^3}. \quad (39b)$$

Dies gibt schließlich

$$\Gamma_\nu = \frac{2^7 \pi^3 e^2 m}{\alpha^3 h^3} \frac{1}{\beta_\nu} \frac{E_0^2}{(\alpha^2 + \beta_\nu^2)^2} \quad (40)$$

oder mit Rücksicht auf die Beziehungen

$$\alpha^2 = -\frac{8\pi^2 m_0}{h^2} W_1 = \frac{8\pi^2 m_0}{h} \nu_0$$

$$\alpha^2 + \beta^2 = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} (W_\nu - W_1) = \frac{8\pi^2 m_0}{h} \nu$$

$$a = \frac{h^2}{4\pi m_0 Z e^2}, \quad \nu_0 = \frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^3}:$$

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_\nu &= A Z^3 \frac{E_0^2}{\nu^3 \sqrt{\nu - \nu_0}} = B \frac{\nu_0}{\nu^3} \left(\frac{\nu}{\nu_0} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} E_0^2 \\ A &= 2^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\pi}{h} \right)^{\frac{11}{2}} m^{\frac{1}{2}} e^8, \quad B = \frac{4\pi^{\frac{5}{2}} e^2}{m h} \end{aligned} \right\} \quad (40a)$$

Bei $\nu \gg \nu_0$ nimmt die Ionisierungswahrscheinlichkeit Γ_ν bei wachsender Frequenz umgekehrt proportional zu $\nu^{\frac{3}{2}}$ ab. Bei Annäherung von ν an die Grenzfrequenz ν_0 , die als „Ionisierungsschwelle“ bezeichnet wird, wächst Γ_ν umgekehrt proportional zur Quadratwurzel aus der Differenz $\nu - \nu_0$, d. h. umgekehrt proportional zur *Geschwindigkeit* der losgerissenen Elektronen.

Die kinetische Energie der letzteren ist dabei praktisch dieselbe, und zwar

$$\frac{1}{2} m v^2 = W_\nu = h(\nu - \nu_0).$$

Ihre Richtungsverteilung ist durch die Funktion $\psi(W) = c_W F_W Y_{l'm}$ bestimmt. Diese Funktion stellt einen in großen Abständen radial gerichteten Elektronenstrom dar, deren Dichte durch die Formel

$$j = \frac{\hbar c_W^2}{4\pi i m_0} (\psi^* \text{grad } \psi - \psi \text{grad } \psi^*)$$

gegeben ist; der Proportionalitätsfaktor c_W^2 ist aus der Bedingung $\int j_n dS = \Gamma_\nu$ zu ermitteln, wo das Integral über eine geschlossene Fläche erstreckt wird. Dies gibt für eine sehr entfernte Kugelfläche

$$j = r_0 c_W^2 \gamma_W^2 \frac{\hbar \beta}{2\pi m} \frac{3 \cos^2 \theta}{r^2} = r_0 \frac{3}{4\pi} \Gamma_\nu \frac{\cos^2 \theta}{r^2}, \quad (40b)$$

wo r_0 einen radialgerichteten Einheitsvektor bedeutet. Daraus sieht man, daß die Anzahl der Elektronen, die nach verschiedenen Richtungen (geradlinig) ausgeschleudert werden, proportional ist zum Kosinusquadrat des Winkels, den diese Richtung mit der Schwingungsrichtung (z) des elektrischen Vektors \mathcal{E} bildet, oder, mit anderen Worten, dem Quadrate der Projektion dieses Vektors auf die Austrittsrichtung.

Elektrische Schwingungen von einer Frequenz, die über der Ionisierungsschwelle ν_0 der Atome (im Normalzustand) liegt, trifft man in Wirklichkeit nur bei *Lichtwellen*, teilweise im sichtbaren Spektralgebiet, hauptsächlich aber im Gebiet der ultravioletten und der Röntgenstrahlen. Die soeben betrachtete Ionisation wird deshalb als *photoelektrischer Effekt* bezeichnet.

Strenggenommen beziehen sich die angeführten Ergebnisse aber *nicht* auf Lichtwellen, denn bei solchen Wellen hat man nicht nur ein elektrisches, sondern gleichzeitig ein magnetisches Feld, wobei diese Felder harmonische Funktionen der Zeit *und der Koordinaten* sind.

Elektromagnetische Wellen, die sich in die x -Richtung fortpflanzen und bei welchen der elektrische Vektor in der z -Richtung schwingt, lassen sich bekanntlich (vgl. Kap. III, § 7) durch ein Vektorpotential

$$A_x = A_y = 0, \quad A_z = \frac{1}{2} A_0 [e^{2\pi i(qx - \nu t)} + e^{-2\pi i(qx - \nu t)}] \quad (41)$$

darstellen¹, wobei der Störungsoperator H' die Gestalt

$$H' = + \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{e}{c m_0} A_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (41a)$$

annimmt [vgl. Formel (29)].

Von den beiden Summanden von (41) kommt bei Berücksichtigung der Resonanz zwischen ν und der Schwebungsfrequenz $\frac{W_\nu - W_k}{\hbar}$ nur der

¹ $q = \frac{\nu}{c}$ tritt hier anstatt des früheren \hbar ein, um die Verwechslung mit $\hbar = \frac{\beta}{2\pi}$ zu vermeiden.

eine — und zwar der erste — in Betracht [vgl. die Formeln (38a), Kap. III, § 6]. Man hat dabei für die Wahrscheinlichkeit $\Gamma_{\nu, k}$ den bekannten Ausdruck

$$\Gamma_{\nu, k} = \frac{\pi^2}{h} |T'_{W, \nu, k}|^2 \quad (42)$$

mit

$$T'_{W, \nu, k} = \frac{h}{4\pi i} \frac{e}{c m_0} A_0 \int \psi_{W'}^* e^{2\pi i q x} \frac{\partial \psi_k}{\partial z} dV. \quad (42a)$$

Setzt man hier $\psi_k = \psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-\alpha r}$ — wie früher — und

$$\psi_{W'} = \frac{\gamma_W}{r} e^{i\beta r} Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \quad \left(\beta = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_0 W} \right),$$

ein, so wird mit Rücksicht auf

$$\frac{\partial \psi_k}{\partial z} = -\psi_k \alpha \frac{\partial r}{\partial z} = -\psi_k \alpha \cos \theta, \quad x = r \sin \theta \cos \varphi:$$

$$T'_{W, \nu, k} = -\frac{h e A_0 \alpha \gamma_{W'}}{4\pi i c m_0 \sqrt{\pi a^3}} \int_0^\infty e^{-(\alpha + i\beta)r} r dr \int e^{2\pi i q r \sin \theta \cos \varphi} Y_{l'm'}^* \cos \theta d\omega \quad (42b)$$

Wir setzen zunächst im zweiten Integral $q = 0$, vernachlässigen also die Phasenunterschiede der elektromagnetischen Schwingungen in der Umgebung des Kerns.

Wir erhalten dann, ebenso wie früher, nur einen einzigen möglichen Übergang, und zwar in den Zustand $l' = 1, m' = 0$, wobei sich für die Übergangswahrscheinlichkeit statt (40) die Formel

$$\Gamma_\nu = \frac{e^2}{2 a^5 h m c^2} \frac{1}{\beta_\nu} \frac{A_0^2}{(\alpha^2 + \beta_\nu^2)^2} \quad (43)$$

ergibt $\left(\alpha = \frac{1}{a} \right)$.

Ersetzt man die Amplitude des Vektorpotentials A_0 durch die Amplitude der elektrischen Feldstärke gemäß der Beziehung

$$E = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} A = i \frac{2\pi \nu}{c} A,$$

so erhält man nach leichter Umformung

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_\nu &= A' Z^5 \frac{E_0^2}{\nu^4 \sqrt{\nu - \nu_0}} = B' \frac{\nu_0^3}{\nu^4} \left(\frac{\nu}{\nu_0} - 1 \right)^{-\frac{1}{2}} E_0^2 \\ \text{mit} \quad A' &= \pi^{\frac{11}{2}} 2^{-\frac{1}{2}} m^{\frac{3}{2}} h^{-\frac{17}{2}} e^{12}, \quad B' = \frac{\sqrt{\pi}}{32} \frac{e^2}{m h}. \end{aligned} \right\} \quad (43a)$$

Nach diesen Formeln hängt die Wahrscheinlichkeit des photoelektrischen Effektes von ν und Z (oder ν_0) etwas stärker ab als nach der Formel (42a). Der Unterschied ist offenbar der Wirkung der magnetischen Feldstärke zuzuschreiben.

Bei $\nu \gg \nu_0$ reduzieren sich die Formeln (42b) und (43a) auf die Gestalt

$$\Gamma_\nu = \text{konst.} \sqrt{\frac{\nu_0^3}{\nu^7}} E_0^2 \quad (44)$$

bzw.

$$\Gamma_\nu = \text{konst.} \sqrt{\frac{\nu_0^5}{\nu^9}} E_0^2. \quad (44a)$$

Wir haben uns bisher vorgestellt, daß das betrachtete Atom nur ein Elektron besitzt. Sofern aber bei der Wirkung hochfrequenter Lichtschwingungen auf komplizierte Atome die einzelnen Elektronen mehr oder minder unabhängig voneinander angegriffen und ausgeschleudert werden (wobei die Wirkung der übrigbleibenden Elektronen sich auf die Abschirmung der Kernladung beschränkt), kann man die obigen Ergebnisse auch auf diesen Fall anwenden.

Wegen des großen Wertes der Schwellenfrequenz ν_0 für die inneren Elektronen solcher Atome können diese Elektronen nur durch verhältnismäßig harte Röntgenstrahlen losgerissen werden. Das experimentelle Material über die Abhängigkeit der Anzahl der Photoelektronen von der Frequenz des Lichtes bezieht sich gerade auf dieses Spektralgebiet. Dabei läßt sich besonders einfach und exakt nicht die Anzahl der Photoelektronen messen, sondern die mit der Ionisation der Atome verknüpfte *Absorption* der primären Röntgenstrahlen.

Vom wellentheoretischen Standpunkt aus wird diese Absorption bedingt durch Superposition auf die primären Lichtwellen der damit kohärenten sekundären Wellen, die infolge der erzwungenen Schwebungen der Elektronenwolken in den verschiedenen Atomen ausgestrahlt werden. Korpuskulartheoretisch handelt es sich um die Absorption von einzelnen Lichtquanten mit der Energie $\varepsilon = h\nu$, wobei die primären Röntgenstrahlen als eine homogene Strömung solcher Quanten aufzufassen sind.

Die Anzahl der Lichtquanten, die pro Zeit und Volumeinheit in einer bestimmten Weise (z. B. unter Losreißen der inneren *K*-Elektronen) absorbiert werden, ist gleich dem Produkt der oben berechneten Wahrscheinlichkeit Γ_ν mit der Anzahl n der Atome in der Volumeinheit. Bezeichnet man die Konzentration der Lichtquanten (d. h. ihre Anzahl pro Volumeinheit) mit N , so erhält man für den Absorptionskoeffizient der betrachteten Strahlen (μ) den Ausdruck

$$\mu = \frac{\Gamma_\nu n}{c N}. \quad (45)$$

Das Produkt Nc bedeutet hier die Anzahl der Quanten, die pro Zeiteinheit durch die Einheit einer zur Bewegungsrichtung senkrechten Fläche hindurchgehen. Von diesen Quanten sind auf der Längeneinheit $\Gamma_\nu n$ absorbiert, so daß die „Stromdichte“ Nc auf einer Strecke dx

um den Betrag $\Gamma_\nu n dx = \mu c N dx$ abnehmen muß. Daraus folgt die Gleichung $d(Nc) = -\mu c N dx$ oder $N = N_0 e^{-\mu x}$, die der üblichen Definition des Absorptionskoeffizienten entspricht.

Die Zahl N läßt sich aus dem wellentheoretischen Ausdruck für die elektromagnetische Energiedichte $\frac{E^2 + H^2}{8\pi} = \frac{E_0^2}{8\pi}$ gemäß der Beziehung

$$N \cdot h \nu = \frac{E_0^2}{8\pi}$$

ermitteln. Es wird also

$$\mu = \frac{8\pi n}{c E_0^2} \Gamma_\nu h \nu$$

oder nach (43a)

$$\mu = \frac{\sqrt{\pi^3} e^2 n \nu_0^2}{4 m c \nu^3} \frac{1}{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_0} - 1}}. \quad (45a)$$

Diese Formel steht hinsichtlich der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von den Frequenzen ν und ν_0 , sowie hinsichtlich des absoluten Wertes von μ , in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Angaben über die Absorption von Röntgenstrahlen, sofern diese Absorption praktisch nur in der innersten Elektronenschale der betreffenden Atome stattfindet¹. Der vollständige Wert von μ setzt sich im allgemeinen additiv zusammen aus den einzelnen Anteilen, die den verschiedenen Schalen entsprechen. Bezeichnet man die Anzahl der Elektronen (pro Atom) mit derselben „Absorptionsgrenze“ ν_i durch k_i , so wird

$$\mu = \frac{\sqrt{\pi^3} e^2 n}{4 m c} \sum_i k_i \frac{\nu_i^2}{\nu^3} \frac{1}{\sqrt{\frac{\nu}{\nu_i} - 1}}, \quad (45b)$$

wobei die Summation selbstverständlich nur auf solche Elektronen zu erstrecken ist, für die die Bedingung $\nu > \nu_i$ erfüllt ist.

Wenn man den in der Formel (42a) auftretenden Phasenfaktor $e^{2\pi i q x}$ nicht vernachlässigen will, so muß man statt einer Funktion $\psi_W = F_W(\nu) Y_{\nu' m'}$ eine unendliche Reihe solcher Funktionen mit demselben Abstandsfaktor, aber mit verschiedenen Winkelfaktoren einführen. Wenn man für jede dieser Funktionen die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit $\Gamma_{\nu' \nu' m'}$ ermittelt und diese Wahrscheinlichkeiten addiert, so erhält man die resultierende Ionisierungswahrscheinlichkeit Γ_ν . Die resultierende Stromdichte läßt sich dementsprechend durch Addition der Anteile $j_{\nu' m'}$, die von den einzelnen Funktionen $\psi_{W \nu' m'}$

¹ Es ist bemerkenswert, daß die Formel (45a) die PLANCKSCHE Konstante h explizite nicht enthält und infolgedessen ein „klassisches Aussehen“ hat. Eine sehr ähnliche Formel für μ ist schon vor 20 Jahren von J. J. THOMSON auf Grund seiner „pulse-theory“ der Röntgenstrahlen abgeleitet worden.

herrühren, berechnen. Diese resultierende Stromdichte muß offenbar radial gerichtet bleiben und der Summe $\sum_{l'm'} \Gamma_{\nu l'm'} |Y_{l'm'}|^2$ proportional sein.

Eine genauere Störungsrechnung, die von G. WENTZEL durchgeführt worden ist (nach einer Methode, die der BORNSCHEN Methode der Behandlung des Stoßproblems analog ist), zeigt, daß die räumliche Verteilung der Photoelektronen durch die folgende „gestörte“ Funktion dargestellt werden kann:

$$\psi'_W = \gamma'_W \frac{e^{i\beta'r + 2\pi i q r \sin \theta \cos \varphi}}{r} \cdot \cos \theta, \quad (46)$$

wo β' eine durch die Gleichung

$$\left(\frac{\beta'}{2\pi}\right)^2 + 2\frac{\beta'}{2\pi} q \sin \theta \cos \varphi + q^2 = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^2 \equiv \frac{2mW_\nu}{h^2} \quad (46a)$$

bestimmte Funktion von $\sin \theta \cos \varphi = \frac{x}{r}$ ist.

Diese Formeln haben einen sehr einfachen physikalischen Sinn. Die erste von ihnen zeigt, daß die Geschwindigkeit der Elektronen sich aus zwei Anteilen zusammensetzt: aus einer für die verschiedenen Elektronen verschiedenen radial gerichteten Geschwindigkeit $v' = \frac{h\beta'}{2\pi m}$ und einer gemeinsamen Geschwindigkeit $v'' = \frac{h q}{m}$, die der Fortpflanzungsrichtung der Lichtwellen parallel ist. Da die Größe $h q$ vom korpuskulartheoretischen Standpunkt den Impuls der entsprechenden Lichtquanten darstellt, so bedeutet dies, daß die letzteren den ausgeschleuderten Elektronen ihren Impuls mitteilen.

Gleichzeitig geben sie an diese Elektronen auch ihre Energie $h\nu$ ab, wovon der Anteil $h(\nu - \nu_0) = W_\nu$ als kinetische Energie erscheinen muß. Die Gleichung (46a) besagt, daß diese Energie

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m [(v'_x + v''_x)^2 + v'^2_y + v'^2_z]$$

für alle Elektronen denselben Wert W_ν hat.

Die Größe $v''_x = v'' = \frac{h q}{m}$ kann als die durch den Lichtdruck bedingte mittlere Geschwindigkeit der Photoelektronen aufgefaßt werden. Das Verhältnis $\frac{v''}{v}$ kann man dabei als Kosinus des Winkels χ definieren, den die mittlere Austrittsrichtung der Elektronen mit der Lichtstrahlrichtung bildet. Man hat also, bei Vernachlässigung der Relativitätskorrekturen,

$$\cos \chi = \frac{h\nu}{c\sqrt{2m h(\nu - \nu_0)}}. \quad (46b)$$

Mit Vergrößerung der Schwingungsfrequenz wird χ immer kleiner, d. h. die Photoelektronen werden hauptsächlich in der Richtung der Licht-

strahlen ausgeschleudert. Dieser Effekt steht (ebenso wie die oben festgestellte symmetrische Verteilung der Austrittsrichtungen um die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors bei linear polarisierten Röntgenstrahlen kleiner Frequenz) in Einklang mit den Ergebnissen der Experimentaluntersuchung dieser Frage mit Hilfe der WILSONschen Nebelmethode.

§ 5. Theorie des COMPTON-Effektes.

Eine andere Erscheinung, die besonders durch harte Röntgenstrahlen und durch γ -Strahlen bedingt wird, ist der *COMPTON-Effekt*. Dieser Effekt läßt sich vom korpuskularen Standpunkt aus deuten als Zusammenstoß eines Lichtquanten mit einem freien oder schwach gebundenem Elektron, wobei auf dieses nur *ein Teil* der Energie und Bewegungsgröße des Quanten übertragen wird, während das geschwächte Quant als inkohärent gestreutes Licht erscheint.

Der COMPTON-Effekt kann als das exakte Analogon zum RAMAN-Effekt im Gebiet des kontinuierlichen Spektrums aufgefaßt werden (Kap. III § 7). Er verhält sich zum photoelektrischen Effekt genau so wie der RAMAN-Effekt, d. h. die inkohärente Lichtstreuung unter Veränderung der Wellenlänge, zum optischen Resonanzeffekt, d. h. zur Anregung der Atome durch Licht, dessen Frequenz mit der entsprechenden Übergangsfrequenz zusammenfällt; denn der photoelektrische Effekt, d. h. die optische Ionisation der Atome, ist das exakte Analogon zur optischen Anregung für das Gebiet der kontinuierlichen, nichtquantisierbaren Zustände.

Der *COMPTON-Effekt* läßt sich also vom Standpunkte der Wellenmechanik ebenso behandeln wie der RAMAN-Effekt (vgl. Ende des § 7 Kap. III). Es spielen dabei eine wesentliche Rolle die *räumlichen Phasenunterschiede* der einfallenden (primären) und der gestreuten (sekundären) Wellen, die wir früher bei Beschränkung auf lange Welle vernachlässigt haben. Die charakteristischen Eigenschaften der COMPTONSchen Streustrahlung kommen nur dann zutage, wenn man diese Phasenunterschiede, die durch Faktoren von der Gestalt $e^{2\pi i q \cdot r}$ bzw. $e^{2\pi i q' \cdot r}$ dargestellt werden, berücksichtigt. Außerdem muß man die äußere Schwingungsfrequenz ν als *groß* im Vergleich mit den in Betracht kommenden Schwingungsfrequenzen $\nu_{Wk} = \frac{W - W_k}{h}$ voraussetzen, d. h. *eine Annäherung an die Bedingungen der äußeren Resonanz ausschließen* (bei Resonanz erhält man nicht den COMPTONSchen sondern den photoelektrischen Effekt).

