HAND- UND JAHRBUCH DER CHEMISCHEN PHYSIK

UNTER MITWIRKUNG ZAHLREICHER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

A. EUCKEN UND K. L. WOLF
GÖTTINGEN HALLE a. S.

BAND 1

THEORIEN DES AUFBAUES DER MATERIE

ABSCHNITT I UND II

LEIPZIG 1938
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

DIE GRUNDLAGEN DER QUANTENTHEORIE

QUANTENTHEORIE DES ELEKTRONS UND DER STRAHLUNG

VON

H. A. KRAMERS
LEIDEN (HOLLAND)

Chemisches Institut der Universität Breslau
E.16
Bücherei
K.48

MIT 14 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1938
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Uniwersytet
we Wrocławiu
Nr Inw. 933.

Copyright 1938 by Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig
Printed in Germany / Druck von Paul Dünnhaupt, Köthen (Anhalt)

Vorwort.

Mit dem ersten Bande des „Hand- und Jahrbuches der chemischen Physik" haben die Herausgeber eine Darstellung der theoretischen Grundlagen unseres heutigen Wissens über die Struktur und Eigenschaften von atomaren Systemen zu geben beabsichtigt. Den Schwerpunkt einer solchen Darstellung mußte naturgemäß die Klarlegung der modernen Quantentheorie und ihrer Anwendungen auf das RUTHERFORDsche Atommodell bilden, in dem Umfange, in dem diese Disziplin als ein gesichertes, zusammenhängendes Ganzes betrachtet werden darf. Die Form eines Lehrbuches, in welchem nach einheitlichen, physikalischen Gesichtspunkten die betreffenden Theorien auseinandergesetzt werden, schien mir am besten für diesen Zweck geeignet. Die Darstellung ist also weder historisch, noch axiomatisch gehalten; ausgehend von den experimentellen Resultaten und theoretischen Betrachtungen über die Wellennatur der freien Teilchen führt sie dem Leser, in engem Anschluß an die vor allem von BOHR befürworteten Auffassungen, einen mehr oder weniger heuristischen Aufbau der modernen Quantentheorie vor Augen. Nur die wichtigsten Begriffsbildungen und Methoden sind behandelt. Hinweise auf die Literatur beziehen sich in den allermeisten Fällen nur auf grundlegende Abhandlungen.

Der offenbare Mangel an mathematischer Moral, auf den im Text wiederholt mit Schuldbewußtsein hingewiesen wird, ist nicht ausschließlich auf das Unvermögen des Verfassers zurückzuführen; die physikalische Moral, sogar (oder besonders) in ihrer reinsten, d. h. von pädagogischen Hintergedanken ungehemmten, Erscheinungsform verträgt sich in der beschränkten Wohnung des menschlichen Geistes (sowie auch im beschränkten Bogenumfang einer Publikation) nicht gut mit ihrer mathematischen Schwester. Expliziter Gebrauch der Gruppentheorie ist vermieden. Trotzdem bin ich mir bewußt, daß die mathematischen Entwicklungen — besonders im zweiten Abschnitt, wo die Beweise nicht immer in allen Einzelheiten vorgeführt werden — die Anstrengung des Lesers bisweilen in Anspruch nehmen dürften.

Im ersten Abschnitt wird gezeigt, wie die klassische Punktmechanik zu einer konsequenten Quantenmechanik verallgemeinert werden kann. Die Aufmerksamkeit ist hier vor allem gerichtet auf die Eigenschaften und den Gebrauch der SCHRÖDINGER-Gleichung sowie auf die Transformationstheorie. Den Schluß bildet ein Kapitel über die Methoden der Störungstheorie.

Im zweiten Abschnitt werden diejenigen Erweiterungen der Quantenmechanik behandelt, die für eine folgerichtige Anwendung auf Probleme der Atom- und Molekülstruktur unerläßlich sind: Elektronenspin, PAULI-Prinzip und Strahlungstheorie.

Dem mathematischen Hilfsmittel der Spinbeschreibung, den Spinoren, wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet, und wir hielten es für angemessen, mit ihrer Hilfe, nach dem Vorgang VAN DER WAERDENS die DIRACsche Theorie des Elektrons zu entwickeln.