Wir denken uns nach G. WENTZEL das kontinuierliche Energiespektrum in sehr kleine Intervalle ΔW_n mit den Mittelpunkten $W_n (> 0)$ eingeteilt und ersetzen die kontinuierlichen Eigenfunktionen ψ_W durch die diskrete Reihe der „gemittelten“ Funktionen

$$\bar{\psi}_n = \frac{1}{\sqrt{\Delta W_n}} \int_{W_n - \frac{1}{2} \Delta W_n}^{W_n + \frac{1}{2} \Delta W_n} \psi_W dW, \quad (47)$$

die den Orthogonalitäts- und Normierungsbedingungen in demselben Sinne wie die diskreten Eigenfunktionen genügen. Man kann sie dementsprechend als gewöhnliche diskrete Eigenfunktionen behandeln. Bei Ausschluß der Resonanz ist dieses Verfahren sehr bequem und vorteilhaft.

Bei Einführung des Störungsoperators

$$H' = \frac{e}{m_0 c} \mathfrak{A} \cdot \frac{\hbar}{2\pi i} \text{grad}$$

statt der Störungsfunktion $U' = e\mathfrak{r} \cdot \mathfrak{E}$ erhält man statt (48b) § 8 Kap. III die Formel

$$\bar{p}' = \sum_{k \neq n} \sum_{k'} c_k^{0*} c_n \delta_{kn}, \quad (48)$$

mit

$$\delta_{kn} = \frac{1}{\hbar} \sum_m p_{km}^0 \left(\frac{T_{mn}^- e^{2\pi i(v_{kn} + \nu)t}}{\nu_{mn} + \nu} + \frac{T_{mn}^+ e^{2\pi i(v_{kn} - \nu)t}}{\nu_{mn} - \nu} \right), \quad (48a)$$

$$T_{mn}^\pm = \frac{e}{2cm_0} \frac{\hbar}{2\pi i} \int \bar{\psi}_m^* e^{\pm 2\pi i \mathfrak{q} \cdot \mathfrak{r}} \mathfrak{A}_0 \cdot \text{grad} \bar{\psi}_n dV \quad (48b)$$

und

$$p_{km}^0 = -e \int \mathfrak{r} \psi_k^* \bar{\psi}_m dV.$$

Das durch diese Formeln bestimmte induzierte elektrische Moment \bar{p}' Feldes kann zur Berechnung des ausgestrahlten elektromagnetischen streng genommen nicht dienen; denn bei der in Kap. III § 7 ausgeführten Berechnung ist die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen außer acht geblieben. Um diesen Fehler zu berichtigen, denken wir uns \bar{p}' , wie früher, als das resultierende elektrische Moment einer pulsierenden Elektronenwolke und führen dementsprechend bei der Berechnung von p_{km} den „Retardierungsfaktor“ ein, der sich ergibt, wenn man die Zeit t durch die „effektive Zeit“ $t' = t - \frac{R}{c}$ ersetzt, wo R den Abstand des Volumenelementes dV von dem betrachteten Aufpunkt P bedeutet. Dementsprechend wird

$$p_{km}^\pm = -e \int \mathfrak{r} e^{\pm i \frac{2\pi}{c} (v \pm v_{nk}) R} \psi_k^* \bar{\psi}_m dV \quad (v_{nk} = -v_{kn}),$$

wobei die Produkte $p_{km}^0 T_{km}^\pm$ in (48) durch $p_{km}^\pm T_{mn}^\pm$ zu ersetzen sind.

Da nur der zentrale (dichte) Teil der Elektronenwolke einen wesentlichen Beitrag zu diesem Integral liefert, so kann man den Beobachtungsabstand R als sehr groß im Vergleich mit r (Abstand des Volumenelementes dV vom Nullpunkt) betrachten. Es gilt dabei mit genügender

Genauigkeit

$$R = R_0 - r \cos(\mathfrak{R}_0, \mathfrak{r}) = \mathfrak{R}_0 - \left(\mathfrak{r} \cdot \frac{\mathfrak{R}_0}{R_0} \right),$$

wo der Vektor $\mathfrak{R}_0 = OP$ die Richtung der in Betracht kommenden Strahlen bestimmt.

Führt man den entsprechenden Wellenvektor⁸ gemäß der Formel

$$q^\pm = \frac{1}{c} v^\pm \frac{\mathfrak{R}_0}{R_0}, \quad v^\pm = v \pm v_{nk} \quad (49)$$

ein und läßt den belanglosen konstanten Phasenfaktor weg, so erhält man

$$p_{km}^\pm = -e \int dV \psi_k^* \bar{\psi}_m \mathfrak{r} e^{\mp 2\pi i q^\pm \cdot \mathfrak{r}} \quad (49a)$$

Wir beschränken uns auf solche Glieder in der Summe (48a), für die die Schwebungsfrequenz $|v_{mn}|$ klein im Vergleich zu der erzwungenen Frequenz v ist (d. h. gerade solche Glieder, die für den photoelektrischen Effekt keine Rolle spielen) und vernachlässigen v_{mn} in den Nennern der Summanden (nicht aber in den Exponentialfunktionen!). Dies gibt

$$d_{kn} = \frac{e^{2\pi i v t}}{h v} \sum_m p_{km}^- T_{mn}^- - \frac{e^{2\pi i v t}}{h v} \sum_m p_{km}^+ T_{mn}^+. \quad (50)$$

Nach der in § 4 Kap. III aufgestellten Regel der Matrizenmultiplikation sind die Summen

$$\mathfrak{D}_{kn}^\pm \equiv \sum_m p_{km}^\pm T_{mn}^\pm \quad (50a)$$

gleich den Matrixkomponenten des zusammengesetzten Operators

$$\mathfrak{D}^\pm = p e^{\mp 2\pi i q^\pm \cdot \mathfrak{r}} \cdot e^{\pm 2\pi i q \cdot \mathfrak{r}} H' = -\frac{e^2}{2 c m_0} \frac{h}{2\pi i} e^{\pm 2\pi i (q - q^\pm) \cdot \mathfrak{r}} \mathfrak{r} (\mathfrak{R}_0 \cdot \text{grad}).$$

Es wird also

$$\mathfrak{D}_{kn}^\pm = -\frac{e^2}{2 c m_0} \frac{h}{2\pi i} \int \psi_k^* e^{\pm 2\pi i (q - q^\pm) \cdot \mathfrak{r}} \mathfrak{r} (\mathfrak{R}_0 \cdot \text{grad}) \bar{\psi}_n dV. \quad (50b)$$

Wir setzen nun in dieses Integral

$$\psi_k = e^{-\alpha_k r} \sum_s a_s r^s Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (0 < s < k)$$

und

$$\psi_W = \frac{e^{i\beta r}}{r} \sum_{s'} b_{s'} r^{s'} Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \quad \left(\beta = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mW}; \quad s' < 0 \right)$$

ein, wobei die Integration des letzten Ausdrucks nach W (im Intervall ΔW_n) erst *nach* der Volumintegration ausgeführt werden darf. Das Volumintegral, das man erhält, wenn $\bar{\psi}_n$ durch ψ_W ersetzt wird, muß in der Tat wegen des Auftretens des Exponentialfaktors $e^{-\alpha_k r}$ unbedingt konvergieren (was im allgemeinen nicht der Fall ist).

Dieses Volumintegral läßt sich in der Form

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} f(\theta, \varphi) d\theta \int_0^{\infty} dr \sum_{\pm} c_{\pm} r^{\pm} e^{[-\alpha k + i(\beta \pm 2\pi |q - q^{\pm}| \cos \theta)]r} \quad (51)$$

schreiben, wobei die Achse des Koordinatensystems (r, θ, φ) parallel zum Vektor $q - q^{\pm}$ gelegt ist, so daß man $(q - q^{\pm}) \cdot \mathbf{r} = |q - q^{\pm}| r \cos \theta$ hat.

Die Integration über θ und r liefert eine Summe von Ausdrücken von der Form

$$\frac{1}{(i\alpha_k + \beta \pm 2\pi |q - q^{\pm}|)^{\pm}} \quad (51a)$$

die, als Funktionen von $\beta = 2\pi k$ betrachtet, ein scharfes Maximum bei

$$k = |q - q^{\pm}| \quad (52)$$

besitzen.

Diese Gleichung läßt sich mit h multipliziert korpuskulartheoretisch als *Erhaltungssatz des Impulses* deuten. Die Vektordifferenz $h\mathbf{q} - h\mathbf{q}^{\pm}$ stellt nämlich die Änderung des Impulses des Lichtquants bei seiner Streuung durch das Elektron dar, während hk den von dem letzteren infolge des Rückstoßes erhaltenen Impuls bedeutet. Wellentheoretisch handelt es sich um eine bestimmte Änderung der Wellenlänge der in einer gegebenen Richtung \mathfrak{R}_0 gestreuten Strahlen.

Bezeichnet man den Streuwinkel, d. h. den Winkel zwischen q und q^{\pm} mit ϑ , so erhält man

$$q^2 + q^{\pm 2} - 2q q^{\pm} \cos \vartheta = k^2.$$

Diese Gleichung allein genügt nicht, die beiden unbekanntenen Größen k und q^{\pm} zu bestimmen. Dazu tritt aber noch die „Energiegleichung“

$$h\nu^{\pm} = h\nu \pm (W - W_k), \quad (52a)$$

die wellentheoretisch einfach aus der Definition von ν^{\pm} folgt. Mit Rücksicht auf die Relationen

$$q = \frac{\nu}{c}, \quad q^{\pm} = \frac{\nu^{\pm}}{c}, \quad W_n = \frac{(hk)^2}{2m} \quad (W_k < 0)$$

lassen sich die Gleichungen (52) und (52a) leicht lösen. Dabei ist in unserem Fall nur das untere (minus) Vorzeichen beizubehalten. Der andere Fall könnte nur dann eintreten, wenn die Funktion $\psi_{\mathfrak{W}}$ (oder $\bar{\psi}_n$) den *ursprünglichen* Zustand des Atoms charakterisierte, wobei die Streuung des Lichtes dem Übergange $\psi_{\mathfrak{W}} \rightarrow \psi_k$ entspräche. Sofern nur die entgegengesetzten Übergänge in Betracht kommen, kann man das zweite Glied in (50) von vornherein weglassen.

Das Modulquadrat des mit $(2\pi\nu)^2$ multiplizierten ersten Gliedes bestimmt die *Intensität* des gestreuten Lichtes. Auf die Berechnung dieser Intensität (die mit $h\nu$ dividiert die Wahrscheinlichkeit des entsprechenden Übergangs mißt) gehen wir nicht ein. Es sei nur bemerkt,

daß man dabei die Integration über das Intervall ΔW_n praktisch durch eine Integration über das ganze Spektrum ersetzen kann, da nur ein sehr enger Bereich des letzteren in der Nähe von W_n einen wesentlichen Beitrag zum Integral liefert. Die Breite dieses Bereiches, d. h. folglich die Spektralbreite der gestreuten „COMPTONSchen Linie“ drückt sich, wie man aus den Gleichungen (51 a) und (52 a) leicht ersehen kann, durch die Formel

$$\Delta \nu^- \cong (\nu - \nu^-) \cdot \frac{\alpha}{\beta} = (\nu - \nu^-) \sqrt{\frac{|W_k|}{W_n}}$$

aus, oder wenn man mit $\nu_0 = \frac{|W_k|}{h}$ die Schwellenfrequenz der Ionisation (d. h. des photoelektrischen Effektes) bezeichnet, durch

$$\Delta \nu^- \cong \sqrt{\nu_0(\nu - \nu^-)}. \quad (52b)$$

Man sieht also, daß die COMPTONSche Linie um so schmaler ist, je schwächer das Elektron gebunden ist.

Diese von G. WENTZEL herrührende Theorie läßt sich leicht auf den gewöhnlich betrachteten Fall eines vollkommen freien Elektrons anwenden. Es genügt dabei, statt der Funktionen ψ_k und $\bar{\psi}_n$ Funktionen von der Gestalt

$$\bar{\psi}_m = \frac{1}{\sqrt{\Delta k_m}} \int_{k_m - \frac{1}{2} \Delta k_m}^{k_m + \frac{1}{2} \Delta k_m} \psi \, dk, \quad \psi = e^{i2\pi \mathfrak{f} \cdot \mathfrak{r}}$$

einzuführen, die der kräftefreien Bewegung entsprechen.

Das Integral (50b) bleibt dabei von Null nur dann verschieden, wenn die Vektoren \mathfrak{f} und \mathfrak{f}^\pm , die den Impuls des Elektrons vor und nach dem Streuungsakt bestimmen, der Bedingung

$$(\mathfrak{f} - \mathfrak{f}^\pm) + (\mathfrak{q} - \mathfrak{q}^\pm) = 0$$

genügen, die vom korpuskularen Standpunkt aus die Erhaltung des Impulses bei dem Zusammenstoß zwischen Elektron und Lichtquant ausdrückt. Diese Gleichung läßt sich mit der vollkommen symmetrischen Energiegleichung (52a) in die vierdimensionale Form

$$hk_i + hq_i = \text{konst.}, \quad i = 1, 2, 3, 4$$

zusammenfassen.

§ 6. Exakte (relativistische) Theorie des wasserstoffähnlichen Atoms.

Wenn keine äußeren Störungskräfte vorhanden sind, drückt sich die Energie der stationären (gequantelten) Zustände eines wasserstoffähnlichen Atoms nach der SCHRÖDINGERSchen sowie nach der BOHR-

schen Theorie durch dieselbe (angenäherte) Formel

$$\varepsilon_n - m_0 c^2 = W_n = - \frac{2\pi^2 m_0 e^2 Z^2}{h^2 n^2} = - \frac{R Z^2}{n^2}$$

aus $\left(R = \frac{2\pi m_0 e^4}{h^3} = \text{RYDBERG-Konstante}\right)$.

Durch Anwendung der relativistischen Mechanik auf die stationären Zustände der BOHRschen Theorie hat SOMMERFELD 1915 die exaktere Formel abgeleitet, die die folgende Gestalt hat

$$\varepsilon_{nk} = m_0 c^2 \left[1 + \frac{\gamma^2 Z^2}{(s + k')^2} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (53)$$

Hier bedeutet γ eine dimensionslose Konstante

$$\gamma = \frac{2\pi e^2}{h c} = 7 \cdot 10^{-3}, \quad (53a)$$

s ist die radiale Quantenzahl und

$$k' = \sqrt{k^2 - \gamma^2 Z^2}. \quad (53b)$$

wo $k = n - s$ die der früheren Auffassung entsprechende azimutale Quantenzahl ist ($k = 1, 2, \dots, n$).

Die Konstante γ bestimmt die „relativistische Aufspaltung“ des zu demselben Wert der Hauptquantenzahl n gehörigen Energieniveaus und die damit verknüpfte „Feinstruktur“ des Spektrums. Bei $(\gamma Z)^2 \ll 1$ kann man die Formel (53) durch die angenäherte

$$\varepsilon_{nk} = \varepsilon_n - \frac{R h}{n^4} \gamma^2 Z^4 \left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4} \right) \quad (53c)$$

ersetzen.

Diese SOMMERFELDSche Feinstrukturformel hat sich glänzend bestätigt hinsichtlich der *Lage* (Frequenz) der von ihr bestimmten Spektrallinien, wie bei Wasserstoff oder bei ionisiertem Helium, so auch im Gebiete der Röntgenspektren bei den schwersten Atomen. Es hat sich aber gleichzeitig ergeben, daß im letzten Fall die durch sie gegebene *Anzahl* der Linien (bei Berücksichtigung der Auswahlregel für k) oder der Energieniveaus (die im Absorptionsspektrum der Röntgenstrahlen unmittelbar erscheinen) *zu klein* ist. So hat man z. B. bei $n = 2$ (*L*-Gruppe) drei Energieniveaus, während die SOMMERFELDSche Formel nur zwei (für $k = 1$ und $k = 2$) liefert, bei $n = 3$ fünf Niveaus usw.

Diese Schwierigkeit ist in der Hauptsache durch die UHLENBECK-GOUDSMITSche Theorie des Kreiselektrons beseitigt worden. Bei jeder durch die Zahlen n, k charakterisierten Bahn sind nämlich zwei entgegengesetzte Orientierungen der Drallachse des Elektrons möglich, die eine parallel und die andere antiparallel zur Bahnachse. Diesen zwei Orientierungen müssen zwei verschiedene zusätzliche Energien entsprechen, was eine Verdoppelung aller Energieniveaus ε_{nk} bedingt.

Es blieben aber dabei einige sekundäre Schwierigkeiten unerklärt: Erstens sollte eines der zur Hauptquantenzahl n gehörigen Niveaus unaufgespalten bleiben. Dies läßt sich sofort erklären, wenn man der azimutalen Quantenzahl die Werte $0, 1, \dots, n-1$ statt $1, 2, \dots, n$ zuschreibt, also geradlinige Bahnen statt der Kreisbahnen einführt; denn für solche geradlinigen Bahnen sind offenbar alle zur Bewegungsrichtung senkrechten Orientierungen äquivalent. Es ist aber zu beachten, daß die angenäherte Formel (53c) ebenso wie die exakte (53) auf den Fall $k=0$ nicht angewandt werden kann.

Zweitens bleiben die durch die SOMMERFELDSche Formel (53) bestimmten n Niveaus, die den Werten $k=1, 2, \dots, n$, oder $0, 1, \dots, n-1$ entsprechen, beim Wasserstoff oder beim ionisierten Helium — kurz bei Atomsystemen mit *einem einzigen Elektron* — in der Wirklichkeit alle unaufgespalten.

Auch diese Schwierigkeit könnte durch eine genauere Analyse der „Drallaufspaltung“ und ihren Vergleich mit der Relativitätsaufspaltung beseitigt werden. Es sei daran erinnert, daß die Zusatzenergie eines UHLENBECK-GOUDSMITSchen Magnetelektrons, das senkrecht zur Bahnebene orientiert ist, sich durch die Formel

$$U' = \pm \kappa \left| \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathfrak{G} \right| = \pm \frac{\kappa Z e}{c} \frac{|\mathbf{v} \times \mathbf{r}|}{r^3} \quad (54)$$

ausdrückt, wo κ das magnetische Moment und $\mathfrak{G}' = \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathfrak{G}$ die von der relativen Bewegung des Kernes herrührende magnetische Feldstärke bedeutet.

Bei Vernachlässigung der Relativitätskorrekturen stellt der Vektor $\mathbf{r} \times m_0 \mathbf{v}$ das Impulsmoment der Bahnbewegung dar. Da dieses Impulsmoment gleich $\frac{\hbar}{2\pi} k$ sein muß, erhält man nach (54)

$$U' = \pm \frac{\hbar \kappa Z e k}{2\pi c m_0 r^3}. \quad (54a)$$

Die entsprechende Änderung der Gesamtenergie des Elektrons ist nach der klassischen Mechanik in erster Näherung gleich dem zeitlichen Mittelwert dieses Ausdruckes für die ungestörte Bewegung. Man kann nun leicht zeigen, daß der Mittelwert von $\frac{1}{r^3}$ für die ungestörte KEPLER-Bewegung gleich $\frac{1}{b^3}$ ist, wo b die kleine Halbachse bedeutet. Für eine Ellipsenbahn vom Typus (n, k) ist sie gleich $\frac{k}{n} a_n = \frac{\hbar^2 n k}{4\pi^2 m_0 e^2 Z}$. Setzt man noch $\kappa = \frac{\hbar}{2\pi} \frac{e}{2 m_0 c}$ (BOHRsches Magneton), so findet man für die „magnetische Zusatzenergie“ den Ausdruck

$$\epsilon'_{\text{mag}} \equiv \bar{U}' = \pm \frac{A Z^4}{n^3 \hbar^2} \quad (55)$$

mit

$$A = \frac{8\pi^4 m_0 e^8}{h^4 c^2}. \quad (55a)$$

Dieser Ausdruck ist ganz analog dem durch die angenäherte Formel (53c) gegebenen Ausdruck für die „Relativitätskorrektion“, d. h. für die Zusatzenergie, die von der Veränderlichkeit der Elektronenmasse herührt, oder genauer: für denjenigen Anteil dieser Energie, der von k abhängt. Mit Rücksicht auf die Bedeutung der Konstanten R und γ erhalten wir nämlich für diesen Anteil den Ausdruck

$$\varepsilon'_{\text{rel}} = -\frac{AZ^4}{n^3 k}, \quad (55b)$$

der sich von (55) nur dadurch unterscheidet, daß im Nenner die erste Potenz von k statt der zweiten auftritt.