Im Kapitel über das PAULI-Prinzip haben wir Gewicht darauf gelegt, die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die sich auf die Spinmultipletts beziehen, mit möglichst einfachen Hilfsmitteln zu entwickeln und dem Leser die wichtigsten Beispiele ihres reichhaltigen Anwendungsgebietes vorzuführen.

Im Strahlungskapitel werden zunächst die allgemeinen Formeln, die sich auf Absorption und Emission beziehen, mittels der sogenannten halbklassischen Methode abgeleitet. Sodann gehen wir ausführlich auf die Quantelung des Strahlungsfeldes ein und betonen vor allem den Umstand, daß die DIRACsche Strahlungstheorie nicht ohne weiteres als eine Quantelung der klassischen Elektronentheorie zu betrachten ist, sondern — im Gegensatz zu dieser Theorie — nur imstande ist, der „säkularen" Wechselwirkung zwischen Strahlung und Teilchen Rechnung zu tragen.

Den Herausgebern und dem Verlage bin ich für Hilfe und manche Ratschläge zu großem Dank verpflichtet. Auch möchte ich gern der Hilfe gedenken, die Herr G. P. ITTMANN und Herr F. BLOCH mir bei der Ausarbeitung des ersten Abschnitts geleistet haben.

Leiden, August 1937.

H. A. KRAMERS.

Inhaltsverzeichnis

I. Die Grundlagen der Quantentheorie.

Einleitung 3

1. Die Quantentheorie des freien Massenteilchens

§ 1. Der Massenpunkt in der klassischen Physik 6
§ 2. Das DE BROGLIEsche Quantenpostulat für freie Massenteilchen 10
§ 3. Die Superposition von DE BROGLIE-Wellen 14
§ 4. Eigenschaften der speziellen Wellenpakete 18
§ 5. Die HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelationen 23
§ 6. Die approximative Gültigkeit des klassischen Trägheitsgesetzes 26
§ 7. Die quantitative Formulierung von Wahrscheinlichkeitsgesetzen 28
§ 8. Die partielle Differentialgleichung, der die Wellenfunktionen genügen . . 34
§ 9. Die Quantentheorie freier Teilchen und das Prinzip von der Erhaltung von Impuls und Energie 41

2. Die unrelativistische Quantentheorie des nicht-freien Massenteilchens

§ 10. Das nicht-freie Massenteilchen in der klassischen Physik 43
§ 11. Die SCHRÖDINGER-Gleichung und ihr Zusammenhang mit der HAMILTONschen Gleichung 44
§ 12. Die Bewegung der Wellengruppen in einem äußeren Kraftfelde 47
§ 13. Die physikalische Deutung der Wellenfunktion. 48
§ 14. Wahrscheinlichkeitsdichte und Wahrscheinlichkeitsstrom 49
§ 15. Das Wahrscheinlichkeitsverteilungsgesetz der Impulskomponenten 51
§ 16. Die Unbestimmtheitsrelationen. Die Definierbarkeit der Energie 52
§ 17. Energieeigenwerte und Eigenfunktionen 53
§ 18. Die stationären Zustände 60
§ 19. Das Superpositionsprinzip in der Quantenmechanik 63
§ 20. Die Darstellung einer allgemeinen physikalischen Situation als Superposition von stationären Zuständen. 65
§ 21. Entartete stationäre Zustände; Entartungsgrad 67
§ 22. Uneigentliche stationäre Zustände im feldfreien Raum 70
§ 23. Uneigentliche stationäre Zustände in einem äußeren Kraftfelde 73
§ 24. Allgemeines zur Theorie der Eigenwerte und Eigenfunktionen 81
§ 25. Das geladene Massenteilchen in einem elektromagnetischen Felde 85

3. Die unrelativistische Behandlung des Mehrteilchenproblems

§ 26. Das Problem von zwei freien Teilchen 87
§ 27. Die SCHRÖDINGER-Gleichung für mehrere Teilchen in Wechselwirkung . . 92
§ 28. Die Deutung der Wellenfunktion 97
§ 29. Operatoren 100
§ 30. Der verallgemeinerte EHRENFESTsche Satz 111
§ 31. Der Impulssatz 112
§ 32. Stationäre Zustände 116
§ 33. Das Energieprinzip und das Kausalgesetz in der Quantenmechanik . . . 120

4. Transformationstheorie

A. Allgemeine Theorie 123
§ 34. Koordinatentransformation 123
§ 35. Die Definierbarkeit einer mechanischen Größe 126
§ 36. Eigenwerte und Eigenfunktionen, die einer mechanischen Größe zugeordnet sind 127
§ 37. Eigenwerte und Eigenfunktionen der endlichen HERMITEschen Matrizen . 130
§ 38. Die Eigenfunktionen von vertauschbaren HERMITEschen Operatoren . . . 138
§ 39. Die Verteilungsfunktion einer mechanischen Größe. Wahrscheinlichkeitsamplituden 140
§ 40. Transformation von Funktionen 145
§ 41. Transformation von Operatoren. Matrizendarstellung einer mechanischen Größe 148
§ 42. Die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung 153
§ 43. Die Definierbarkeit mechanischer Größen in ihrer Zeitabhängigkeit . . . 157
B. Beispiele 160
§ 44. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten und Impulse. Wahrscheinlichkeitsstrom 160
§ 45. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Impulsmoments 166
§ 46. Massenteilchen im Zentralfelde. Wasserstoffatom 178

5. Störungstheorie

§ 47. Einleitung 186
§ 48. Die Störung eines nicht-entarteten diskreten stationären Zustandes . . . 187
§ 49. Die Störung eines entarteten diskreten stationären Zustandes 193
§ 50. Störungstheorie und infinitesimale Transformationen 196
§ 51. Die Methode der angenäherten Lösungen. Das Variationsprinzip 199
§ 52. Der quantenmechanische Mittelwert als Zeitmittelwert 204
§ 53. Die Methode der Variation der Konstanten 207
§ 54. Veränderliche Kraftfelder. Adiabatensatz 212
§ 55. Zeitproportionale Übergangswahrscheinlichkeiten 216

II. Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung.

6. Der Elektronenspin

A. Nichtrelativistische Spintheorie 224

§ 56. Die Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese des rotierenden, magnetischen Elektrons 224

§ 57. Die klassische Beschreibung der Bewegung des Spinelektrons 227

§ 58. Die nichtrelativistische quantenmechanische Spinbeschreibung 239

§ 59. Das Spinelektron im Zentralfelde 246

§ 60. Systeme mit mehreren Spinelektronen 254

§ 61. Spinoren und Raumdrehungen 258

§ 62. Die Eichtransformation 270

B. Relativistische Spintheorie 272

§ 63. Relativistische Spinor-Rechnung 272

§ 64. Ableitung der Dirac-Gleichungen 280

§ 65. Diskussion der Dirac-Gleichungen 287

§ 66. Das Elektron im Zentralfelde nach der Dirac-Theorie 302

7. Das Ausschließungsprinzip

§ 67. Das Pauli-Prinzip für Elektronen 313

§ 68. Die Ausschließungsprinzipien für andere Arten äquivalenter Teilchen . . 317

§ 69. Permutationen 320

§ 70. Stationäre Zustände mehrerer unabhängiger Elektronen in einem gemeinsamen Kraftfelde. Der Schalenbau des Atoms 323

§ 71. Quantentheorie allgemeiner Systeme mit N Elektronen 327

§ 72. Formulierung des Mehrteilchenproblems unabhängig von der Teilchenzahl . 333

§ 73. Systeme mit zwei Elektronen bei Vernachlässigung der Spinkräfte . . . 341

§ 74. Berücksichtigung der Spinkräfte im Zweielektronenproblem 350

§ 75. Analyse von Multiplettsituationen beim N-Elektronenproblem 357

§ 76. Raumdrehungen und Impulsmomentoperatoren 362

§ 77. Multiplettsituationen (Fortsetzung) 368

§ 78. Stationäre Zustände im N-Elektronensystem bei verschwindenden Spinkräften 378

§ 79. Berücksichtigung der Spinkräfte im N-Elektronenproblem. Russell-Saunders-Koppelung 387

§ 80. Zusammensetzung von Mehrelektronensystemen. Homöopolare chemische Valenz 395