Die beiden Ausdrücke sind für $k = 0$ nicht gültig. Im allgemeinen sind sie um so genauer, je größer k ist. In diesem Grenzfall hat man aber

$$\frac{1}{k} \mp \frac{1}{2k^2} \approx \frac{1}{k \pm \frac{1}{2}}$$

und folglich

$$\varepsilon'_{\text{rel}} + \frac{1}{2} \varepsilon'_{\text{mag}} \equiv \varepsilon' \approx -\frac{AZ^4}{n^3 \left(k \pm \frac{1}{2}\right)}. \quad (56)$$

Wir erhalten also für die Summe der relativistischen und der halbierten magnetischen Korrektur einen Ausdruck von genau derselben Form wie für die Relativitätskorrektur nur mit einem um $\frac{1}{2}$ größeren oder kleineren Wert von k .

Um zu erklären, warum die Energieniveaus eines wasserstoffähnlichen Atoms magnetisch unaufgespaltet erscheinen, muß man erstens annehmen, daß die azimuthale Quantenzahl k nicht ganzzahlige, sondern *halbzahlige* Werte annimmt, zweitens, daß die magnetische Zusatzenergie durch die *Hälfte* von (53) und folglich von (55) gegeben ist (vgl. Kap. II § 9), und drittens, daß in der exakten Theorie die relativistische und die magnetische Korrektur sich nach der Formel

$$\varepsilon_{nk} \pm \varepsilon' = m_0 c^2 \left[1 + \frac{\gamma^2 Z^2}{\left(s + \sqrt{\left(k \pm \frac{1}{2}\right)^2 - \gamma^2 Z^2} \right)^2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (56a)$$

zusammensetzen.

Die Aufspaltung der Energieniveaus komplizierterer Atome läßt sich ganz zwanglos dadurch erklären, daß für Elektronenbahnen, die den verschiedenen k -Untergruppen derselben n -Gruppe angehören, die effektive, d. h. die durch die Abschirmungskonstante verminderte Kernladungszahl verschieden ist. In der Tat, je kleiner k ist (bei gleichem n),

d. h. je größer die Exzentrizität der Bahnellipse (bei gegebener großen Achse), desto tiefer taucht das Elektron in das Atominnere ein und desto kleiner muß die Abschirmung durch die anderen Elektronen sein.

Betrachtet man dementsprechend die effektive Kernladungszahl Z in der Formel (56a) als eine bestimmte (abnehmende) Funktion von k , so erhält man bei $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}$ statt n gerade $2n + 1$ verschiedene Energieniveaus¹ (sogenannte *Abschirmungsdubletts*). Zur Beschreibung dieser Energieniveaus ist es bequem, neben k noch die (ganze) Zahl

$$l = k \pm \frac{1}{2}$$

einzuführen, die für die resultierende relativistisch-magnetische Korrektur maßgebend ist. Bei Unabhängigkeit der Zahl Z von k kann man statt $\varepsilon_{nk} \pm \varepsilon'$ einfach ε_{nl} schreiben. Im entgegengesetzten Fall hat man für die Komponenten eines Abschirmungsdubletts die Energiewerte ε_{nlk} mit $k = l \pm \frac{1}{2}$, die sich näherungsweise folgendermaßen darstellen:

$$\varepsilon_{nl,l} = \varepsilon_{nl} - \frac{A}{n^3 l} (Z - S_l)^4, \quad \varepsilon_{nl,l-1} = \varepsilon_{nl} - \frac{A}{n^3 l} (Z - S_{l-1})^4,$$

wo S_l und S_{l-1} die der Zahlen $k = l + \frac{1}{2}$ und $k = l - \frac{1}{2}$ entsprechenden Abschirmungskonstanten sind.

Nach dieser korpuskularmechanischen Einleitung können wir zur wellenmechanischen Theorie der betrachteten Effekte übergehen.

Wir wollen zunächst die relativistische Wellengleichung in der einfachen Form, schon im Kap. I aufgestellt worden ist, benutzen. Wir können dabei selbstverständlich keine magnetische Aufspaltung erhalten, sondern nur eine relativistische Aufspaltung, die mit der SOMMERFELDSchen zu vergleichen ist.

Die relativistische SCHRÖDINGER-Gleichung lautet in unserem Fall [vgl. Kap. I (30a) oder Kap. II (27a)]:

$$\Delta \psi + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} [(\varepsilon - U)^2 - \varepsilon_0^2] \psi = 0 \quad (\varepsilon_0 = m_0 c^2). \quad (57)$$

Wenn man für die Funktion ψ denselben Ansatz wie in § 1

$$\psi = F(r) Y_l(\theta, \varphi)$$

macht, so erhält man für den Abstandsfaktor $F(r)$ die Gleichung

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} \left[(\varepsilon - U)^2 - \varepsilon_0^2 - \frac{h^2 c^2 l(l+1)}{4\pi^2 r^2} \right] f = 0,$$

¹ Bei $k = \frac{1}{2}$ ist in (56a) nur das obere Vorzeichen zu nehmen.

wo f wie früher das Produkt rF bedeutet. Setzt man hier $U = -\frac{Ze^2}{r}$, so wird mit den Abkürzungen

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{4\pi^2}{h^2 c^2} (\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2) = -\alpha^2, \quad B = \frac{8\pi^2 Z e^2}{h^2 c^2} \varepsilon \\ Q &= l(l+1) - \frac{4\pi^2 e^4}{h^2 c^2} Z^2 = l(l+1) - \gamma^2 Z^2 \end{aligned} \right\} \quad (57a)$$

[nach (53a)]:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left(A + \frac{B}{r} - \frac{Q}{r^2} \right) f = 0. \quad (57b)$$

Diese Gleichung hat genau dieselbe Gestalt wie die Gleichung (12b) § 1. Ihre Lösung können wir also in der Form

$$f = e^{-\alpha r} \sum_{n=1}^s b_n r^{\mu+n} \quad (58)$$

darstellen mit der Rekursionsbeziehung

$$b_{n+1} [(n+\mu)(n+\mu+1) - Q] = b_n [2\alpha(n+\mu) - B]$$

und den „Randbedingungen“ ($b_0 = 0, b_{s+1} = 0$)

$$\mu(\mu+1) - Q = 0, \quad 2\alpha(s+\mu) - B = 0.$$

Daraus folgt

$$\mu = -\frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \gamma^2 Z^2} \quad (58a)$$

und nach der Definition von α und β :

$$\varepsilon^2 - \varepsilon_0^2 = -\frac{h^2 c^2}{4\pi^2} \frac{B^2}{4(s+\mu)^2} = -\frac{4\pi^2 e^2 Z^2}{(s+\mu)^2} \varepsilon^2 = -\frac{\gamma^2 Z^2}{(s+\mu)^2} \varepsilon^2,$$

d. h. folglich

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[1 + \frac{\gamma^2 Z^2}{(s+\mu)^2} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (58b)$$

Diese Formel ist der SOMMERFELDSchen Formel (53) sehr ähnlich, aber in einem wichtigen Punkte davon verschieden: es kommen nämlich in (58b) statt der ganzen Zahlen l und s „halbzahlige“ Werte $s - \frac{1}{2}$ und $l + \frac{1}{2}$ vor. Dies steht in grobem Widerspruch mit der Erfahrung, denn die SOMMERFELDSche Formel — in der korrigierten Form (56a) — stimmt mit den experimentellen Ergebnissen glänzend überein.

Die Differentialgleichung (57) ist folglich nicht nur unvollständig — in dem Sinne, daß sie den magnetischen Dubletteffekt nicht wiedergibt — sondern *falsch*.

Die richtige und vollständige Feinstrukturformel (56a) ergibt sich zwanglos aus den DIRACschen Gleichungen — oder aus der damit äquivalenten verallgemeinerten MAXWELLSchen Gleichungen. Dies hat

DIRAC selbst (Anfang 1928) mittels einer symbolischen Operatorenmethode bewiesen. Wir werden im folgenden die übersichtlichere Ableitung von DARWIN kurz angeben.

Die DIRACschen Gleichungen lauten in unserem Fall:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_1 - \frac{\partial}{\partial z}\psi_2 + \frac{2\pi i}{h} \frac{\varepsilon - U + \varepsilon_0}{c} \psi_4 &= 0, \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_2 + \frac{\partial}{\partial z}\psi_1 + \frac{2\pi i}{h} \frac{\varepsilon - U + \varepsilon_0}{c} \psi_3 &= 0, \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_3 - \frac{\partial}{\partial z}\psi_4 + \frac{2\pi i}{h} \frac{\varepsilon - U - \varepsilon_0}{c} \psi_2 &= 0, \\ \left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_4 + \frac{\partial}{\partial z}\psi_3 + \frac{2\pi i}{h} \frac{\varepsilon - U - \varepsilon_0}{c} \psi_1 &= 0, \end{aligned} \right\} \left(U = -\frac{Ze^2}{r}\right). \quad (59)$$

Diese Gleichungen lassen sich durch den Ansatz:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= a_1 F(r) Y_{km}(\theta, \varphi), & \psi_2 &= a_2 F(r) Y_{k, m+1}(\theta, \varphi), \\ \psi_3 &= i a_3 G(r) Y_{k\pm 1, m}(\theta, \varphi), & \psi_4 &= i a_4 G(r) Y_{k\pm 1, m+1}, \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

befriedigen. Bei passend gewählten Beziehungen zwischen den Koeffizienten (a_1, a_2) einerseits und (a_3, a_4) andererseits¹ erhält man für die Funktionen F, G im Falle des oberen Vorzeichens in den Ausdrücken (60) für ψ_3 und ψ_4 das Gleichungssystem

$$\left. \begin{aligned} \frac{dF}{dr} - \frac{k}{r} F + \frac{2\pi \varepsilon - U + \varepsilon_0}{h c} G &= 0, \\ \frac{dG}{dr} + \frac{k+1}{r} G - \frac{2\pi \varepsilon - U - \varepsilon_0}{h c} F &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (60a)$$

und im Falle des unteren

$$\left. \begin{aligned} \frac{dF}{dr} + \frac{k+1}{r} F + \frac{2\pi \varepsilon - U + \varepsilon_0}{h c} G &= 0, \\ \frac{dG}{dr} - \frac{k-1}{r} G - \frac{2\pi \varepsilon - U - \varepsilon_0}{h c} F &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (60b)$$

Bei großen Werten von r , d. h. für große Abstände kann man in den Gleichungen (60a, b) die zweiten Glieder vernachlässigen und $U = 0$ setzen. Sie reduzieren sich dabei auf

$$\alpha^2 F + \frac{dG}{dr} = 0, \quad \beta^2 G + \frac{dF}{dr} = 0, \quad (61)$$

wo

$$\alpha^2 = \frac{2\pi}{hc} (\varepsilon_0 - \varepsilon), \quad \beta^2 = \frac{2\pi}{hc} (\varepsilon_0 + \varepsilon) \quad (61a)$$

¹ Diese Koeffizienten hängen von der Normierung der Kugelfunktionen Y_{lm} ab. Wenn die letzteren alle in derselben Weise normiert sind, so müssen die Koeffizienten a_3, a_4 sehr klein im Vergleich mit a_1, a_2 sein, und zwar von der Größenordnung $\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} \lesssim \frac{W}{2\varepsilon_0} \lesssim \frac{W}{2m_0 c^2}$.

ist, und lassen sich durch die folgenden (asymptotischen) Ausdrücke befriedigen:

$$F = A e^{-\alpha\beta r}, \quad G = B e^{-\alpha\beta r} \quad (A \alpha = B \beta). \quad (61b)$$

Ersetzt man A und B durch s -gliedrige Polynome

$$\begin{aligned} A &= A_1 r^{\mu+1} + A_2 r^{\mu+2} + \dots + A_s r^{\mu+s} \\ B &= B_1 r^{\mu+1} + B_2 r^{\mu+2} + \dots + B_s r^{\mu+s} \end{aligned} \quad (A_1 \alpha = B_1 \beta)$$

so erhält man in der üblichen Weise die Randbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } \mu &= \sqrt{(k+1)^2 - \gamma^2 Z_{nk}^2} \quad (k+1=l), \\ \text{b) } \mu &= \sqrt{k^2 - \gamma^2 Z_{nk}^2} \quad (k=l) \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

(Z_{nk} -effektive Kernladungszahl für die beiden zu n_k gehörigen Zustände) und

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \gamma Z_{nk} = \mu + s. \quad (62a)$$

Die letzte Bedingung gibt für die Energie ε den Ausdruck

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[1 + \frac{\gamma^2 Z_{nk}^2}{(\mu+s)^2} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (62b)$$

der sich von (56a) nur dadurch unterscheidet, daß die durch die Formel (60) eingeführte Zahl k nicht halbzahlig, sondern *ganzzahlig* ist, ebenso wie die ursprüngliche azimutale Quantenzahl. Die Zahlen l , die praktisch die Rolle der azimutalen Quantenzahlen der früheren Theorie spielen, pflegt man auch in der allgemeinen Theorie mit demselben Namen zu bezeichnen. Die Zahl k heißt dabei die „innere“ Quantenzahl (gewöhnlich bezeichnet man damit die Zahl $j = k + \frac{1}{2}$, s. unten).

Für den Normalzustand des Wasserstoffatoms ($n = 1, s = 1, l = 0; k = 1, 0, j = \pm \frac{1}{2}$) erhalten wir die Energie

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sqrt{1 - \gamma^2}, \quad (63)$$

wobei die entsprechenden Funktionen ψ die folgende Gestalt haben:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= e^{-\frac{r}{a} \gamma \sqrt{1-\gamma^2}-1}, & \psi_2 &= 0, \\ \psi_3 &= -\frac{i\gamma}{1+\sqrt{1-\gamma^2}} e^{-\frac{r}{a} \gamma \sqrt{1-\gamma^2}-1} \cos \theta, \\ \psi_4 &= -\frac{i\gamma}{1+\sqrt{1-\gamma^2}} e^{-\frac{r}{a} \gamma \sqrt{1-\gamma^2}-1} \sin \theta e^{i\varphi} \end{aligned} \right\} \quad (63a)$$

bei $k = 0$, oder bei $k = 1$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= 0, & \psi_2 &= -e^{-\frac{r}{a} \gamma \sqrt{1-\gamma^2}-1}, \\ \psi_3 &= \frac{i\gamma}{1+\sqrt{1-\gamma^2}} e^{-\frac{r}{a} \gamma \sqrt{1-\gamma^2}-1} \sin \theta e^{-i\varphi}, \\ \psi_4 &= -\frac{i\gamma}{1+\sqrt{1-\gamma^2}} e^{-\frac{r}{a} \gamma \sqrt{1-\gamma^2}-1} \cos \theta. \end{aligned} \right\} \quad (63b)$$

$a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m_0 e^2}$ bedeutet hier den BOHRschen Radius des Wasserstoffatoms.

Diese Eigenfunktionen werden im Nullpunkt ($r = 0$) *unendlich*, im Gegensatz zur üblichen Formulierung ihrer Eigenschaften. Sie bleiben aber quadratisch integrierbar, und das ist alles, was man von ihnen in Wirklichkeit verlangen darf (Endlichkeit der relativen Exemplarenzahl $\int \rho dV$).

Die Exemplaren- oder Wahrscheinlichkeitsdichte ρ drückt sich in der DIRACschen Theorie durch die Formel

$$\rho = \sum_i \psi_i^* \psi_i \quad (64)$$

aus. Für die Matricelemente irgendeiner physikalischen Größe, die durch die Funktion oder den Operator f dargestellt wird, erhält man dementsprechend den Ausdruck

$$f_{nm} = \int \sum_i \psi_{in}^* f \psi_{im} dV, \quad (64a)$$

wo n und m die Gesamtheit der die betreffenden Zustände kennzeichnenden Indizes vertreten.

Setzt man hier insbesondere

$$f = z = r \cos \theta \quad \text{oder} \quad f = x + iy = r \sin \theta e^{i\varphi}$$

ein, so erhält man, gemäß den Formeln (60), die üblichen Auswahlregeln

$$l' - l = \pm 1, \quad m - m' = \pm 1, 0$$

mit der Zusatzbedingung für die „innere“ Quantenzahl

$$j' - j = \pm 1, 0$$

(vgl. § 2). Diese Auswahlregeln bleiben (ebenso wie in der nicht relativistischen Theorie) nicht nur für ein COULOMBSches Feld, sondern für ein beliebiges radialsymmetrisches Feld gültig, denn sie ergeben sich als eine Folge der Orthogonalitätseigenschaften der Kugelfunktionen Y_{lm} , unabhängig von der Gestalt der Abstandsfaktoren $F(r)$, $G(r)$ in den Ausdrücken (60) für die ψ .

Bei $f \equiv M_z = \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ erhält man für die diagonalen Matricelemente der z -Projektion des Impulsmoments statt des üblichen Wertes $\frac{\hbar}{2\pi} m$ den Wert

$$(M_z)_{nlm, nlm} = \frac{\hbar}{2\pi} \left(m \pm \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar}{2\pi} m', \quad (65)$$

je nachdem $l = k + 1$ oder $l = k$ ist. Das zusätzliche Impulsmoment $\pm \frac{\hbar}{4\pi}$ rührt — korpuskulartheoretisch — von den zwei entgegengesetzten Orientierungen der Drallachse her (parallel und antiparallel zur z -Achse).

Ebenso findet man bei $f = -\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \Omega = M^2$ die folgenden „Eigenwerte“ des Quadrates des gesamten (resultierenden) Impulsmoments

$$(M^2)_{nlkm, n'l'k'm'} = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left(k + \frac{1}{2}\right) \left(k + \frac{3}{2}\right) = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} j(j+1). \quad (65a)$$

Es spielen also die Quantenzahlen

$$\left. \begin{aligned} m' &= m \pm \frac{1}{2}, & j &= k + \frac{1}{2} \\ & & -j &\leq m' < j \end{aligned} \right\} \quad (65b)$$

in der DIRACschen „magneto-relativistischen“ Theorie des Elektrons dieselbe Rolle wie in der nichtrelativistischen Theorie des nichtmagnetischen Elektrons die Quantenzahlen m und l .

Aus der Formel (65) soll nicht geschlossen werden, daß auch die z -Projektion des *magnetischen* Moments infolge des Dralleffektes um die *Hälfte* des BOHRschen Magnetons verändert wird. Wir haben in der Tat bei der korpuskularen Deutung der DIRACschen (oder der quasi-MAXWELLSchen) Gleichungen gesehen, daß das eigene magnetische Moment des Elektrons nicht einem halben, sondern einem *ganzen* Magneton gleich ist. Wir könnten deshalb erwarten, daß bei der Orientierung des Elektrons parallel oder antiparallel zur Z -Achse die entsprechende Projektion des resultierenden magnetischen Momentes sich durch die Formel

$$m_z = \frac{e}{2m_0c} \cdot \frac{\hbar m}{2\pi} \pm \frac{e}{2m_0c} \cdot \frac{\hbar}{2\pi} = \frac{e\hbar}{4\pi m_0c} (m \pm 1)$$

ausdrücken muß, mit anderen Worten, daß das Verhältnis des magnetischen Moments des Dralles zum entsprechenden Impulsmoment $\frac{\hbar}{4\pi}$ nicht $\frac{e}{2m_0c}$, wie bei der Bahnbewegung, sondern doppelt so groß ist.