8. Die elektromagnetische Strahlung

§ 81. Quantentheorie der Strahlung und Quantenelektrodynamik 398

§ 82. Das nicht gequantelte Strahlungsfeld. Die Absorptionsübergänge 400

§ 83. Die Unzulänglichkeit einer Theorie ohne Strahlungsquantelung. Die klassische Theorie der Ausstrahlung 410

§ 84. Die „halbklassische“ Theorie der spontanen Strahlungssprünge 415

§ 85. Ausstrahlung und Korrespondenzprinzip 420

§ 86. Das Strahlungsfeld im leeren Raume als kanonisches System 424
§ 87. Die Quantelung der freien Strahlung. Lichtquanten 429
§ 88. Feldtheorie und Korpuskulartheorie der Strahlung 443
§ 89. Die Gleichungen der klassischen Elektronentheorie als kanonisches System 448
§ 90. Quantentheorie der Wechselwirkung Strahlung — Materie 460
§ 91. Theorie der Emission und Absorption 464
§ 92. Streuung 474
§ 93. Impulserhaltung bei Streuung. COMPTON-Effekt 482
§ 94. Halbklassische Theorie der Streuung 488
§ 95. Kohärente Streuung. Dispersion 490
Namenregister 498
Sachregister 499

Ergänzung zur Druckfehlerberichtigung

S. 336, Gl. (38):

lies $$\frac{1}{2!}\int\int \boldsymbol{\varphi}^*(q)\,\boldsymbol{\varphi}^*(q')\,G^{(2)}(q,q')\,\boldsymbol{\varphi}(q')\,\boldsymbol{\varphi}(q)$$

statt $$\frac{1}{2!}\int\int \boldsymbol{\varphi}^*(q)\,\boldsymbol{\varphi}^*(q')\,G^{(2)}(q,q')\,\boldsymbol{\varphi}(q)\,\boldsymbol{\varphi}(q')$$

S. 432, Zeile 8 v. u. ist hinzuzufügen:

(bis auf einen Faktor $-i$, den man aber durch eine geringfügige Änderung der φ_n leicht beseitigt)

Druckfehlerberichtigung

zu Abschnitt I

S. 19 Z. 10 v. u.: lies „den“ statt „welcher“.

S. 64 Fußn. Z. 5 v. u.: lies $\oint (\varphi_2^* \operatorname{grad} \varphi_1 - \varphi_1 \operatorname{grad} \varphi_2^*)\, \vec{df}$.

S. 86 Z. 6 v. o.: lies $-\frac{4\pi \varrho \vec{v}}{c}$ statt $-4\pi\varrho\vec{v}$.

S. 132 Z. 6 v. o: lies $\varphi_\mu = \sum_m f_m (T^{-1})_\mu^{(m)}$.

Z. 16 v. u.: lies „findet“ statt „indet“.

S. 175: Im Bild der Matrix für $\frac{2\pi}{h} M_x$ ist zur ersten Zeile der Index l hinzuzufügen.

S. 177 Z. 15 v. u.: Das rechte Glied der Gl. soll heißen $\frac{h}{2\pi i} r \frac{\partial}{\partial r}$.

S. 178 Z. 5 v. o.: lies $l = |m|,\ |m|+1,\ \ldots \infty$.

S. 191 Z. 9 v. u.: lies $\varphi_k^{(2)} = \sum_{\substack{l \\ l \neq k}} \frac{1}{h\nu_{lk}} \left(\sum_{\substack{m \\ m \neq k}} \frac{H_{lm}^{(1)} H_{mk}^{(1)}}{h\nu_{mk}} - H_{lk}^{(2)} \right) \varphi_l^{(0)}$.

S. 209 Z. 11 v. o.: lies $-\frac{h}{2\pi i} \dot{\gamma}_k$

zu Abschnitt II

S. 306 Z. 1 u. 2 v. o.: lies $\vec{\sigma}$ statt σ.

S. 343 Z. 4 v. u.: lies ζ_1 statt ζ.

I. Die Grundlagen der Quantentheorie.

Von

H. A. KRAMERS, Utrecht (Holland).

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 3

1. Die Quantentheorie des freien Massenteilchens 6

§ 1. Der Massenpunkt in der klassischen Physik 6
§ 2. Das DE BROGLIEsche Quantenpostulat für freie Massenteilchen 10
§ 3. Die Superposition von DE BROGLIE-Wellen 14
§ 4. Eigenschaften der speziellen Wellenpakete 18
§ 5. Die HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelationen 23
§ 6. Die approximative Gültigkeit des klassischen Trägheitsgesetzes 26
§ 7. Die quantitative Formulierung von Wahrscheinlichkeitsgesetzen 28
§ 8. Die partielle Differentialgleichung, der die Wellenfunktionen genügen . . 34
§ 9. Die Quantentheorie freier Teilchen und das Prinzip von der Erhaltung von Impuls und Energie 41

2. Die unrelativistische Quantentheorie des nicht-freien Massenteilchens 43

§ 10. Das nicht-freie Massenteilchen in der klassischen Physik 43
§ 11. Die SCHRÖDINGER-Gleichung und ihr Zusammenhang mit der HAMILTONschen Gleichung 44
§ 12. Die Bewegung der Wellengruppen in einem äußeren Kraftfelde 47
§ 13. Die physikalische Deutung der Wellenfunktion 48
§ 14. Wahrscheinlichkeitsdichte und Wahrscheinlichkeitsstrom 49
§ 15. Das Wahrscheinlichkeitsverteilungsgesetz der Impulskomponenten 51
§ 16. Die Unbestimmtheitsrelationen. Die Definierbarkeit der Energie 52
§ 17. Energieeigenwerte und Eigenfunktionen 53
§ 18. Die stationären Zustände 60
§ 19. Das Superpositionsprinzip in der Quantenmechanik 63
§ 20. Die Darstellung einer allgemeinen physikalischen Situation als Superposition von stationären Zuständen. 65
§ 21. Entartete stationäre Zustände; Entartungsgrad 67
§ 22. Uneigentliche stationäre Zustände im feldfreien Raum 70
§ 23. Uneigentliche stationäre Zustände in einem äußeren Kraftfelde 73
§ 24. Allgemeines zur Theorie der Eigenwerte und Eigenfunktionen 81
§ 25. Das geladene Massenteilchen in einem elektromagnetischen Felde 85

3. Die unrelativistische Behandlung des Mehrteilchenproblems 87
§ 26. Das Problem von zwei freien Teilchen 87
§ 27. Die SCHRÖDINGER-Gleichung für mehrere Teilchen in Wechselwirkung . . 92
§ 28. Die Deutung der Wellenfunktion 97
§ 29. Operatoren 100
§ 30. Der verallgemeinerte EHRENFESTsche Satz 111
§ 31. Der Impulssatz 112
§ 32. Stationäre Zustände 116
§ 33. Das Energieprinzip und das Kausalgesetz in der Quantenmechanik . . . 120

4. Transformationstheorie 123
A. Allgemeine Theorie 123
§ 34. Koordinatentransformation 123
§ 35. Die Definierbarkeit einer mechanischen Größe 126
§ 36. Eigenwerte und Eigenfunktionen, die einer mechanischen Größe zugeordnet sind 127
§ 37. Eigenwerte und Eigenfunktionen der endlichen HERMITEschen Matrizen . . 130
§ 38. Die Eigenfunktionen von vertauschbaren HERMITEschen Operatoren . . . 138
§ 39. Die Verteilungsfunktion einer mechanischen Größe. Wahrscheinlichkeitsamplituden 140
§ 40. Transformation von Funktionen 145
§ 41. Transformation von Operatoren. Matrizendarstellung einer mechanischen Größe 148
§ 42. Die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung 153
§ 43. Die Definierbarkeit mechanischer Größen in ihrer Zeitabhängigkeit . . . 157
B. Beispiele 160
§ 44. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten und Impulse. Wahrscheinlichkeitsstrom 160
§ 45. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Impulsmoments 166
§ 46. Massenteilchen im Zentralfelde. Wasserstoffatom 178

5. Störungstheorie 186
§ 47. Einleitung 186
§ 48. Die Störung eines nicht-entarteten diskreten stationären Zustandes . . . 187
§ 49. Die Störung eines entarteten diskreten stationären Zustandes 193
§ 50. Störungstheorie und infinitesimale Transformationen 196
§ 51. Die Methode der angenäherten Lösungen. Das Variationsprinzip 199
§ 52. Der quantenmechanische Mittelwert als Zeitmittelwert 204
§ 53. Die Methode der Variation der Konstanten 207
§ 54. Veränderliche Kraftfelder. Adiabatensatz 212
§ 55. Zeitproportionale Übergangswahrscheinlichkeiten 216

Numerierung der Formeln.