Diese Erwartung wird durch die exakte wellenmechanische Theorie nicht ganz bestätigt. Die wirklichen Verhältnisse erweisen sich im allgemeinen als viel komplizierter und hängen von der *Stärke* des in die z -Richtung wirkenden magnetischen Feldes ab. Ohne dieses Feld hat es überhaupt keinen Sinn, von einem magnetischen Moment zu reden, denn dieses läßt sich nicht unmittelbar definieren. Erst nachdem die Energie ε als Funktion der magnetischen Feldstärke \mathfrak{H} bestimmt ist, kann man die entsprechende Komponente des magnetischen Momentes nach der Formel

$$m_z = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathfrak{H}_z} \quad (66)$$

berechnen. Einen einfachen Zusammenhang zwischen magnetischem Moment und Impulsmoment gibt es also im allgemeinen nicht.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Energieniveaus ε von der magnetischen Feldstärke \mathfrak{H}_z müssen wir in den DIRACschen Gleichungen (59) den Operator $\frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y}$ durch den verallgemeinerten Operator

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{2\pi e}{hc} A_x \right) \pm i \left(\frac{\partial}{\partial y} + i \frac{2\pi e}{hc} A_y \right) \quad (-e = \text{Ladung des Elektrons})$$

mit $A_x = -\frac{1}{2} \mathfrak{H}_z y$ und $A_y = +\frac{1}{2} \mathfrak{H}_z x$ ersetzen. Wir erhalten also auf der linken Seite der Gleichungen (59) magnetische Zusatzglieder von der Gestalt

$$\pm \frac{\pi e}{hc} \mathfrak{H}_z (x \pm iy) \psi = \pm \frac{\pi e}{hc} \mathfrak{H}_z \sin \theta e^{i\varphi} \psi. \quad (67)$$

Wenn das Magnetfeld nicht zu stark ist, so daß man es als eine Störung behandeln kann, läßt sich die Zusatzenergie nach der üblichen Störungstheorie (in einer etwas abgewandelten Form) leicht bestimmen.

Bei einem wasserstoffähnlichen Atom mit einer konstanten, von k unabhängigen Kernladungszahl Z hat man eine zweifache Entartung in bezug auf die beiden Werte von k — bei gegebenem Wert der „azimutalen“ Quantenzahl l ($k = l$ und $k = l - 1$) — (die Entartung in bezug auf m spielt hier, ebenso wie in der nicht relativistischen Theorie, keine Rolle).

Dementsprechend erhält man — für jeden Wert von l — eine Aufspaltung des ursprünglichen Energieniveaus ε_{nl}^0 in zwei verschiedene Niveaus. Diese Aufspaltung, d. h. die beiden Werte der magnetischen Zusatzenergie $\varepsilon' = \varepsilon_{nl} - \varepsilon_{nl}^0$ werden in der üblichen Weise, d. h. durch eine Säkulargleichung zweiten Grades

$$\begin{vmatrix} T'_{11} - \varepsilon', & T'_{12} \\ T'_{21}, & T'_{22} - \varepsilon' \end{vmatrix} = 0 \quad (68)$$

bestimmt, mit den Störungskoeffizienten

$$\left. \begin{aligned} T'_{11} &= \omega \frac{l(2m+1)}{2l-1}, & T'_{12} &= \omega \frac{1}{2l-1} \\ T'_{21} &= \omega \frac{(l+m)(l-m-1)}{2l+1}, & T'_{22} &= \omega \frac{(l-1)(2m+1)}{2l-1} \end{aligned} \right\}, \quad (68a)$$

wo

$$\omega = h o = h \frac{e \mathfrak{H}_z}{4\pi m_0 c} \quad (68b)$$

die für den normalen ZEEMAN-Effekt charakteristische Aufspaltungseinheit bedeutet. Korpuskulartheoretisch stellt o die Frequenz der durch das Feld \mathfrak{H}_z bedingten Präzession der Bahnebene (Larmorpräzession) dar.

Die Gleichung (68) reduziert sich auf

$$\varepsilon'^2 + \omega(2m+1)\varepsilon' + \omega^2 m(m+1) = 0;$$

daraus folgt

$$\varepsilon' = -\omega m, -\omega(m+1). \quad (68c)$$

Wir erhalten also in der betrachteten Näherung genau dieselbe Aufspaltung, wie früher (bei Fehlen des Dralleffektes), mit dem einzigen Unterschied, daß die aufgespaltenen Niveaus als *doppelt* anzusehen sind ($\varepsilon'_{km} = \varepsilon'_{k+1, m-1}$).

Dasselbe Verfahren läßt sich auch dann anwenden, wenn die beiden Energieniveaus ε_{nlk}^0 ($k = l, l-1$) verschieden sind, d. h. ein „Abschirmungsdublett“ bilden. Da der Unterschied zwischen den beiden Komponenten eines solchen Dubletts nur von der Verschiedenheit der effektiven Kernladungszahl herrührt — bei vollkommener Gleichheit aller anderen Bedingungen —, so verhalten sich die entsprechenden Zustände ähnlich wie bei der k -Entartung, d. h. wie etwas verstimmte, aber *stark gekoppelte* Pendel. Man erhält dabei für die Änderung ihrer Energie ε_1^0 und ε_2^0 eine quadratische Gleichung der früheren Gestalt (68), wobei aber ε' in der ersten Zeile durch $\varepsilon - \varepsilon_1^0$ und in der zweiten durch $\varepsilon - \varepsilon_2^0$ zu ersetzen ist. Dies gibt

$$\begin{vmatrix} T'_{11} - (\varepsilon - \varepsilon_1^0), & T'_{12} \\ T'_{21}, & T'_{22} - (\varepsilon - \varepsilon_2^0) \end{vmatrix} = 0. \quad (69)$$

Die verschobenen Energieniveaus ε_1 und ε_2 pflegt man auf den sogenannten „Schwerpunkt“ des Dubletts zu beziehen, d. h. auf die durch die Formeln

$$\varepsilon_1^0 = \varepsilon_0 + l\beta, \quad \varepsilon_2^0 = \varepsilon_0 - (l-1)\beta$$

bestimmte Energie ε_0 (es bedeutet hier $\delta = (2l-1)\beta = \varepsilon_1^0 - \varepsilon_2^0$ den Dublett-Abstand). Setzt man wieder $\varepsilon - \varepsilon_0 = \varepsilon'$, so erhält man aus (69) die folgende Gleichung für ε' :

$$\varepsilon'^2 + \beta\varepsilon' - l(l-1)\beta^2 + \omega(2m+1)(\varepsilon' + \beta) + \omega^2 m(m+1) = 0.$$

Deren Lösung lautet

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon'^2 &= \frac{\beta}{2} - \omega\left(m + \frac{1}{2}\right) \pm \\ &\pm \sqrt{\left[\omega\left(m + \frac{1}{2}\right) - \frac{\beta}{2}\right]^2 + \beta^2 l(l-1) - \omega^2 m(m+1)} \end{aligned} \right\}. \quad (69a)$$

Wenn das magnetische Feld so stark ist, daß der Dublett-Abstand δ klein ist im Vergleich zu der durch das Feld allein (bei $\delta = 0$) bedingten Aufspaltung, reduziert sich diese Formel auf

$$\varepsilon' = -\omega\left(m + \frac{1}{2}\right) \pm \frac{1}{2}\omega,$$

d. h. auf die frühere Formel (68c), die den normalen ZEEMAN-Effekt bestimmt. — Im entgegengesetzten Grenzfall ($\omega \ll \delta$) erhalten wir in

erster Näherung

$$\varepsilon' = \frac{\beta}{2} - \omega \left(m + \frac{1}{2} \right) \pm \left[\beta \left(l - \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \omega \frac{m + \frac{1}{2}}{l - \frac{1}{2}} \right],$$

d. h.

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon'_1 &= \beta l - \omega \frac{l}{l - \frac{1}{2}} \left(m + \frac{1}{2} \right) \\ \varepsilon'_2 &= -\beta (l - 1) - \omega \frac{l - 1}{l - \frac{1}{2}} \left(m + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (69b)$$

Diese Formeln bestimmen die „anomale“ ZEEMAN-Aufspaltung der Dubletterterme in schwachen Magnetfeldern. Das von \mathfrak{H}_z abhängige Glied läßt sich dabei in der Gestalt

$$\Delta \varepsilon = -g \omega \left(m + \frac{1}{2} \right)$$

schreiben. Der Abstand zwischen den aufgespalteten Energieniveaus ist folglich g mal größer als bei dem normalen ZEEMAN-Effekt. Der „Aufspaltungsfaktor“ g ist zuerst (1922) von A. LANDÉ eingeführt worden. Korpuskularmechanisch läßt sich das Produkt $g\omega$ als Maß der „anomalen Frequenz“ $g\omega$ deuten, mit welcher das resultierende Impulsmoment des Elektrons $\left(\frac{h}{2\pi} j \right)$ um die Richtung des Magnetfeldes präzessiert.

Bei Fehlen des Elektronendralls würde das Impulsmoment der Umlaufsbewegung (d. h. der zur Bahnebene senkrechte Vektor $\frac{h}{2\pi} l$) um die Feldrichtung mit der normalen Frequenz ω präzessieren. Die Drallachse würde dagegen bei Fehlen der Umlaufsbewegung um die Feldrichtung mit der *doppelten* Frequenz präzessieren (wegen des doppelten Verhältnisses $\frac{e}{cm_0}$ zwischen magnetischem Moment und Impulsmoment).

Beim Vorhandensein der beiden Bewegungen präzessieren die Bahnachse und die Drallachse nicht unmittelbar um das Feld — sofern das letztere schwach genug ist —, sondern um die Richtung des resultierenden Impulsmoments, und zwar mit der durch die Dublettaufspaltung definierten Frequenz $\frac{\delta}{h}$. Das resultierende

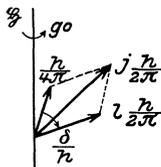


Abb. 9.

Impulsmoment dreht sich dabei verhältnismäßig langsam um die Feldrichtung mit einer Frequenz $g\omega$, die als eine Art von „Kompromiß“ zwischen den freien Präzessionsfrequenzen ω und 2ω der Bahnachse und der Drallachse aufgefaßt werden kann (Abb. 9). Ist dagegen das Magnetfeld so stark, daß

man $o \gg \frac{\delta}{h}$ hat, so präzessieren die beiden Achsen um die Feldrichtung mit ihren eigentümlichen Frequenzen o und $2o$ ganz unabhängig voneinander, wobei die resultierende magnetische Energie die übliche „normale“ Gestalt annimmt.

Diese Betrachtungen lassen sich auch auf das intermediäre Gebiet $\omega \cong \delta$ anwenden, wobei man nach SOMMERFELD und PAULI für die Zusatzenergie ϵ' eine Formel von derselben Art wie (69a) erhält¹.

§ 7. Systeme mit zwei Elektronen (Heliumatom und Wasserstoffmolekül).

Wir wollen nun zu der nicht-relativistischen Wellenmechanik zurückkehren und den neben den wasserstoffähnlichen Systemen einfachsten Fall von Systemen mit zwei Elektronen untersuchen. Dazu gehören heliumartige Atome (Ionen) und wasserstoffähnliche Moleküle. Dabei werden wir von der in § 1 gegebenen exakten Lösung des Problems des Wasserstoffatoms ausgehen und uns auf die Berechnung der Störungsenergie beschränken, die von der Wechselwirkung der beiden Elektronen in einem Atom oder der beiden Atome in einem Molekül herrührt.

Wir betrachten zunächst ein heliumähnliches System, das aus einem unbewegten Kraftzentrum (Kern) mit der Ladung Ze und aus zwei Elektronen besteht.

Der Normalzustand dieses Systems läßt sich in nullter Näherung als Kombination der Normalzustände der beiden Elektronen bestimmen und durch die Funktion

$$\psi(1, 2) = \psi(r_1) \psi(r_2) \tag{70}$$

beschreiben mit

$$\psi(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}. \tag{70a}$$

Wir wollen dabei schon in nullter Näherung die Wechselwirkung der Elektronen grob berücksichtigen durch Einführung einer zunächst unbestimmten Abschirmungskonstante s . Die effektive Kernladungszahl bezeichnen wir mit $Z' = Z - s$ und setzen dementsprechend

$$\alpha \equiv \frac{1}{a} = \frac{Z'}{a_0}, \quad \left(a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2} = \text{Wasserstoffradius} \right). \tag{70b}$$

Die Störungsfunktion H' muß sich dann ausdrücken als Differenz der gegenseitigen potentiellen Energie der beiden Elektronen $\frac{e^2}{r_{12}}$ und der Größe $s e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$, die diese potentielle Energie in nullter Annäherung darstellt.

¹ HEISENBERG und JORDAN haben die exakte Formel (69a) auf Grund der nicht-relativistischen Quantenmechanik durch Quantelung des „Elektronendralls“ abgeleitet.

Die Gesamtenergie des betrachteten Systems ist in nullter Näherung einfach gleich der Summe der Energien der beiden Bestandteile, d. h. wie leicht zu sehen ist, der Größe

$$W^0 = -\alpha Z' e^2 = -\frac{(Z-s)^2 e^2}{a_0}. \quad (71)$$

Da wegen der Symmetrie der Funktion (70) Austauschresonanz ausgeschlossen ist, drückt sich die Zusatzenergie W' in erster Näherung durch den (statistischen) Mittelwert der Störungsfunktion

$$H' = \frac{e^2}{r_{12}} - s e^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (71a)$$

aus, d. h. durch

$$W' = \bar{H}' = \frac{\alpha^3}{\pi} \iint e^{-2\alpha(r_1+r_2)} H' dV_1 dV_2. \quad (71b)$$

Nun gilt

$$\bar{\frac{1}{r_1}} = \bar{\frac{1}{r_2}} = \alpha, \quad \bar{\frac{1}{r_{12}}} = \frac{5}{8} \alpha, \quad (72)$$

(wo \bar{f} wie hier so auch im folgenden den statistischen Mittelwert der Größe f für den Koordinatenraum der beiden Elektronen bedeutet¹). Folglich wird

$$W' = e^2 \alpha \left(\frac{5}{8} - 2s \right) = \frac{e^2}{a_0} (Z-s) \left(\frac{5}{8} - 2s \right). \quad (72a)$$

Die Abschirmungskonstante s kann man daraus bestimmen, daß die Energie jedes mechanischen Systems, das sich im Normalzustand befindet, den *kleinstmöglichen Wert haben muß* (Satz des Energieminimums, s. § 8 Kap. III).

Wir betrachten also den in erster Näherung bestimmten Wert der Energie $W = W^0 + W'$ als Funktion von s und setzen

$$\frac{\partial W}{\partial s} = 0. \quad (73)$$

Dies gibt nach (71) und (72a):

$$2(Z-s) - \frac{5}{8} - 2(Z-2s) = 0,$$

d. h.

$$s = \frac{5}{16}. \quad (73a)$$

¹ Die Berechnung der Integrale vom Typus $\iint \frac{\psi_1^2 \psi_2^2}{r_{12}} dV_1 dV_2$ geschieht am einfachsten in der folgenden Weise: Wir fassen dieses Integral auf als die gegenseitige COULOMBSche Energie zweier Ladungsverteilungen mit den Dichten $\varrho_1 = \psi_1^2$ und $\varrho_2 = \psi_2^2$ und stellen es in der Form $\int \varphi_1(r_2) \varrho_2(r_2) dV_2 = 4\pi \int_0^\infty \varphi_1(r) \varrho_2(r) r^2 dr$, wo $\varphi_1(r)$ das Potential der ersten Ladungsverteilung im Abstand r vom Nullpunkt bedeutet. Dieses Potential setzt sich aus zwei Anteilen zusammen $\varphi_1'(r) = \frac{1}{r} \int_0^r \varrho_1 4\pi r_1^2 dr_1$ und $\varphi_1''(r) = \int_r^\infty \varrho_1 4\pi r_1 dr_1$, die man im betrachteten Fall leicht berechnen kann.

Zum Vergleich sei bemerkt, daß bei symmetrischer Lage der beiden (als punktförmig gedachten) Elektronen in bezug auf den Kern die Abschirmungskonstante $\frac{1}{4} = \frac{4}{16}$ betragen würde.

Durch Einsetzen des gefundenen Wertes von s in W erhalten wir $W' = 0$ und folglich

$$W = W^0 = - \left(Z - \frac{5}{16} \right)^2 \frac{e^2}{a_0}. \quad (73b)$$

Man könnte also das Prinzip des Energieminimums durch die Forderung des Verschwindens der ersten Näherung der Störungsenergie W' ersetzen. Beide Bedingungen sind offensichtlich äquivalent. Für *Helium* ($Z = 2$) erhalten wir

$$W_{\text{He}} = - 2,85 \frac{e^2}{a_0}.$$

Um diesen Wert mit der Erfahrung zu vergleichen, subtrahieren wir ihn von der Energie eines Heliumions im Normalzustand $W_{\text{He}^+} = - \frac{Z^2 e^2}{2 a_0} = - 2 \frac{e^2}{a_0}$. Die Differenz $0,85 \frac{e^2}{a_0}$ ist offenbar die *Ionisationsenergie* eines Heliumatoms. Da andererseits $\frac{e^2}{2 a_0}$ die Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms ist, die experimentell wie theoretisch bekannt ist und in Volt 13,54 beträgt, so muß sie für Helium gleich $13,54 \cdot 2 \cdot 0,85 = 23,02$ sein. Der experimentell gefundene Wert ist etwas größer, nämlich gleich 24,46. Der Unterschied erklärt sich aus dem angenäherten Charakter unserer Berechnung. Genauere Rechnungen (von KELLNER, HYLLEAAS u. a.) haben für das Ionisationspotential von Helium den Wert 24,35 ergeben, der sich vom experimentellen nur um 0,5% unterscheidet.

Dieses Verfahren läßt sich auf einen beliebigen Zustand des heliumähnlichen Atoms verallgemeinern. Wenn man es dabei in nullter Näherung mit einer Kombination von zwei verschiedenen Zuständen der beiden Elektronen $\psi_1(1)$ und $\psi_2(2)$ zu tun hat, so muß man die Austauschresonanz berücksichtigen. Dabei erhält man nach den Formeln (71a) § 10 Kap. III zwei verschiedene Werte für die Störungsenergie, nämlich

$$W'_I = T'_{11} + T'_{12} \text{ für den symmetrischen Zustand } \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \psi_2(2) + \psi_1(2) \psi_2(1)]$$

und

$$W'_{II} = T'_{11} - T'_{12} \text{ für den antisymmetrischen } \text{ „ } \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1) \psi_2(2) - \psi_1(2) \psi_2(1)],$$

mit

$$\left. \begin{aligned} T'_{11} &= \iint H' |\psi_1(1) \psi_2(2)|^2 dV_1 dV_2 \\ T'_{12} &= \iint H' \psi_1(1) \psi_1(2) \psi_2(1) \psi_2(2) dV_1 dV_2. \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

Bei der Definition der wasserstoffähnlichen Funktionen ψ_1, ψ_2 kann man von vornherein die Wechselwirkung der Elektronen durch Einführung von *zwei* verschiedenen Abschirmungszahlen s_1 und s_2 berücksichtigen. Diese Zahlen sind nachträglich so zu bestimmen, daß die Energie $W = W^0 + W'$ des betreffenden Zustandes möglichst klein wird, d. h. die Bedingungen $\frac{\partial W}{\partial s_1} = 0, \frac{\partial W}{\partial s_2} = 0$ erfüllt. Man muß dabei im allgemeinen für den symmetrischen und den antisymmetrischen Zustand des gestörten Systems verschiedene Werte von s ($s_{I1}, s_{I2}; s_{II1}, s_{II2}$) erhalten. Doch wollen wir auf die praktische Durchführung dieser ziemlich komplizierten Rechnungen nicht eingehen. Es sei nur darauf hingewiesen, daß in diesem Fall im allgemeinen nicht der symmetrische, sondern der *antisymmetrische* Zustand die kleinere Energie besitzt. Dies bedeutet, daß aus den beiden Einstellungsmöglichkeiten der Elektronenachsen im allgemeinen die *parallele* und nicht die *antiparallele* bevorzugt wird.