In jedem Abschnitt sind die Formeln von (1) anfangend numeriert. Wird auf eine Formel in einem vorhergehenden oder folgenden Abschnitt verwiesen, so ist der Formelnummer die Nummer des betreffenden Abschnitts beigegeben [z. B. (3. 77)]. Beim Hinweis auf eine Formel im selben Abschnitt wird nur die entsprechende Nummer angegeben.

Einleitung.

Die Begriffsbildungen und Theorien der klassischen Physik erlauben eine Klassifizierung und eine mehr oder weniger in Einzelheiten gehende Beschreibung eines ausgedehnten Gebietes physikalischer Erscheinungen. Daneben gibt es jedoch viele Erscheinungen und Erscheinungsgruppen, die teilweise schon seit langer Zeit bekannt waren und oft einen deutlichen inneren Zusammenhang aufwiesen, welche aber von den Theorien der klassischen Physik nicht umfaßt werden. Als Beispiel möchten wir hier besonders die typisch chemischen Erscheinungen hervorheben; die Existenz der chemischen Elemente mit ihren individuellen Eigenschaften und ihre Fähigkeit zur Bildung zusammengesetzter Stoffe mit wiederum spezifischen Eigenschaften konnten in der klassischen Physik nicht näher gedeutet und begründet werden. Von einem Widerspruch zur klassischen Physik war aber zunächst — jedenfalls bevor RUTHERFORD 1911 auf Grund der Experimente das Kernmodell der Atome aufstellte — nicht die Rede, und in sehr vielen Fällen konnten die klassischen Begriffe und Theorien in Anknüpfung an die Vorstellung der Existenz von Atomen und Molekülen mit Erfolg zur Deutung beobachtbarer Erscheinungen herangezogen werden. Man denke z. B. an die kinetische Gastheorie, die BOLTZMANN-GIBBSsche Deutung der Thermodynamik oder die Theorie der elastischen und optischen Eigenschaften der Kristalle. Die Gesetze und Zusammenhänge, zu denen man gelangte, waren aber stets *allgemeiner* Art; die für die verschiedenen Stoffe geltenden *individuellen* Werte der in diesen Gesetzen auftretenden Konstanten mußten der Erfahrung entnommen werden. Dieser Umstand war ein typischer Hinweis auf die Unvollständigkeit unserer Kenntnis der Materie im Rahmen der klassischen Physik.

Neben solchen Erscheinungen, die zunächst nur auf eine Unvollständigkeit der klassischen Theorien deuteten, wurde jedoch, besonders seit 1890, eine große Anzahl von Phänomenen festgestellt, welche unmittelbar oder mittelbar in logischem Widerspruch zum Weltbild der klassischen Physik stehen. Dies ist so zu verstehen, daß vom Standpunkte einer *konsequenten Durchführung* der Begriffsbildungen der letzteren diese Phänomene nicht nur völlig unverständlich, sondern auch völlig widerspruchsvoll erscheinen. Die theoretische Untersuchung dieser Phänomene hat zur Aufstellung und weiteren Entwicklung der *Quantentheorie* geführt. Ihre Geburt im Jahre 1900 ging aus MAX PLANCKS Untersuchungen über die empirischen Gesetze der Temperaturstrahlung hervor und wurde angezeigt durch die Einführung des *universellen Wirkungsquantums*, der PLANCKschen Konstanten h, in die Naturbeschreibung. Für ihre weitere Entwicklung sind vor allem EINSTEINS Betrachtungen (1905) über den photoelektrischen Effekt und über die spezifische Wärme fester Körper und BOHRS Theorie des Wasserstoffspektrums (1913) ausschlaggebend gewesen. Während Temperaturstrahlung, Photoeffekt und spezifische Wärme sich auf allgemeine Eigenschaften von Strahlung und

Materie und ihre Wechselwirkung beziehen, bedeutet die BOHRsche Theorie sozusagen den ersten großen Schritt zur Erklärung der spezifischen Eigenschaften der chemischen Atome. Sie fällt etwa zwei Jahre nach der RUTHERFORDschen Entdeckung des Atomkerns, und es ist wichtig daran zu erinnern, daß eben im Lichte des RUTHERFORDschen Atommodells die Stabilität der chemischen Atome mit ihren spezifischen Eigenschaften sich als eine Erscheinung herausstellte, die nicht weniger unverständlich und widerspruchsvoll war, als z. B. Wärmestrahlung und Photoeffekt. Nur die Heranziehung des universellen Wirkungsquantums erlaubte hier ein weiteres theoretisches Vordringen.