Auf diese Weise läßt sich die Tatsache erklären, daß in manchen komplizierteren Atomen die äußeren Elektronen sich nicht paarweise mit entgegengesetzten Orientierungen auf äquivalente Bahnen bewegen, sondern teilweise auf höhere Quantenbahnen übergehen, um dieselbe Orientierung anzunehmen. (Diese Tatsache äußert sich in der *Multiplizität* der Spektralterme, die unmittelbar die Anzahl der nicht-kompensierten, d. h. gleich orientierten, Elektronen mißt.) Eine solche Gleichorientierung der Elektronen ist nur dann möglich, wenn der mit der Vergrößerung der Quantenzahlen verknüpfte Energiezuwachs kleiner ist als die Energieabnahme, die durch die Vergrößerung des resultierenden Elektronendrimmoments bedingt wird. Diese „Orientierungsenergie“ der Elektronen ist selbstverständlich nicht als magnetische Energie zu deuten, sondern als *elektrische Austauschenergie*, die dem Unterschied zwischen dem symmetrischen und antisymmetrischen Zustand entspricht (und die im einfachsten Falle eines Elektronenpaares durch die oben definierte Größe T'_{12} bestimmt wird).

Die angeführten Ergebnisse bleiben auch für Moleküle gültig und erklären die merkwürdige Tatsache, daß einige scheinbar vollkommen symmetrisch aufgebaute Moleküle, wie z. B. O_2 , ein magnetisches Moment besitzen. In derselben Weise läßt sich nach HEISENBERG die „spontane Magnetisierung“ erklären, die bei den ferromagnetischen Metallen stattfindet.

Es darf aber nicht vergessen werden, daß die obigen Betrachtungen, die nur symmetrische und antisymmetrische Funktionen voraussetzen, nicht ohne weiteres auf Mehrelektronensysteme übertragen werden können. Hier muß man allgemeinere Funktionen in Betracht ziehen, die in einer komplizierteren Weise mit der Orientierung der Elektronen verknüpft sind.

Wir wollen nun zum einfachen Fall von zwei Elektronen zurückkehren und das *Zweizentrumproblem*, d. h. das Problem des einfachsten wasserstoffähnlichen Moleküls etwas eingehender untersuchen.

Die Störungsenergie der beiden in Betracht kommenden wasserstoffähnlichen Atome drückt sich dabei, mit Rücksicht auf die Austauschresonanz, durch die Formel

$$W' = \frac{T'_{11} \pm T'_{12}}{1 \pm J} \quad (74a)$$

aus [vgl. (90) Kap. III].

Die Störungskoeffizienten T'_{11} und T'_{22} lassen sich durch die Formeln (74) definieren, wenn man mit dem Index $_1$ oder $_2$ bei ψ die Zuordnung des betreffenden Elektrons zum ersten oder zum zweiten Kern bezeichnet und die Störungsfunktion durch die Formel

$$H' = U_1(2) + U_2(1) + U_{12} \quad (74b)$$

definiert. Der Deutlichkeit halber wollen wir die Kerne wie früher mit den Buchstaben A und B bezeichnen.

Wir beschränken uns zunächst auf den Fall zweier Wasserstoffatome im Normalzustand, setzen also

$$\psi_1(1) \equiv \psi_{A1} = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{A1}}{a}}, \quad \psi_2(2) \equiv \psi_{B2} = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}} e^{-\frac{r_{B2}}{a}} \text{ usw.} \quad (75)$$

und ferner
$$H' = -\frac{e^2}{r_{A2}} - \frac{e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{AB}}. \quad (75a)$$

Man erhält dabei nach ziemlich umständlichen Rechnungen:

$$W' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{1 \pm J} \{J_3 \pm J_4 - 2(J_1 \pm J_2)\} \quad (R = r_{AB}) \quad (76)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} J &= \iint \psi_{A1} \psi_{B1} \psi_{A2} \psi_{B2} dV_1 dV_2 = \left(\int \psi_{A1} \psi_{B1} dV_1 \right)^2 \\ &= e^{-\frac{2R}{a}} \left[1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right] \\ J_1 &= \iint \frac{1}{r_{A2}} \psi_{A1}^2 \psi_{B2}^2 dV_1 dV_2 = \int \frac{\psi_{B2}^2}{r_{A2}} dV_2 = \frac{1}{R} - \frac{e^{-\frac{2R}{a}}}{a} \left(1 + \frac{R}{a} \right) \\ J_2 &= \iint \frac{1}{r_{A2}} \psi_{A1} \psi_{B1} \psi_{A2} \psi_{B2} dV_1 dV_2 = \int \frac{1}{r_{A2}} \psi_{A2} \psi_{B2} dV_2 \int \psi_{A1} \psi_{B1} dV_1 \\ &= \frac{e^{-\frac{2R}{a}}}{a} \left[1 + \frac{2R}{a} + \frac{4}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^3 \right] \\ J_3 &= \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_{A1}^2 \psi_{B2}^2 dV_1 dV_2 = \frac{1}{R} - \frac{e^{-\frac{2R}{a}}}{a} \left[\frac{a}{R} + \frac{11}{8} + \frac{3}{4} \frac{R}{a} + \frac{1}{6} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right] \\ J_4 &= \iint \frac{1}{r_{12}} \psi_{A1} \psi_{B1} \psi_{A2} \psi_{B2} dV_1 dV_2 \cong \frac{e^{-\frac{2R}{a}}}{a} \left[\frac{5}{8} + \frac{5}{4} \frac{R}{a} + \left(\frac{R}{a} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^3 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (76b)$$

Diese Integrale lassen sich am einfachsten durch Einführung von sphäroidalen (elliptischen) Koordinaten:

$$\lambda = \frac{1}{R} (r_A + r_B), \quad \mu = \frac{1}{R} (r_A - r_B), \quad \varphi.$$

auswerten. Es bedeutet hier φ den Winkel zwischen einer bestimmten, die beiden Kerne enthaltenden Ebene und der Ebene, die durch diese Kerne und durch den betrachteten Punkt P hindurchgeht; $r_A = AP$, $r_B = BP$. Die Flächen $\lambda = \text{konst.}$ ($1 < \lambda < \infty$) sind konfokale Rotationsellipsoide mit den Brennpunkten in A und B ; die Flächen $\mu = \text{konst.}$ ($-1 \leq \mu \leq 1$) sind dazu orthogonale, konfokale zweischalige Rotationshyperboloide¹. Das Volumelement drückt sich in diesen Koordinaten durch die Formel

$$dV = R^3 (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu d\varphi$$

aus.

Ein Integral von der Gestalt $\int f(r_A + r_B) dV$ reduziert sich dabei auf $2\pi R^3 \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} f(\lambda R) (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu$. Bei $f(r_A + r_B) = e^{-\frac{r_A + r_B}{a}}$ erhält man auf diese Weise

$$\begin{aligned} \int f dV &= 2\pi R^3 \int_{-1}^{+1} \int_{-1}^{+1} e^{-\frac{2R\lambda}{a}} (\lambda^2 - \mu^2) d\lambda d\mu \\ &= -4\pi a^3 \left[1 + \frac{R}{a} + \frac{1}{3} \left(\frac{R}{a} \right)^2 \right] e^{-\frac{R}{a}}. \end{aligned}$$

Ähnlich kann man die Integrale J_1 und J_2 berechnen [da $r_{A2} = R(\lambda_2 + \mu_2)$ ist]. Etwas umständlicher ist die Berechnung von J_3 und J_4 . Die sphäroidalen Koordinaten sind mit den rechtwinkligen Koordinaten, deren Ursprung im Mittelpunkt zwischen A und B liegt, und deren z -Achse durch diese Punkte hindurchgeht, durch die Formeln

$$z = R\lambda\mu, \quad x + iy = R\sqrt{\lambda^2 - 1}\sqrt{1 - \mu^2}e^{i\varphi}$$

verknüpft. Man erhält also für den Abstand

$$r_{12} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}$$

einen ziemlich komplizierten Ausdruck als Funktion von $\lambda_1, \mu_1, \varphi_1, \lambda_2, \mu_2, \varphi_2$.

Doch können wir uns hier bei diesen rechnerischen Einzelheiten nicht länger aufhalten.

¹ Es bedeutet dabei $\frac{1}{\lambda}$ die Exzentrizität der Ellipsen und $\frac{1}{\mu}$ die Exzentrizität der Hyperbeln, die sich als Schnittlinien der Flächen $\lambda = \text{konst.}$ bzw. $\mu = \text{konst.}$ mit einer Ebene $\varphi = \text{konst.}$ ergeben.

Die Abhängigkeit der durch (76) bestimmten Zusatzenergien W'_I und W'_{II} des symmetrischen und des antisymmetrischen Zustandes von dem Kernabstand R ist graphisch dargestellt in der (aus der Arbeit von HEITLER und LONDON entnommenen) Abb. 10. Daraus sieht man, daß zwei Wasserstoffatome, die sich im antisymmetrischen Zustand befinden, sich gegenseitig abstoßen müssen (denn ihre gegenseitige Energie nimmt mit Verkleinerung des Abstandes R stets zu). Dann können sie sich selbstverständlich nicht zu einem Molekül vereinigen. Im symmetrischen Zustand dagegen ist eine solche Vereinigung möglich; hier hat man eine Abstoßung bei

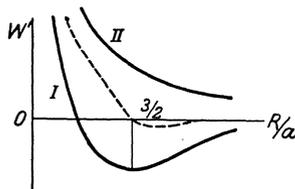


Abb. 10.

kleinen Abständen ($R < \frac{3}{2} a$), während bei Abständen, die größer als etwa $\frac{3}{2} a$ sind, die Wechselwirkungskraft $F = -\frac{\partial W'_I}{\partial R}$ eine Anziehung ergibt¹. Bei $\frac{\partial W'_I}{\partial R} = 0$, d. h. im Abstand $R \cong \frac{3}{2} a$, erreicht die Energie W'_I ihr Minimum, das in Volt ausgedrückt ungefähr $-2,5$ beträgt. Diese Zahl, ebenso wie der Gleichgewichtsabstand $\frac{3}{2} a \cong 0,8 \cdot 10^{-8}$ cm, sind im Einklang mit den experimentellen (chemischen und spektroskopischen) Angaben über die Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls und ihr Trägheitsmoment.

Die obige Theorie über den Aufbau des Wasserstoffmoleküls besagt freilich nichts über seine wirkliche Entstehung. Die soeben betrachtete Änderung des Abstandes R ist als ein „adiabatischer“, d. h. unendlich langsamer Vorgang anzusehen, bei welchem die Kerne nicht als bewegte Objekte, sondern als ruhende Kraftzentra behandelt werden. Die Frage nach der Bildung von H_2 aus zwei H-Atomen, d. h. nach der *Kinetik* der Reaktion $H + H = H_2$, erfordert eine ganz andere Behandlung, die der in § 11 Kap. III entwickelten Störungstheorie der Stoßvorgänge analog ist.

§ 8. Homöopolare und heteropolare Moleküle.

Die dargelegte Theorie läßt sich auf Verbindungen beliebiger einwertiger Atome erweitern, insbesondere auf die Moleküle vom Typus HCl oder NaCl. Solche Moleküle pfllegt man den Molekülen H_2 ,

¹ Nach einer Bemerkung von W. KOSSEL könnte man die beiden Wasserstoffatome mit zwei in Resonanz befindlichen elektrischen Schwingungskreisen vergleichen. Bei entgegengesetzten Schwingungsphasen (antisymmetrischer Zustand) müßten sich die beiden Kreise gegenseitig abstoßen, dagegen bei derselben Phase — sich gegenseitig anziehen. Diese Analogie ist offenbar unvollkommen, schon aus dem Grunde, weil man bei kleinen Abständen zwischen den Atomen in den beiden Fällen eine Abstoßung erhält.

O_2 , NO usw. als „heteropolare“ oder kurz *polare* gegenüberzustellen und sie als Verbindungen zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen $\overset{+}{(H}$ oder $\overset{+}{Na}$ einerseits und $\overset{-}{Cl}$ andererseits) und nicht zwischen den neutralen Atomen — wie im Fall der „homöopolaren“ Moleküle — zu betrachten. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die chemische Bindungskraft im Molekül vom Typus $NaCl$ auf die elektrostatische Anziehung zwischen den beiden Ionen zurückgeführt werden darf. Diese COULOMBSche Anziehung $\frac{e^2}{R^2}$ muß selbstverständlich in einer bestimmten Entfernung R_0 durch eine Abstoßungskraft anderen Ursprungs kompensiert werden, die sich mit R schneller als die Anziehungskraft ändert, um bei Abständen, die kleiner als R_0 sind, die letztere zu überwiegen. Nimmt man an, das diese Abstoßungskraft umgekehrt proportional der $(n + 1)$ -ten Potenz des Abstandes ist, so erhält man für die gegenseitige Energie der beiden Ionen den Ausdruck

$$W' = -\frac{e^2}{R} + \frac{b}{R^n} \quad (b > 0, \quad n > 1), \quad (77)$$

den zuerst BORN (1918) in seiner bekannten Theorie der heteropolaren Kristalle eingeführt hat. Die Frage nach der Natur der Abstoßungskräfte blieb in der BORNschen Theorie offen. BORN versuchte sie auf eine rein elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen in den beiden Ionen zurückzuführen unter Verzicht auf die bekannte Tatsache, daß die elektrostatischen Kräfte für sich allein keinen Gleichgewichtszustand bilden können und daß dazu noch Kräfte irgendwelcher anderen Art nötig sind.

Man kann zeigen, daß vom korpuskularen Standpunkt aus diese Abstoßungskräfte nichts anderes sind als die *Inertialkräfte*, die nicht mit der Lage, sondern mit der *Umlaufsbewegung* der Elektronen verknüpft sind¹. Mit anderen Worten: das Gleichgewicht zwischen zwei Atomen oder Ionen, die ein Molekül bilden, kann keinen statischen, sondern muß einen *dynamischen* Charakter haben. Dementsprechend kann die durch die Formel (77) dargestellte Energie nicht als potentielle Energie aufgefaßt werden, sondern als die zusätzliche potentielle *und kinetische* Energie, die durch die Wechselwirkung der beiden Atome oder Ionen bedingt ist. Die Verwechslung dieser Zusatzenergie mit der potentiellen Energie liegt deshalb nahe, weil sie sich nach der klassischen Mechanik in erster Näherung definieren läßt als der zeit-

¹ Zur Erläuterung der Rolle der Inertialkräfte als Abstoßungskräfte sei auf die „Festigkeit“ oder „Härte“ hingewiesen, die die Flüssigkeiten bei Strömung (Wasserstrahl) oder bei Wirbelbewegung erhalten. Die wechselseitige Undurchdringlichkeit der Atome, d. h. ihre „Festigkeit“, folgt nicht aus der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Elektronen — wie vielfach angenommen wurde — sondern aus ihrer raschen Umlaufsbewegung um die betreffenden Atomkerne (die man als eine Art von Wirbelbewegung auffassen kann).

liche Mittelwert der gegenseitigen potentiellen Energie allein, die die Wechselwirkung der beiden Teilchen charakterisiert.

Auf die „homöopolaren“ Moleküle vom Typus H_2 ließ sich die elektrostatische Theorie nicht anwenden, da hier nicht nur die Abstoßungskräfte, sondern auch die Anziehungskräfte unbekannt blieben. Nur bei gleichen Atomen (wie z. B. die Kohlenstoffatome in einem Diamantenkristall) könnte man versuchen, die Anziehungskräfte auf bestimmte, von der Zeit unabhängige Phasenbeziehungen in der Umlaufbewegung der Elektronen in verschiedenen Atomen zurückzuführen. Auf homöopolare Systeme (Moleküle, Kristalle), die aus neutralen Atomen verschiedener Art bestehen, könnte man aber diese Theorie nicht anwenden.

Wir haben oben an dem Beispiel des Wasserstoffmoleküls gesehen, in welcher Weise die Frage nach der Natur der chemischen Kräfte sich auf Grund der Wellenmechanik lösen läßt. Die Rolle der COULOMB'schen Anziehungsenergie spielt hier, ebenso wie in der soeben erwähnten „Phasenverschiebungstheorie“, die mit einer bestimmten Phasenbeziehung zwischen den Schwingungen $\psi_A(1) \psi_B(2)$ und $\psi_A(2) \psi_B(1)$ verknüpfte Zusatzenergie.

Die Analogie dieser wellenmechanischen „Phasenverschiebungstheorie“ zu der korpuskularmechanischen ist aber ganz oberflächlich; denn es handelt sich nicht um den Vergleich der Bewegungen der beiden Elektronen, sondern um den Vergleich derselben Bewegung des ganzen Systems bei Vertauschung der Elektronen untereinander. Die zusätzlichen Austausch- oder Resonanzenergien, die sich bei der Superposition der „vertauschten“ Schwingungszustände mit derselben oder mit der entgegengesetzten Phase ergeben, haben offenbar kein Analogon im Gebiete der Korpuskularmechanik¹.

Es ist nun leicht zu sehen, daß diese Behandlungsweise ebensogut auf alle anderen binären Moleküle angewandt werden kann — und speziell auf die „heteropolaren“ Moleküle wie z. B. das NaCl-Molekül. Es ist nämlich ganz natürlich, sich das letztere in nullter Annäherung als ein System von zwei *neutralen* Atomen vorzustellen. Zur Vereinfachung ersetzen wir die beiden Atome Na und Cl durch zwei wasserstoffähnliche Atome mit bestimmten effektiven Kernladungen $Z_A e$ und $Z_B e$.

Dabei ist nur folgendes zu beachten: *Erstens* muß der Normalzustand der beiden durch unsere Schematisierung erhaltenen wasserstoffähnlichen Atome durch Eigenfunktionen dargestellt werden, die höheren Werten der Hauptquantenzahl als beim Wasserstoff entsprechen — je nach der Schale, zu der das betrachtete äußere Elektron

¹ Außer der rein symbolischen Analogie mit den Schwingungen eines Systems von gekoppelten Pendeln oder elastisch gebundenen Teilchen.

gehört. So hat man z. B. für Natrium (A): $n = 3, l = 0$ und folglich

$$\psi_A(1) = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\alpha^3}{4\pi}} e^{-\alpha r} [(2\alpha r_{A1})^2 - 6(2\alpha r_{A1}) + 6], \quad (78)$$

mit

$$\alpha = \frac{Z_A}{3 a_0}.$$

Beim Chlor (B) ($n = 3, l = 2$) hat man eine Funktion von der Gestalt

$$\psi_B(2) = \text{konst. } e^{-\beta r} r^2 Y_2(\theta, \varphi) \quad \left(\beta = \frac{Z_B}{3 a_0}\right). \quad (78a)$$

Zweitens muß man die gegenseitige potentielle Energie der Kerne nicht durch ihre *effektiven* Ladungen (die nur in bezug auf die Elektronen einen Sinn haben) bestimmen, sondern ebenso wie beim Wasserstoffmolekül gleich $\frac{e^2}{R}$ ($R = r_{AB}$) setzen.

Man erhält dementsprechend den folgenden Ausdruck für die Störungsfunktion [statt (75a)]:

$$H' = -\frac{Z_A e^2}{r_{A2}} - \frac{Z_B e^2}{r_{B1}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R}. \quad (78b)$$

Wenn die Parameter α und β , die die effektiven Radien der betreffenden Atome bestimmen, verschieden sind, wird die Berechnung der Energie W'_I nach den Formeln (74) und (74a) sehr kompliziert und unübersichtlich. Sie läßt sich verhältnismäßig einfach nur in dem Fall ausführen, wo die beiden Parameter ungefähr gleich sind.