Die Möglichkeit einer theoretischen Behandlung von Phänomenen, von denen behauptet wird, daß sie vom Standpunkt der klassischen Begriffe als widerspruchsvoll erscheinen, mutet zunächst sehr paradox an. Man bedenke ja, daß die Phänomene an sich, d. h. aufgefaßt als Zusammenfassungen von Meßresultaten, die mittels gewisser Apparate gewonnen waren, nichts Paradoxes aufweisen, und daß zu ihrer Beschreibung die Verwendung klassischer Begriffe sogar eine wesentliche Notwendigkeit bedeutet. Die Schwierigkeiten erscheinen erst, wie oben ausdrücklich betont wurde, wenn man die klassischen Begriffe konsequent durchführt, und man verdankt es den genaueren kritischen Untersuchungen der letzten Zeit über die Grenzen, bis zu welchen einer konsequenten Anwendung dieser Begriffe ein physikalischer Sinn beigelegt werden darf, daß man die Widersprüche, zu denen die Benützung des Wirkungsquantums bei der Beschreibung der Erscheinungen oft zu führen schien, als beseitigt betrachten darf. So haben die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit des klassischen Partikelbegriffs eine einfache Formulierung erhalten durch die HEISENBERG*schen Unbestimmtheitsrelationen*[1]), und die Eigenart der heutigen Quantentheorie wird in durchsichtiger Weise durch den von BOHR eingeführten *Komplementaritätsbegriff* aufgedeckt, nach dem die physikalischen Gesetzmäßigkeiten, welche sich auf raumzeitliche Zusammenhänge, und diejenigen, die sich auf Energie- und Impulszusammenhänge beziehen (oder allgemeiner auf den kausalen Zusammenhang der Erscheinungen), sich *komplementär* zueinander verhalten, d. h. einander ausschließen, soweit es sich um ihre genaue quantitative Feststellbarkeit durch messende Beobachtung handelt[2]). Der Kern dieser neuen Auffassungen liegt vor allem in einer Kritik des Beobachtungsbegriffs, und die früheren Schwierigkeiten hatten besonders ihren Grund darin, daß man sich durch Extrapolation der klassischen Begriffe ein Weltbild zu schaffen suchte, nach dem man widerspruchslos von einem „objektiven", wirklichen Geschehen in Raum und Zeit reden konnte. Die Diskussion der empirischen physikalischen Gesetze hat uns tatsächlich gelehrt, daß eine solche Extrapolation unerlaubt ist, daß vielmehr eine jegliche Messung

[1]) W. HEISENBERG, Z. Physik **43**, 172. 1927; Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Hirzel, Leipzig 1930.

[2]) N. BOHR, Naturw. **16**, 245. 1928; **17**, 483. 1929; **18**, 73. 1930. Gesammelt in: Atomtheorie und Naturbeschreibung, Springer 1931.

mit einer objektiv nicht beschreibbaren, also — wenn man will — irrationellen Wechselwirkung zwischen dem Beobachtungsapparat und dem Beobachteten behaftet ist.