Dann erhält man für die Bindungsenergie der beiden Atome einen Ausdruck von der Form

$$W'_I = -\frac{e^2}{R} \frac{Z_A + Z_B - 2}{1 + e^{-\varrho} f(\varrho)} + \frac{e^2}{R} \frac{e^{-\varrho} F(\varrho)}{1 + e^{-\varrho} f(\varrho)} \quad \left(\varrho = \frac{2R}{a} = 2R\alpha = 2R\beta\right), \quad (79)$$

wo $f(\varrho)$ und $F(\varrho)$ zwei Polynome bedeuten, deren Grad von den Hauptquantenzahlen (Knotenzahlen) der Funktionen ψ_A und ψ_B abhängt.

Beim Wasserstoffmolekül verschwindet das erste Glied in (79); sonst ist es von Null verschieden. Dabei entspricht es dem ersten („COULOMBSCHEN“) Glied der BORNschen Energieformel (77). Das zweite Glied von (79) stellt bei kleinen Abständen eine Abstoßung, bei großen Abständen dagegen eine zusätzliche Anziehung dar.

Die angeführte Formel läßt sich ebensogut auf „homöopolare“ wie auf „heteropolare“ Moleküle anwenden. Im letzten Fall kann man aber bei der theoretischen Konstruktion des Moleküls nicht von den neutralen Atomen, sondern auch von *Ionen* ausgehen. Dabei wird die „Verheiratung“ der beiden Valenzelektronen schon in nullter Näherung vorausgesetzt und ihre „Residenz“ in das negative Atom verlegt.

Das positive Ion ($\overset{+}{\text{Na}}$) kann man wegen seiner verhältnismäßig sehr kleinen Abmessungen einfach als Punktladung ($+e$) behandeln.

Beim negativen Ion ist es nicht notwendig — und sogar nicht zweckmäßig —, es als ein heliumähnliches System mit nur zwei Elektronen aufzufassen. So sind z. B. beim Chlorion alle vier äußeren Elektronenpaare zu berücksichtigen.

Die Störungsfunktion reduziert sich auf das Produkt der Ladung des positiven Ions e mit dem COULOMBSchen Potential φ des negativen und die Störungsenergie auf den statistischen Mittelwert dieses Produktes $U' = e \varphi (W'_{\text{ion}} = \overline{U'})$. Da die Mittelwertbildung in bezug auf jedes Elektron unabhängig von den anderen geschieht, so erhält man für W' einfach die Summe $W'_0 + W'_1 + W'_2 + \dots + W'_8$ der Störungsenergien für den Ionkern und jedes der betrachteten Elektronen. Dabei ist die statistische Mittelwertbildung äquivalent dem Ersetzen des betreffenden Elektrons durch die entsprechende negative Ladungswolke mit der Dichte

$$-e |\psi_i|^2 \quad (i = 1, \dots, 8).$$

Diese Frage ist von uns schon in § 3 für den Spezialfall eines Lithiumions, d. h. eines Systems von zwei Elektronen mit den Eigenfunktionen $\psi_i = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r}$ untersucht worden [s. Formel (27)]. Dort handelte es sich aber um die Wechselwirkung der beiden Elektronen mit einer *negativen* Ladung $-e$. Ersetzt man die letztere durch die entgegengesetzte Ladung $+e$, so erhält man für den Beitrag der beiden Elektronen (ohne Kern) zur Wechselwirkungsenergie den Ausdruck

$$-\frac{2e^2}{R} [1 - e^{-2\alpha R} (1 + \alpha R)].$$

Hätte man also mit der Wechselwirkung eines positiven und eines negativen Wasserstoffions zu tun, so würde man eine Energie

$$W'_{\text{ion}} = -\frac{e^2}{R} + \frac{2e^2}{R} \cdot e^{-\frac{2R}{a}} \left(1 + \frac{R}{a}\right) \quad \left(a = \frac{1}{\alpha}\right) \quad (80)$$

erhalten.

Für das positive Wasserstoffion oder das Natriumion — sofern das letztere als Punktladung betrachtet wird — und ein negatives Chlorion erhält man in derselben Weise einen komplizierten Ausdruck von der Gestalt

$$W'_{\text{ion}} = -\frac{e^2}{R} + \frac{2e^2}{R} \sum_{i=1}^4 e^{-\frac{2R}{a_i}} f_i\left(\frac{2R}{a_i}\right), \quad (80a)$$

wo f_i bestimmte Polynome bedeuten, die man ohne Schwierigkeit berechnen kann, sobald die Quantenzahlen der betreffenden Elektronenpaare und die entsprechenden effektiven Kernladungszahlen Z_i bekannt sind. Man hat dabei

$$a_i = a_0 \cdot \frac{n_i}{Z_i} \quad (a_0 = \text{Wasserstoffradius}). \quad (80b)$$

Es ist leicht zu zeigen, daß der Grad des Polynoms f_i gleich $2n_i$ ist wo n_i die Hauptquantenzahl der betreffenden Elektronen bedeutet. Für das Chlorion sind also die Polynome f_i sämtlich vom 6. Grad.

Die Formel (80a) ist ungefähr von demselben Typus wie (79). Sie unterscheidet sich davon hauptsächlich durch das Fehlen der Exponentialfunktion im Nenner (was dadurch erklärt wird, daß wir das positive Ion als Punktladung behandeln). Vergleicht man sie mit der BORNschen Formel (77), so findet man genau dieselbe Anziehungsenergie, aber eine Abstoßungsenergie ganz anderer Art, die durch das Glied $\frac{b}{R^n}$ nur in gewissen, ziemlich engen Grenzen angenähert werden kann.

Auf Grund der Elektronenwolkenvorstellung kann man die Formel (80) oder (80a) sehr einfach und anschaulich deuten: Sofern die negative Wolke eine nur von dem Abstand R abhängige Dichte besitzt, d. h. kugelsymmetrisch ist, muß sie in jedem Punkt P genau so wirken, als ob die Ladung der ganzen Kugel, auf deren Oberfläche P liegt, im Mittelpunkt O konzentriert wäre, während der äußere Teil vollkommen fehlte. Die Kernladung Ze wird also durch die umgebende negative Atmosphäre um so stärker abgeschirmt, je größer der Abstand $OP = R$ ist. Bei $R \gg a$ ist diese Abschirmung fast vollkommen; der Kern wirkt mit seiner Wolke als eine negative Ladung $-e$, wobei das positive Ion angezogen wird. Bei Verkleinerung des Abstandes R nimmt die Anziehungskraft zunächst zu, dann wird sie wieder kleiner, um in einem Abstand R_0 , der der Neutralisation des Kernes durch den inneren Teil der Elektronenatmosphäre entspricht, gleich Null zu werden. Hier erreicht die gegenseitige Energie W' ihr Minimum. Bei weiterem Eindringen in diese Atmosphäre erfährt das Ion eine Abstoßung und schließlich, bei $R \rightarrow 0$, wirkt der Kern allein mit seiner vollen Ladung Ze . Daraus sieht man u. a., daß die in (80a) auftretenden Polynome f_i mit dem konstanten Glied 1 — ebenso wie im Spezialfall (80) — beginnen müssen.

Ein ähnliches Bild würde man auch nach den klassischen — korpuskularmechanischen — Vorstellungen erhalten, wenn man dabei annehmen dürfte, daß das Eindringen des punktförmigen positiven Ions in das Innere des negativen ohne wesentliche Störung der Elektronenbewegung geschehen kann. Diese Annahme ist aber nur in der Wellenmechanik — und hier liegt eines ihrer charakteristischen Merkmale — berechtigt. Ein weiterer, ebenso charakteristischer Unterschied besteht darin, daß die wellenmechanische Elektronenatmosphäre — obwohl mit einer praktisch verschwindenden Dichte — sich ins Unendliche erstreckt, während die Ausdehnung der klassischen Elektronenbahnen durch die Bedingung beschränkt ist, daß die kinetische Energie, d. h. die Differenz $W - U$, positiv bleibt.

Sobald die gegenseitige Energie des Natrium- und Chlorions als Funktion ihres Abstandes bekannt ist, kann man leicht die Energie des NaCl-Kristalls sowie die anderen Eigenschaften — Gitterabstand (Dichte), Kompressibilität, Sublimationswärme usw. — ebenso wie in der BORNSchen Theorie berechnen. Solche Rechnungen, die zuerst von UNSÖLD (für die Wasserstoffhalogeniden), von PAULING und von BRÜCK ausgeführt worden sind, haben die Richtigkeit der wellenmechanischen Wechselwirkungstheorie im großen und ganzen bestätigt. Die noch vorhandenen Unstimmigkeiten zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen sind wegen der Beschränkung auf die erste Näherung ganz natürlich und unvermeidlich.

Die wellenmechanische Theorie der heteropolaren Kristalle braucht (im Gegensatz zur BORNSchen) gar keine empirischen Konstanten einzuführen, außer effektiven Kernladungen, die sich theoretisch — aus rein rechnerischen Gründen — schwer bestimmen lassen.

Zum Schluß möchten wir noch die prinzipiell wichtige Frage nach dem Verhältnis zwischen der homöopolaren und der heteropolaren Bindung kurz erläutern.

Wie wir soeben gesehen haben, kann man das Molekül NaCl, das gewöhnlich als ein heteropolares, aus Ionen aufgebautes System betrachtet wird, ebensogut auch als homöopolare chemische Verbindung behandeln. Die Identifizierung der beiden Molekülmodelle — vom hetero- und vom homöopolaren Typus — ist selbstverständlich nur für den Normalzustand möglich, der sich als Energieminimum bestimmen läßt. Die Energien W'_1 und W'_{ion} , die die Wechselwirkung zwischen den beiden Bestandteilen des Moleküls — den neutralen Atomen im ersten Fall und den Ionen im zweiten — charakterisieren, müssen dabei selbstverständlich verschieden sein [vgl. die Formeln (79) und (80a)], obwohl ihre Abhängigkeit von dem Kernabstand R mehr oder minder ähnlich ist. Auch die *minimalen* Werte dieser Energien, die sich für denselben, für den Normalzustand charakteristischen Wert von $R (= R_0)$ ergeben, sind im allgemeinen verschieden. Ihre Differenz muß dabei gleich der Differenz zwischen der Ionisationsenergie des positiven Atoms und der Elektronenaffinität des negativen sein.

Eine exakte Übereinstimmung der beiden aus neutralen Atomen und aus Ionen konstruierten Moleküle im Normalzustand ist selbstverständlich nur bei exakter Rechnung zu erwarten. Die symmetrische Eigenfunktion $\psi_I^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1)]$, die den Normalzustand des Moleküls AB in nullter Näherung beschreibt, kann offenbar von der entsprechenden Funktion ψ_{ion}^0 sehr verschieden sein. Das einzige, was sie gemeinsam haben, ist ihre *Symmetrie in bezug auf die beiden Valenzelektronen*. Und das ist gerade ihre wichtigste

Eigenschaft, die schon in nullter Näherung vorhanden sein muß, damit man überhaupt von einer chemischen Bindung sprechen kann.

Geht man nun zur ersten Näherung über, so muß man statt ψ_I^0 und ψ_{ion}^0 korrigierte Funktionen $\psi_I = \psi_I^0 + \psi_I'$ und $\psi_{\text{ion}} = \psi_{\text{ion}}^0 + \psi_{\text{ion}}'$ erhalten, welche die durch die Wechselwirkung bedingte „Deformation“ des Systems AB oder A^+B^- charakterisieren. Diese Deformationen haben in beiden Fällen die entgegengesetzte Richtung: im ersten Fall verschiebt sich die Elektronenwolke von A nach B , wobei das Molekül AB *polar* wird, d. h. ein elektrisches Moment in der Richtung BA erhält. Im zweiten Fall dagegen verschiebt sich die zunächst um B gravitierende Elektronenwolke nach A , so daß das ursprünglich vorhandene elektrische Moment des Systems A^+B^- sich etwas vermindert. Diese „Annäherung“ der Funktionen ψ_I und ψ_{ion} aneinander muß bei den weiteren Näherungen immer enger werden, so daß man bei passend gewähltem Abstand $R = R_0$ schließlich $\psi_I = \psi_{\text{ion}}$ erhält.

Wir sehen also, daß eine Gegenüberstellung der Begriffe von homöopolarer und heteropolarer chemischer Bindung unberechtigt ist und durch eine Synthese der beiden Begriffe ersetzt werden muß. Jedes Molekül, sofern seine Bildung mit der Vereinigung der beiden Valenzelektronen zu einem symmetrischen Paar verknüpft ist, muß man als „homöopolar“ ansehen; gleichzeitig aber muß man diesem Molekül einen gewissen Grad von Polarität zuschreiben, der durch sein elektrisches Moment gemessen werden kann¹.

Dieses Ergebnis ist im wesentlichen schon auf Grund der Vorstellungen der BOHRschen Theorie im Jahre 1916 von W. KOSSEL — mittels etwas primitiver Molekülmodelle — gefunden worden.

Aber erst die Wellenmechanik hat es erlaubt, die Natur der chemischen Kräfte zu verstehen und ihre Identität in polaren und nicht-polaren Molekülen zu erkennen.

§ 9. Die Dynamik zweiatomiger Moleküle.

Wir haben bisher die Kerne der Atome, aus welchen ein Molekül besteht, als ruhende Kraftzentra behandelt und nur die Elektronenbewegung berücksichtigt. Um ein vollständiges Bild des Verhaltens eines Moleküls zu gewinnen, muß man die Kerne in derselben Weise wie die Elektronen behandeln. Bezeichnet man die Koordinaten der letzteren wie früher mit $1 (x_1, y_1, z_1)$, $2 (x_2, y_2, z_2)$ usw. und die Ko-

¹ Es muß nochmals betont werden, daß diese einfachen Verhältnisse nur für den (fiktiven) Fall eines einzigen Elektronenpaares gelten. Bei Vorhandensein mehrerer Elektronen ist ihre Einteilung in einzelne Paare streng genommen unmöglich. Ihr Verhalten wird durch Funktionen charakterisiert, wo sie (durch ihre Koordinaten) als vollkommen gleichberechtigt auftreten. Nur die *Anzahl* der Paare, d. h. die *Anzahl* der sich magnetisch kompensierenden Elektronen, und nicht ihre *Individualität*, kann in den endgültigen Formeln zum Ausdruck kommen.

ordinaten der Kerne mit $A(x_A, y_A, z_A)$ und $B(x_B, y_B, z_B)$, so muß man zur vollständigen Lösung des Problems der Molekülbau die Funktionen $\psi(a, b; 1, 2, \dots)$ ermitteln, die die Gleichung

$$\left[\frac{1}{M_A} \Delta_A + \frac{1}{M_B} \Delta_B + \frac{1}{m} (\Delta_1 + \Delta_2 + \dots) + \frac{8\pi^2}{h^2} (W - U) \right] \psi = 0 \quad (81)$$

befriedigen sowie die zugehörigen Eigenwerte von W .

Da die Kernmassen M_A, M_B sehr groß im Vergleich zu den Elektronenmassen m sind, so kann man in nullter Näherung $M_A = M_B = \infty$ setzen, d. h. die Kerne als unbewegt betrachten, wie wir es bisher getan haben.

Die exakte Lösung des so gestellten Problems — in bezug auf die Elektronen — sei durch die Eigenfunktionen $\psi_q^0(1, 2, \dots)$ und die Eigenwerte W_q^0 dargestellt. Beide müssen dabei als Parameter die Koordinaten der Kerne enthalten, und zwar W_q^0 nur in der Kombination $\sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2 + (z_A - z_B)^2} = R$ (Kernabstand). Um die beste nullte Näherung zu erhalten, muß man dabei diesen Abstand für jeden Zustand q aus der Bedingung $\frac{\partial W_q^0}{\partial R} = 0$ bestimmen, die dem Minimum von W_q^0 entspricht.

Wenn wir den in nullter Näherung weggelassenen Operator $\frac{1}{M_A} \Delta_A + \frac{1}{M_B} \Delta_B$ als Störungsoperator einführen, d. h. die korrigierte Lösung des betrachteten Problems in der üblichen Weise suchen, so gelangen wir nicht zum Ziele. Auf eine ähnliche Schwierigkeit stößt man, wenn man versucht, im einfachsten Problem der Wellenmechanik *eines* Teilchens den Operator der kinetischen Energie als Störungsglied zu behandeln. Um ein konvergentes Näherungsverfahren im betrachteten Fall zu erhalten, muß man (nach BORN und OPPENHEIMER) die Funktion ψ in der Gestalt einer nach Potenzen der Parameter $\left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ fortschreitenden Reihe aufsuchen.

Es gibt aber eine andere, direktere Näherungsmethode zur Bestimmung des Verhaltens der Kerne. Sie besteht darin, daß man die von den Elektronen auf die Kerne ausgeübte Wirkung als eine äußere Wirkung auffaßt und durch ihren Mittelwert ersetzt, der einer gegebenen festen Lage der Kerne entspricht.

Vom korpuskularmechanischen Standpunkt aus läßt sich dieses Verfahren dadurch rechtfertigen, daß die Elektronen infolge ihrer kleinen Masse sich im Vergleich zu den Kernen außerordentlich rasch bewegen, so daß die Bewegung der Kerne praktisch so geschieht, als ob ihre Wechselwirkung miteinander durch eine potentielle Energie, die gleich der Gesamtenergie W_q^0 in nullter Näherung ist, bestimmt würde. Von dem Ausdruck für W_q^0 braucht man dabei nur denjenigen Anteil $U_q(R)$ zu berücksichtigen, der von dem relativen Abstand der

beiden Kerne abhängt und der gerade die im vorigen Paragraphen betrachtete gegenseitige Energie der entsprechenden Atome darstellt.

Wir erhalten auf diese Weise zur Bestimmung der Kernbewegung eine Gleichung von der Form

$$\left[\frac{1}{M_A} \Delta_A + \frac{1}{M_B} \Delta_B + \frac{8\pi^2}{h^2} (W - U_q(R)) \right] \psi(A, B) = 0,$$

die man durch die Gleichung der „relativen Bewegung“

$$\Delta \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} M (W - U_q) \psi = 0 \quad (81a)$$

mit $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, $x = x_A - x_B$, $y = y_A - y_B$, $z = z_A - z_B$

und
$$M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (81b)$$

ersetzen kann.

Die Funktion ψ ist hier, ebenso wie bei einem wasserstoffähnlichen Atom in der Gestalt

$$\psi = F(R) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (82)$$

zu suchen; dabei erhält man für den mit R multiplizierten Abstandsfaktor $f = R F(R)$ die Gleichung

$$\frac{d^2 f}{dR^2} + \frac{8\pi M}{h^2} \left(W - U_q - \frac{A}{R^2} \right) f = 0 \quad (82a)$$

mit

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 M} l(l+1) = \frac{\mu^2}{2M}, \quad (82b)$$

wo μ^2 das Quadrat des Impulsmomentes des Moleküls bedeutet.

Wenn man den Abstand R als fest betrachten könnte, so würde das Molekül einen „starrten Rotator“ darstellen mit dem Trägheitsmoment $J = MR^2$ und der kinetischen Energie

$$W - U_q = L = \frac{\mu^2}{2J} = \frac{h^2 l(l+1)}{8\pi^2 J}.$$

Nach der BOHRschen Theorie sollte μ gleich $\frac{h}{2\pi} l$ und folglich L gleich $\frac{h^2}{8\pi J} l^2$ sein.

Wir nehmen nun, in Anschluß auf die klassischen Vorstellungen, an, daß R in der Nähe des Gleichgewichtswerts R_q , das dem Minimum der „potentiellen“ Energie $U_q (= U_q^0)$ entspricht, bleibt¹. Dann kann man die in (82a) auftretende Größe $W - U_q - \frac{A}{R^2}$ in eine TAYLORSche Reihe nach Potenzen der als klein vorausgesetzten „Verschiebung“

¹ d. h. daß außerhalb einer dünnen Kugelschale um die Kugel $R = R_q$ die Funktion ψ praktisch verschwindet.

$R - R_q = \xi$ entwickeln. Dies gibt bei Beschränkung auf Glieder zweiter Ordnung in ξ :

$$W - U_q(R) - \frac{A}{R^2} = E - a\xi - \frac{1}{2}b\xi^2 \quad (83)$$

mit
$$E = W - U_q^0 - \frac{A}{R_q^2} = E_q - \frac{A}{R_q^2} \quad (83a)$$

und
$$a = a_q + \frac{2A}{R_q^3}, \quad b = b_q + \frac{6A}{R_q^4}, \quad (83b)$$

wo a_q und b_q die Werte der Koeffizienten a und b bei $l = 0$ (d. h. bei Fehlen der Rotation) bedeuten.

Der Koeffizient b muß dabei wesentlich positiv sein. Den Koeffizienten a kann man leicht eliminieren. Führt man nämlich statt ξ die Veränderliche

$$\xi' = \xi + \frac{a}{b} \quad (84)$$

ein, so wird

$$\frac{d^2 f}{d\xi'^2} + \frac{8\pi^2 M}{h^2} \left(E' - \frac{1}{2} b \xi'^2 \right) f = 0 \quad (84a)$$

mit
$$E' = E + \frac{a^2}{2b}. \quad (84b)$$

Diese Wellengleichung entspricht der klassischen Gleichung für die freien Schwingungen eines quasi-elastisch gebundenen Teilchens

$$M \frac{d^2 \xi'}{dt^2} = -b \xi'.$$

Ein solches Teilchen pflegt man als (linearen) *harmonischen Oszillator* zu bezeichnen. Die Schwingungsfrequenz drückt sich dabei (klassisch) durch die Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{b}{M}} \quad (85)$$

aus.

Nach der BOHRschen Theorie kann die Energiekonstante E' nur solche Werte annehmen, die ganze Vielfache des „Elementarquantums“ $h\nu$ sind.

Um die Eigenwerte dieser Energie nach der Gleichung (84a) zu bestimmen, schreiben wir sie in der dimensionslosen Gestalt

$$\frac{d^2 f}{d\eta^2} = (\eta^2 - 1 - \gamma) f, \quad (86)$$

wo
$$\eta = \sqrt[4]{\frac{4\pi^2 M b}{h^2}} \cdot \xi' \quad (86a)$$

die neue Veränderliche und γ einen durch die Formel

$$1 + \gamma = \frac{4\pi}{h} \sqrt{\frac{M}{b}} E' = \frac{2E'}{h\nu} \quad (86b)$$

definierten Parameter bedeutet.

Bei $\gamma = 0$ lautet die Lösung von (86) einfach

$$f = c e^{-\frac{\eta^2}{2}} \quad (c = \text{Konstante}). \quad (87)$$

Diese Formel kann man als den asymptotischen Ausdruck der Funktion f für große Werte von $|\eta|$ betrachten. Faßt man nun c als eine gewisse, aus der exakten Gleichung (86) zu bestimmende Funktion von η auf, so erhält man dafür die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 c}{d\eta^2} - 2\eta \frac{dc}{d\eta} + \gamma c = 0 \quad (87a)$$

Diese Gleichung läßt sich durch den Ansatz

$$c(\eta) = \sum a_k \eta^{\mu+k}$$

lösen, wobei man die Rekursionsbeziehung

$$a_{k+2} = \frac{2(k+\mu) - \gamma}{(k+\mu+2)(k+\mu+1)} a_k$$

erhält.

Die Funktion $c(\eta)$ kann also auf ein Polynom

$$c = a_0 \eta^\mu + a_2 \eta^{\mu+2} + \dots + a_{2n} \eta^{\mu+2n}$$

reduziert werden, wenn man

$$\text{entweder: } \mu = 0, \quad \gamma = 4n,$$

$$\text{oder: } \mu = 1, \quad \gamma = 2(2n+1)$$

setzt. Im ersten Fall erhält man für c ein Polynom vom Grade $2n$ und im zweiten vom Grade $2n+1$. Bezeichnet man diesen Grad mit s , so wird

$$\left. \begin{aligned} c_s(\eta) &= a_s \eta^s + a_{s-2} \eta^{s-2} + \dots \\ \gamma &= 2s \end{aligned} \right\}. \quad (87b)$$

Die Eigenwerte von E' sind folglich nach (86b)

$$E' = \left(s + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (s = 0, 1, 2, \dots) \quad (88)$$

Dieses Ergebnis ist zuerst von HEISENBERG in seiner grundlegenden Arbeit zur Quantenmechanik (Matrizenmechanik) und etwas später in der oben dargelegten Weise von SCHRÖDINGER gefunden worden.

Der Unterschied der neuen Formel für die Energieniveaus eines harmonischen Oszillators gegenüber der BOHRschen ($E' = n h\nu$) besteht also nur in der Einführung des Zusatzgliedes $\frac{1}{2} h\nu$, das übrigens der alten PLANCKschen Darstellung von der „Nullpunktsenergie“ entspricht.

Die zu den Eigenwerten (88) der Gleichung (86) gehörigen Eigenfunktionen

$$f_s = e^{-\frac{\eta^2}{2}} c_s(\eta)$$

haben denselben Charakter wie die radialsymmetrischen Wasserstoff-eigenfunktionen.

Die Eigenfunktionen der ursprünglichen Gleichung (82a) lauten

$$\psi_{sl} = \frac{1}{R} e^{-\frac{\eta^2}{2}} c_s(\eta) Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (88a)$$

Es muß betont werden, daß sie einen Sinn nur in einer sehr dünnen Schale um die Kugel $R = R_q$ haben. Die Zahl s bedeutet dabei die Anzahl der kugelförmigen Knotenflächen in diesem Bereich; sie spielt also die Rolle der radialen Quantenzahl in der Theorie der wasserstoff-ähnlichen Atome. Im Gegensatz zum letzteren Fall kann sie auch den Wert Null annehmen, der offenbar dem Normalzustand des Moleküls entspricht. Doch darf man diesen Zustand nicht als Ruhe auffassen, sondern als einen Schwingungsvorgang mit der „halbquantigen“ Energie $\frac{1}{2} h\nu$. Die azimutale Quantenzahl l , die die Rotation des Moleküls bestimmt, muß im Normalzustand gleich Null sein; wobei gleichzeitig auch der Rotationsanteil der Energie verschwindet.

Die Gesamtenergie des Moleküls im Zustand s, l drückt sich gemäß (83a), (84b) und (88) durch die Formel

$$W_{qsl} = \left(s + \frac{1}{2}\right) h\nu - \frac{a^2}{2b} + U_q^0 + \frac{A}{R_q^2}$$

oder

$$W_{qsl} = U_q^0 + \left(s + \frac{1}{2}\right) h\nu + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{8\pi^2 J_q} - \frac{a^2}{2b} \quad (88b)$$

aus. Das letzte Glied läßt man gewöhnlich weg und betrachtet die drei anderen als die Bestandteile, die von der Elektronenbewegung, von der Schwingungsbewegung und von der Rotationsbewegung herrühren.

In Wirklichkeit gibt es strenggenommen eine solche Additivität der Beiträge der verschiedenen Bewegungen *nicht*, denn die Schwingungsfrequenz ν hängt von den Quantenzahlen q und l und das Trägheitsmoment von der Zahl q ab. Bei gegebenem Wert der letzteren findet man nach (83b) und (85)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{b_q}{\mu}} \left(1 + \frac{6A}{b_q R_q^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cong \nu_q \left(1 + \frac{3A}{b_q R_q^2}\right).$$

Man hat also, wenn man das letzte Glied in (88b) wegläßt,

$$W_{qsl} = U_q^0 + \left(s + \frac{1}{2}\right) h\nu_q [1 + \alpha_q l(l+1)] + \beta_q l(l+1). \quad (88c)$$

Diese Formel unterscheidet sich von derjenigen, die sich auf Grund der BOHRschen Theorie ergibt, nur dadurch, daß s durch $s + \frac{1}{2}$ und l^2 durch $l(l+1) = \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}$ ersetzt werden.

Die Spektrallinien, die von einem Molekül ausgestrahlt oder absorbiert werden, bilden bei $q = \text{konst.}$ ein im Ultrarot liegendes *Rotations-schwingungsspektrum*, sonst ein *Bandenspektrum* (im sichtbaren und ultravioletten Gebiet). Das erstgenannte Spektrum wird nur bei *polaren* Molekülen beobachtet. Diese Tatsache läßt sich schon auf Grund des BOHRschen Korrespondenzprinzips erklären; denn ein nichtpolares Molekül, das kein elektrisches Moment besitzt, oder genauer ein solches Moment, das bei Mittelung über die Elektronenbewegung verschwindet, kann auch bei Rotation oder Schwingung der Kerne kein Licht emittieren oder absorbieren (jedenfalls in erster Näherung, d. h. sofern man das elektrische Quadrupolmoment und das magnetische Moment außer acht läßt). Nach dem Korrespondenzprinzip bedeutet dies, daß bei solchen Molekülen spontane Übergänge vom Typus $s, l \rightarrow s', l'$ (bei $q = q'$) unmöglich (oder genauer sehr unwahrscheinlich) sind¹.

Man könnte ferner aus dem Korrespondenzprinzip schließen, daß ein polares Molekül nur Übergänge ausführen kann, bei welchen die Zahlen s und l um 1 springen. Diese „Auswahlregel“ läßt sich leicht auf Grund der obigen Formeln ableiten, wobei man gleichzeitig auch die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen erlaubten Übergänge bestimmen kann.

Dazu muß man ebenso wie in der Theorie des Wasserstoffatoms die Matrixelemente der relativen Koordinaten der beiden Kerne — oder Ionen —

$$z = R \cos \theta \quad \text{und} \quad x + iy = R \sin \theta e^{i\varphi}$$

berechnen. Die Auswahlregel in bezug auf die azimutale Quantenzahl ($l' = l \pm 1$) und die „magnetische“ ($m' - m = \pm 1, 0$) ergibt sich dabei in genau derselben Weise wie früher, da sie von der Gestalt des Abstandsfaktors $F(r)$ ganz unabhängig ist. Für die radiale oder die „Schwingungsquantenzahl“ s sind die Matrixkomponenten von R für die Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebend. Wir betrachten also das Integral

$$R_{s s'} = \int R F_s F_{s'} 4\pi R^2 dR = 4\pi \int R f_s f_{s'} dR,$$

¹ Im Falle des Wasserstoffmoleküls ist infolge der Einfachheit der Kerne und ihrer Identität noch der folgende (zuerst von HUND bemerkte) Umstand zu berücksichtigen. Man muß nämlich in diesem Fall zwei Zustandstypen unterscheiden, je nachdem die beiden Kerne (Protonen) dieselbe oder die entgegengesetzte Orientierung haben, d. h. je nachdem die Funktion $\psi(a, b; 1, 2)$ antisymmetrisch oder symmetrisch in bezug auf die Kerne ist. Zustände des ersten Typus entsprechen ungeraden und des zweiten geraden Werten von l . Sie können schon aus diesem Grunde miteinander praktisch nicht kombinieren; dementsprechend verhält sich ein gewöhnliches Wasserstoffgas als eine Mischung von zwei verschiedenen Gasen, die aus symmetrischen und antisymmetrischen (in bezug auf die beiden Protonen) Molekülen bestehen. Versuche von BÖNHÖFFER und HARTECK haben die Realität dieser beiden Wasserstoffarten („Parawasserstoff“ und „Orthowasserstoff“) sehr schön bestätigt.

das über die sehr dünne Kugelschale um $R \cong R_q$ zu erstrecken ist. Wegen der sehr raschen Abnahme der Funktionen f mit Zunahme von $|R - R_q|$ kann man ohne wesentlichen Fehler die Integration über die Differenz $R - R_q = \xi$ von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken. Dies gibt bei $s \neq s'$ (mit Rücksicht auf die Orthogonalitätseigenschaft der Funktionen f_s und $f_{s'}$)

$$R_{ss'} = \xi_{ss'} = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} f_s f_{s'} \xi d\xi$$

oder

$$\eta_{ss'} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} c_s(\eta) c_{s'}(\eta) \eta d\eta \quad (89)$$

bei der Normierungsbedingung $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} c_s^2 d\eta = 1$.

Es ist leicht, zu zeigen, daß das Produkt $c_{s'}(\eta) \cdot \eta$ als Summe von Polynomen $c_{s'+1}(\eta)$, $c_{s'-1}$, $c_{s'-3}$ usw. mit passend gewählten Koeffizienten dargestellt werden kann¹. Daraus folgt, daß das Integral (89) nur dann von Null verschieden sein kann, wenn

$$s' = s \pm 1$$

ist. Die Berechnung der Größen

$$\eta_{s,s-1} = \eta_{s-1,s} \equiv \eta_s \quad (89a)$$

nach der Formel (89) erfordert eine genauere Kenntnis der Funktionen $c_s(\eta)$ und ist ziemlich mühsam. Man kann sie aber ohne Kenntnis dieser Funktionen nach der HEISENBERG'schen Matrizenmethode sehr einfach bestimmen.

Zu diesem Zweck führen wir zunächst den Operator $\zeta = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \eta}$ ein und bemerken, daß auch für ihn nur die Matricelemente vom Typus $\zeta_{s,s \pm 1}$ von Null verschieden sind, wobei die Beziehung

$$\zeta_{s,s-1} = -\zeta_{s-1,s} \equiv \zeta_s \quad (89b)$$

gilt. Man hat in der Tat

$$\begin{aligned} \zeta_{ss'} &= \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} f_s \frac{\partial}{\partial \eta} f_{s'} d\eta = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} (f_s f_{s'}) - f_{s'} \frac{\partial f_s}{\partial \eta} \right] d\eta \\ &= -\frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} f_{s'} \frac{\partial}{\partial \eta} f_s d\eta = -\zeta_{s's} \end{aligned}$$

und ferner

$$\zeta_{ss'} = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} c_s(\eta) \left[\frac{d c_{s'}(\eta)}{d\eta} - c_{s'}(\eta) \eta \right] d\eta.$$

¹ Denn es gilt nach (87b): $c_s(-\eta) = (-1)^s c_s(\eta)$.

Dieses Integral ist offenbar unter denselben Bedingungen wie (89) von Null verschieden.

Die Differentialgleichung (86) ist nun der folgenden Matrixgleichung äquivalent:

$$\underline{\zeta}^2 + \underline{\eta}^2 = (1 + \gamma) \underline{1}, \quad (90)$$

die wir noch durch die Vertauschungsrelation

$$\underline{\eta} \underline{\zeta} - \underline{\zeta} \underline{\eta} = i \underline{1} \quad (90a)$$

ergänzen können (s. Kap. III § 4).

Bildet man das Diagonalelement (ss) von (90a), so wird:

$$\begin{aligned} (\underline{\eta} \underline{\zeta})_{ss} &= \sum_{s'} \eta_{ss'} \zeta_{s's} = \eta_{s+1} \zeta_{s+1} - \eta_s \zeta_s \\ (\underline{\zeta} \underline{\eta})_{ss} &= \sum_{s'} \zeta_{ss'} \eta_{s's} = -\zeta_{s+1} \eta_{s+1} + \zeta_s \eta_s, \end{aligned}$$

d. h.

$$\eta_{s+1} \zeta_{s+1} - \eta_s \zeta_s = \frac{i}{2}. \quad (91)$$

Ebenso erhält man aus (90)

$$(\underline{\eta}^2 + \underline{\zeta}^2)_{s, s-2} = \eta_s \eta_{s-1} + \zeta_s \zeta_{s-1} = 0, \quad (91a)$$

$$(\underline{\eta}^2 + \underline{\zeta}^2)_{s, s} = (\eta_s^2 + \eta_{s+1}^2) - (\zeta_s^2 + \zeta_{s+1}^2) = 1 + \gamma. \quad (91b)$$

Aus (91a) folgt

$$\zeta_s = i \eta_s. \quad (92)$$

Dabei wird nach (91)

$$\eta_{s+1}^2 - \eta_s^2 = \frac{1}{2}$$

oder

$$\eta_s^2 = \frac{s}{2} + \eta_0^2 = \frac{s}{2}; \quad (92a)$$

denn η_0 muß offenbar gleich Null sein.

Durch diese Formel ist unsere Frage gelöst: Die Wahrscheinlichkeit eines Überganges zwischen den Zuständen s und $s-1$ ist proportional zu s . Die Frage nach dem Proportionalitätsfaktor spielt wegen der Konstanz von $\nu_{s, s-1} = \nu$ keine Rolle. Es sei nochmals erinnert, daß er nur dann von Null verschieden ist, wenn das Molekül ein festes Dipolmoment besitzt. Bei symmetrischen Molekülen, wie z. B. H_2 , finden die betrachteten Übergänge nur in Verknüpfung mit Elektronenübergängen oder infolge von Stößen statt. — Die Gleichung (91b) liefert gerade die Eigenwerte der Gleichung (86), denn es folgt daraus

$$\gamma + 1 = s + (s + 1),$$

d. h. $\gamma = 2s$, in Übereinstimmung mit (87b).

Literaturverzeichnis.

I. Kapitel.

§ 4. Eine knappe und schöne Darstellung der Lichtquantentheorie ist im Buche von A. LANDÉ: Vorschriften der Quantentheorie, 2. Auflage, zu finden.

§§ 5, 6, 7. BROGLIE, LOUIS DE: Thèse, Ann. physique 1925; ondes et mouvements, Paris 1926.

§ 8. Eine Übersicht der experimentellen Ergebnisse bezüglich die Interferenz von Kathodenstrahlen ist im Artikel von W. ELSASSER: Naturwiss. 1928, S. 720; vgl. auch RUPP: Naturwiss. 1928, S. 656.

§ 10. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen zur Wellenmechanik II, besonders S. 27 ff.

§ 11. BORN, M.: Z. Physik Bd. 37, S. 863; Bd. 38, S. 803. 1926.

§ 12. HEISENBERG, W.: Z. Physik Bd. 40, S. 501. 1926. BOHR, N.: Naturwiss. Bd. 16, S. 245. 1928.

§§ 13, 14. BROGLIE, L. DE: Ann. physique 1925. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen zur Wellenmechanik I.

§ 15. NORDHEIM, L.: Z. Physik Bd. 46, S. 833. 1928. FOWLER, R. und L. NORDHEIM: Proc. Roy. Soc. Bd. 119, S. 173. 1928. FRENKEL, J.: Z. Physik Bd. 47, S. 819. 1928. HOUSTON, W.: Z. Physik Bd. 48, S. 449. 1928. GAMOW, G.: Z. Physik Bd. 51, S. 204; Bd. 52, S. 496. 1928; s. auch R. W. GURNEY und E. U. CONDON: Physic. Rev. Bd. 33, S. 128. 1929.

§ 16. DARWIN, C. G.: (Free motion in wave mechanics) Proc. Roy. Soc. Bd. 117, S. 258. 1927. EHRENFEST, P.: Z. Physik Bd. 45, S. 455. 1927.

§ 17. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen zur Wellenmechanik III.

§ 18. JORDAN, P. und O. KLEIN: Z. Physik Bd. 45, S. 751. 1927. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Bd. 114, S. 243. 1927. Eine sehr schöne Übersicht der Theorie der Wellenquantelung, sowie eine klare und knappe Zusammenfassung der neuesten Entwicklung der ganzen Quantentheorie findet sich bei P. JORDAN: Die Lichtquantenhypothese, Erg. exakt. Naturwiss. 1929.

II. Kapitel.

§§ 1, 2, 3, 4. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen I, II und IV (S. 139). LANDÉ, A.: Artikel „Optik, Mechanik und Wellenmechanik“ im GEIGER-SCHEELSchen Handbuch der Physik.

§ 5. KLEIN, O.: Z. Physik Bd. 37, S. 895. 1926. GORDON, W.: Z. Physik Bd. 40, S. 117. 1926.

§ 6. FRENKEL, J.: Z. Physik Bd. 47, S. 799 (§ 6) 1928 und ibid. Bd. 52, S. 356. 1928. IWANENKO, D. und L. LANDAU: Z. Physik Bd. 48. S. 340. 1928. WHITTAKER, J.: Cambr. Phil. Soc. Bd. 24, S. 501. 1928. MADELUNG, E.: Z. Physik Bd. 54, S. 303. 1929.

§ 7. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Bd. 117, S. 610; Bd. 118, S. 351. 1928. DARWIN, C. G.: Proc. Roy. Soc. Bd. 118, S. 654. 1928. WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik S. 170 ff. Zur Deutung der DIRACschen Matrizen als Geschwindigkeitskomponenten vgl. G. BREIT, Proc. nat. Acad. Sci. Bd. 14, S. 553, 1928. A. EDINGTON: Proc. Roy. Soc. Bd. 121, S. 524. D. IWANENKO: C. R. S. 616 (25. Febr. 1929) und insbesondere V. FOCK, Z. Physik Bd. 55, S. 127. 1929.

§ 8. UHLENBECK, G. und S. GOUDSMIT: Naturwiss. Bd. 13, S. 953. 1925; Nature Bd. 117, S. 264. 1926. FRENKEL, J.: Z. Physik Bd. 37, S. 293. 1926. THOMAS, L. H.: Philosophic. Mag. Jan. 1927.

§ 9. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen II. Versuche, eine Theorie des Mehrkörperproblems mit Berücksichtigung des Dralleffektes zu entwickeln: GAUNT: Proc. roy. Soc. Bd. 122, S. 513. 1929. WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik S. 165ff. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Bd. 123, S. 714. 1929.

III. Kapitel.

§ 2. VLECK, J. H. VAN: Proc. nat. Acad. Bd. 14, S. 179. 1928.

§ 3. Zur Frage nach der Normierung der „kontinuierlichen“ Eigenfunktionen s. E. FUES: Ann. d. Phys. Bd. 81, S. 281. 1926.

§ 4. HEISENBERG, W.: Z. Physik Bd. 33, S. 879. 1925. BORN, M., W. HEISENBERG, und P. JORDAN: *ibid.* Bd. 35, S. 557. 1926. Vgl. auch P. A. M. DIRAC: Proc. Roy. Soc. Bd. 109, S. 642. 1926.

§ 5. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen S. 83. BORN, M. u. P. JORDAN: Z. Physik Bd. 34, S. 858. 1925 (§ 8). Zur Frage nach der Strahlungsdämpfung in der Wellenmechanik s. L. LANDAU: Bd. 45, S. 430. 1927 und F. BLOCH: Physik. Z. Bd. 29, S. 58. 1928.

§ 6, 7. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Bd. 112, S. 661. 1926; s. auch das ausgezeichnete Referat von G. WENTZEL: (Über die Wellenmechanik nicht-periodischer Vorgänge) Physik. Z. Bd. 29, S. 321. 1928; A. EINSTEIN: Physik. Z. Bd. 18, S. 121. 1927; E. SCHRÖDINGER: Abhandlungen IV, S. 139ff. (Dispersions-theorie).

§ 8. Über die Variationsformulierung der Wellenmechanik s. E. SCHRÖDINGER: Abhandlungen I, ferner W. GORDON: Z. Physik Bd. 40, S. 117. 1926 und C. G. DARWIN: Proc. Roy. Soc. Bd. 118, S. 654. 1928.

§ 9. BORN, M., W. HEISENBERG und P. JORDAN: Z. Physik Bd. 35, S. 557. 1926. SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen III, S. 85.

§ 10. Die Theorie der Austauschresonanz ist zuerst von HEISENBERG am Beispiel des Helium-Atoms entwickelt worden (Z. Physik Bd. 38, S. 411. 1926).

§ 11. Stoßtheorie: WENTZEL, G.: Physik. Z. Bd. 29, S. 321. 1928; Z. Physik Bd. 43, S. 524. 1927. BORN, M.: Gött. Nachr. Nr. 146. 1927. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Bd. 114, S. 243. 1927. OPPENHEIMER, J.: Z. Physik Bd. 43, S. 413. 1927. ELSASSER, W.: Z. Physik Bd. 45, S. 522. 1927.

§ 12. HEISENBERG, W.: Z. Physik Bd. 38, S. 411. 1926; *ibid.* Bd. 39, S. 499. 1926; Bd. 41, S. 239. 1927.

§ 13. PAULI, W.: Z. Physik Bd. 31, S. 765. 1925. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Bd. 112, S. 661. 1926. PAULI, W.: Z. Physik Bd. 79, S. 273. 1926. WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik; insbesondere S. 190 und 260. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Bd. 123, S. 714. 1929. Zur Theorie des Ramsauer-effektes: OPPENHEIMER, J. R.: Proc. nat. Acad. Sci. Bd. 14, S. 261. 1928; Physic. Rev. Bd. 32, S. 361. 1928.

§ 14. HEITLER, W.: Z. Physik Bd. 46, S. 47. 1927. HEITLER, W. und F. LONDON: Z. Physik Bd. 44, S. 455. 1927. WEYL, H.: Gruppentheorie und Quantenmechanik S. 260ff. HEITLER, W.: (Zur Gruppentheorie der Wechselwirkung der Atome) Z. Physik Bd. 47, S. 835; Bd. 51, S. 805. 1928.

IV. Kapitel.

§§ 1, 2. Vgl. H. WEYL: Gruppentheorie und Quantenmechanik S. 55ff. und insbesondere A. SOMMERFELD: Ergänzungsband zum „Atombau und Spektrallinien“. Im letzten Buche wird eine vollständige Lösung zahlreicher spezieller

Aufgaben gegeben. Bezüglich die Intensität der Spektrallinien s. E. SCHRÖDINGER: Abhandlungen S. 137.

§ 3. a) HARTREE, D. R.: Proc. Cambridge philos. Soc. Bd. 24, S. 89, 111, 426. 1929.

c) SCHRÖDINGER, E.: Abhandlungen S. 105. SCHLAPP, R.: Proc. Roy. Soc. Bd. 119, S. 319. 1928.

§ 4. OPPENHEIMER, J. R.: Physic. Rev. Bd. 31, S. 66. 1927 (statische Ionisation). WENTZEL, G.: Z. Physik Bd. 40, S. 574. 1926; Bd. 41, S. 828. 1927 (photoelektrischer Effekt); s. auch WENTZEL, G.: Physik. Z. Bd. 29, S. 321. 1928.

§ 5. WENTZEL, G.: Z. Physik Bd. 43, S. 1. 1927. GORDON, W.: Z. Physik Bd. 40, S. 117. 1926. KLEIN, O. und NISCHINA: Z. Physik Bd. 52, S. 853. 1929 (COMPTONScher Effekt nach der DIRACschen Theorie).

§ 6. DARWIN, C. G.: Proc. Roy. Soc. Bd. 118, S. 654. 1928. DIRAC, P. A. M.: Proc. Roy. Soc. Bd. 117, S. 610; Bd. 118, S. 351. 1928. HEISENBERG, W. und P. JORDAN: Z. Physik Bd. 37, S. 263. 1926.

§ 7. KELLNER: Z. Physik Bd. 44, S. 91. 1927. HYLLERAAS, E.: Z. Physik Bd. 48, S. 474. 1928. Zur Theorie des Ferromagnetismus: HEISENBERG, W.: Z. Physik Bd. 49, S. 619. 1928. HEITLER, W. und F. LONDON: Z. Physik Bd. 44, S. 455. 1927. HEITLER, W.: Z. Physik Bd. 46, S. 47. 1927 (Wasserstoffmolekül).

§ 8. UNSÖLD: Ann. Phys. Bd. 43, S. 563. 1927. PAULING, L.: Physic. Rev. Bd. 29, S. 285. 1927. BRÜCK, H.: Z. Physik Bd. 51, S. 707. 1928 (Heteropolare Bindung). LONDON, F.: Z. Physik (Homöopolare Valenzchemie) Z. Physik Bd. 46, S. 55. 1928.

§ 9. BORN, M. und R. OPPENHEIMER: Ann. Physik Bd. 84, S. 457. 1927. LANDAU, L.: Z. Physik Bd. 40, S. 621. 1926. HEISENBERG, W.: Z. Physik Bd. 33, S. 879. 1925. BONHÖFFER, K. und P. HARTECK: Berl. Ber. 1929, S. 2.

Namen- und Sachverzeichnis

- ABRAHAM, M.** 124.
 Absorption der Röntgenstrahlen 271.
D'ALEMBERTSche Gleichung für el.-magn. Feldstärken 104.
 — verallgemeinerte 110.
 Antisymmetrische Eigenfunktionen 78, 208.
AUGER, P. 211.
 Austauschresonanz 207, 218.
 Auswahlregeln 249, 310.
BOHR, N. 41, 44.
 BOHRsches Korrespondenzprinzip 163.
BOLTZMANNsches Gesetz 182.
BONHÖFFER u. HARTECK 310.
BORN, M. 35, 162, 217, 298.
 BRAGG'sche Formel 28.
 Brechungskoeffizient der Kathodenwellen 29.
BROGLIE, L. DE 19, 46.
COMPTONScher Effekt 185, 274.
DARWIN, C. G. 63, 114, 284.
DAVISSON u. GERMER 28.
 Diagonalmatrix 159.
 „Diffusion“ eines Wellenpakets 61.
DIRACsche Gleichung für gequantelte Wellen 76.
 — — für das Elektron 112.
DIRACsches Antisymmetrieprinzip 229.
DIRACsche Störungstheorie 172.
 Dispersionsformel 183.
 Durchlässigkeit eines Potentialsprunges 57.
 Effektive Kernladung 256.
EHRENFEST, P. 45, 64.
 Eigenamplituden 186.
 Eigenfunktionen 67, 139.
 Eigenwerte 54, 139.
 Eikonale 82.
EINSTEINsche Lichtquantentheorie 12.
 — Übergangswahrscheinlichkeiten 164.
 — Statistik 78.
 Entartung 150, 198.
 Erhaltungssatz der Exemplarenzahl 92.
 Erzwungene Übergangsprozesse 69, 171.
 Exemplarenkontinuum 87.
FERMISCHE Statistik 78.
FINKELSTEIN, B. 148.
FIZEAUScher Versuch 23.
FOWLER, R. H. u. NORDHEIM, L. 59.
GAMOW, G. 60.
 Gruppengeschwindigkeit der Wellen 25.
HAMILTON-JACOBISCHE Gleichung 90, 94, 100, 128.
HAMILTONScher Operator 130.
HEISENBERG'sche Ungenauigkeitsrelationen 40.
HEISENBERG'sche Verschärfung des Korrespondenzprinzips 162, 166.
 — Austauschresonanz 207, 218.
 — Theorie nicht-kombinierender Zustände 223.
 — Theorie des Ferromagnetismus 294.
HEITLER, W. 236, 297.
 Heliumatom 292.
HERMITISCHE Bedingung 157.
 Heteropolare Moleküle 298.
 Hohlräumeigenschwingungen 48.
 Homöopolare Moleküle 298.
HYLLERAAS, E. 293.
 Impuls, potentieller 97.
 — verallgemeinerter 136.
 Impulsmoment (Quantelung) 251.
 Impulspotential 139.
 Intensität der Spektrallinien 255.
 Interferenz von Kathodenstrahlen 27.
JORDAN, P. 72, 162, 291.
KANONISCHE Gleichungen 75, 141.
 — Transformation 142.
KELLNER 293.
KLEIN, O. 72.
 Knotenzahlen 47.
KOSSEL, W. 297, 304.
 Kontinuitätsgleichung 92.
 Kreiselektron 122, 280.
 Kugelfunktionen 247.

- LANDAU, L.** 119, 170.
LANDÉScher Aufspaltungsfaktor 290.
LEWIS, G. 239.
 Lichtgeschwindigkeit (wahre und scheinbare) 6.
 Lichtquantentheorie 11.
LONDON, F. 236, 297.
 Lorentztransformation 8.
- Magnetisches Moment des Elektrons** 123.
 Matricelemente 68, 157.
 Matrizen, **DIRAC**sche 112, 117.
 Matrizenmultiplikation 160.
MAXWELLSche Gleichungen 104.
 — — verallgemeinerte 110.
 Metastabiler Zustand 224.
MILLIKAN, R. 59.
 Minimalprinzip (in der Wellenmechanik) 194.
 Mittelwerte, statistische 140, 156.
- Norm** 35.
- OPPENHEIMER, R.** 232, 265.
 Orthogonalitätsbeziehungen 67, 150.
- Parabolische Koordinaten 263.
PAULISches Prinzip 79, 228, 234.
 Pendelmodell 190.
 Periodizitätsmoduln der Wirkungsfunktion 137.
 Phasenwellen 19.
 Photoelektrischer Effekt 179, 211, 266.
PLANCKsche Formel 182.
- Potential, skalares, vektoriell 102.
 — skalares magnetisches 136.
 Potentieller Impuls 97.
- Quantelung von Wellen** 74.
 Quantenbedingungen (**BOHR-SOMMERFELD**sche) 45.
 Quantenzahlen 250, 287.
- Radialsymmetrische** Störung 250.
RAMAN-Effekt 185.
RAMSAUER-Effekt 217, 232
 Reflexion von Kathodenstrahlen 57.
 Resonanz 176, 192, 201, 206.
 Resonanzgruppe 203.
 Resonanzübergänge, optische 180.
 Reversibilität der wellenmechanischen Vorgänge 44, 61.
RUPP 30.
- Säkulargleichung** 187.
SCHRÖDINGERSche Wellenpakete 33.
 — Gleichung 49, 61, 89, 95, 98.
 — Strahlungstheorie 67, 168.
 — Dispersionstheorie 183.
 Schwebungen 25.
 — einer Elektronenwolke 66.
 Selbstdjungiertheit 149.
 Separationskoordinaten 45, 136.
SOMMERFELD, A. 45.
SOMMERFELDsche Feinstrukturformel 279.
 Spontane Magnetisierung 294.
- Spontane Übergänge 68, 213.
STARK-Effekt 260.
 Statistische Mittelwerte 140.
STONER 228.
 Störungsoperator 172.
 Stoßvorgänge 212.
 Streukoeffizient von Kathodenstrahlen 216.
- Übergangswahrscheinlichkeit** 36, 177.
 — **EINSTEIN**sche 164.
 Überwellengleichung 76.
UHLLENBECK und **GOUDSMIT** 125, 280.
 Ungenauigkeitsrelationen 40.
- VAN VLECK, J. H.** 146.
 Vertauschungsrelationen 160.
 Virialsatz 147.
- Wahrscheinlichkeit, Erhaltungssatz** der 91.
 — Dichte und Stromdichte der 35, 91, 103, 116.
 Wasserstoffähnliches Atom, relativistische Theorie 278.
 — — stationäre Zustände 241.
 Wasserstoffmolekül 295.
WENTZEL, G. 273, 274.
 Winkelvariablen 143.
 Wirkungsfunktion 136.
 Wirkungsquerschnitt 216.
- ZEEMAN**-Effekt, normaler 259.
 — anomaler 288.
 Zustandswahrscheinlichkeit 69.
 Zustandszyklen 223.
 Zyklische Änderung 137.

Verlag von Julius Springer / Berlin

Lehrbuch der Elektrodynamik

Von

Dr. J. Frenkel

Professor für Theoretische Physik
am Polytechnischen Institut in Leningrad

Erster Band:

Allgemeine Mechanik der Elektrizität

Mit 39 Abbild. X, 365 Seiten. 1926. RM 28.50; gebunden RM 29.70

Aus den Besprechungen:

... Die Absicht des Buches ist eine rein sachliche Darstellung der Elektrodynamik — historische Verhältnisse haben absichtlich keinerlei Berücksichtigung gefunden; der Plan des Ganzen ist darauf eingestellt, ohne Rücksicht auf die Wege und Umwege der historischen Entwicklung die logische Struktur der Theorie möglichst durchsichtig darzulegen.

P. Jordan-Göttingen in „Die Naturwissenschaften“.

Zweiter Band:

Makroskopische Elektrodynamik der materiellen Körper

Mit 50 Abbild. XII, 505 Seiten. 1928. RM 45.—; geb. RM 46.20

Aus den Besprechungen:

... Das Buch ist als Lehrbuch bezeichnet und erfüllt seine Aufgabe als solches auch sicher in hervorragender Weise. Die ganze Fülle des bisher gewonnenen Wissens auf diesem Gebiet ist unter großen und klaren leitenden Gesichtspunkten in mustergültiger Weise dargestellt. Auch manches Neue ist zu finden und vieles in neuartiger interessanter Behandlung.

H. Bachhaus in „Zeitschrift für technische Physik“.

Aufbau der Materie und Wesen der Strahlung.

Redigiert von **H. Geiger**. Band XXII—XXIV des Handbuchs der Physik, herausgegeben von **H. Geiger**, Kiel, und **Karl Scheel**, Berlin-Dahlem.

Band XXII: **Elektronen. Atome. Moleküle**. Bearbeitet von W. Bothe, W. Gerlach, H. G. Grimm, O. Hahn, K. F. Herzfeld, G. Kirsch, L. Meitner, St. Meyer, F. Paneth, H. Pettersson, K. Philipp, K. Przibram. Mit 148 Abbildungen. VIII, 568 Seiten. 1926.

RM 42.—; gebunden RM 44.70

Band XXIII: **Quanten**. Bearbeitet von W. Bothe, J. Franck, P. Jordan, H. Kulenkampff, R. Ladenburg, W. Noddack, W. Pauli, P. Pringsheim. Mit 225 Abbildungen. X, 782 Seiten. 1926.

RM 57.—; gebunden RM 59.70

Band XXIV: **Negative und positive Strahlen. Zusammenhängende Materie**. Bearbeitet von H. Baerwald, O. F. Bollnow, M. Born, W. Bothe, P. P. Ewald, H. Geiger, H. G. Grimm, E. Rüdhardt. Mit 374 Abbildungen. XI, 604 Seiten. 1927.

RM 49.50; gebunden RM 51.60

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. V, 57 Seiten. 1928. RM 3.90

Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Von Dr. **J. Franck**, Professor an der Universität Göttingen, und Dr. **P. Jordan**, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Mit 51 Abbildungen. (Band III der Sammlung „Struktur der Materie“.) VIII, 312 Seiten. 1926. RM 19.50; gebunden RM 21.—

Probleme der Atomdynamik. Erster Teil: **Die Struktur des Atoms.** Zweiter Teil: **Die Gittertheorie des festen Zustandes.** Dreißig Vorlesungen, gehalten im Wintersemester 1925/26 am Massachusetts Institute of Technology von **Max Born**, Professor der Theoretischen Physik an der Universität Göttingen. Mit 42 Abbildungen und 1 Tafel. VIII, 184 Seiten. 1926. RM 10.50; gebunden RM 12.—

Vorlesungen über Atommechanik. Von Dr. **Max Born**, Professor der Theoretischen Physik an der Universität Göttingen. Herausgegeben unter Mitwirkung von Dr. Friedrich Hund, Assistent am Physikalischen Institut Göttingen. Erster Band. Mit 43 Abbildungen. (Band II der Sammlung „Struktur der Materie“.) IX, 358 Seiten. 1925. RM 15.—; gebunden RM 16.50

Der Aufbau der Materie. Drei Aufsätze über moderne Atomistik und Elektronentheorie. Von **Max Born**, Professor der Theoretischen Physik an der Universität Göttingen. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 37 Textabbildungen. VI, 86 Seiten. 1922. RM 2.—

Über den Bau der Atome. Von **Niels Bohr**. Dritte, unveränderte Auflage. Mit 9 Abbildungen. 60 Seiten. 1925. RM 1.80

Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues. Gemeinverständlich dargestellt von **H. A. Kramers**, Dozent am Institut für Theoretische Physik der Universität Kopenhagen, und **Helge Holst**, Bibliothekar an der Königlichen Technischen Hochschule Kopenhagen. Deutsch von F. Arndt, Professor an der Universität Breslau. Mit 35 Abbildungen, 1 Bildnis und 1 farbigen Tafel. VII, 192 Seiten. 1925. RM 7.50; gebunden RM 8.70

Sterne und Atome. Von **A. S. Eddington**, Plumian Professor der Astronomie an der Universität Cambridge, England. Mit Ergänzungen des Autors ins Deutsche übertragen von Dr. **O. F. Bollnow**, Göttingen. Mit 11 Abbildungen. VII, 124 Seiten. 1928. RM 5.60; gebunden RM 6.80