Es ist nun gelungen, einen mathematischen Apparat zu schaffen, der in weitem Umfang zur quantitativen Formulierung der bekannten physikalischen Erscheinungen geeignet ist; die heutige Quantentheorie darf so als ein logisches und relativ abgeschlossenes Ganzes gelten, das hinsichtlich der überwiegenden Mehrzahl der empirisch bekannten Erscheinungen einen innigen Zusammenhang zum Ausdruck bringt. Die oben geschilderte Sachlage bringt es aber mit sich, daß man bei der physikalischen Interpretation der Formeln von Begriffsbildern Gebrauch zu machen hat, die dem jeweils ins Auge gefaßten Versuch angepaßt sind, und zwar so, daß bei Erscheinungen, die unter denselben Vorbedingungen verlaufen (insofern etwas derartiges überhaupt physikalisch definierbar ist), die Bilder einander eventuell widersprechen, je nachdem man beabsichtigt, sich dieses oder jenes Beobachtungsmittels zu bedienen. Als Beispiel möge die gleichzeitige Verwendbarkeit vom Partikelbild und vom Wellenbild bei der Interpretation der Eigenschaften von Lichtstrahlen oder Materiestrahlen erwähnt werden. Weiter ist es eine Folge der Eigenart der Quantentheorie, daß die Vorhersagen, welche sie bezüglich des quantitativen Ausfalls von Messungen gestattet, immer den Charakter von *Wahrscheinlichkeitsaussagen* besitzen, gerade als ob man jeweils mit einem objektiven Weltbild operiere, worin nur statistische Gesetzmäßigkeiten walten oder jedenfalls zur Beobachtung gelangen können.

Wir wollen hier kurz die oft diskutierte Frage berühren, inwiefern man, mit den Resultaten der Quantentheorie vor Augen, noch von einer Determiniertheit des Naturgeschehens sprechen kann oder sprechen darf. Man wird den im vorhergehenden gegebenen Formulierungen, welche die Bohrschen Überlegungen wiederzugeben versuchen, folgende Auffassung entnehmen: schon bei den rein physikalischen Erscheinungen gäbe es überhaupt keinen Platz mehr für einen Determinismus im herkömmlichen klassischen Sinne. Wie Heisenberg schon in seiner ersten Arbeit über die Unbestimmtheitsrelation hervorhob, läge das nicht daran, daß die Naturgesetze etwa einen akausalen Einschlag besitzen, sondern in der Unmöglichkeit, kausale Zusammenhänge quantitativ auszuwerten in einer Welt, wo die Bestimmungsstücke, auf die sich solche Zusammenhänge beziehen müßten, wegen des Auftretens des elementaren Wirkungsquantums niemals zu gleicher Zeit scharf definierbare Werte besitzen.

Dieser Auffassung gegenüber wird oft eine andere Ansicht vertreten, die man etwa so fassen könnte: ... die Überzeugung, daß alle Erscheinungen kausal zusammenhängen, bildet die Grundlage aller exakten Forschung, und vollständiger Determinismus ist kaum etwas anderes als die scharfe, folgerichtige Formulierung dieser Grundansicht. Eine jegliche Resignation in dieser Hinsicht bedeutet nur Mutlosigkeit. Beruft der Quantentheoretiker sich auf die prinzipielle Mangelhaftigkeit, die aller Beobachtung innewohnt, so sieht man daraus nur allzu deutlich, daß die Unvollkommenheit unserer Kenntnisse in wissenschaftlich nicht zu rechtfertigender Weise zu einer Tugend erhoben wird. Wurde ja seinerzeit analogerweise die atomistische Theorie der Materie von vielen abgelehnt auf Grund der Überlegung: ... auch wenn man sich dem atomistischen Bilde anschließt, so wären die Atome dennoch unbeobachtbar; wissenschaftlich bedeutet das aber, ihre Existenz abzu-

leugnen. Trotzdem hat sich seitdem, vor allem an der Hand neuentdeckter Erscheinungen infolge der Entwicklung der Experimentierkunst, die Atomtheorie siegreich durchgesetzt.

Zu dem Gegensatz zwischen beiden Gesichtspunkten wäre folgendes zu sagen: Der Begriff der Determiniertheit der Erscheinungen erhält seine Bedeutung nur Hand in Hand mit ihrer Definiertheit, die ihrerseits ihren Sinn ausschließlich der Analyse von Erfahrungen und Beobachtungen verdankt. Soll der Begriff Determinismus einen physikalischen Sinn haben, also nicht bloß etwas Erkenntnistheoretisches oder — wenn man will — Metaphysisches ausdrücken, so muß man eben zurückgreifen auf die Begriffe der klassischen Physik, vor allem auf Raum und Zeit. Die Quantenphysik findet nun: ...der klassische Raum-Zeit-Begriff kann widerspruchslos (jedenfalls in weitem Umfange) beibehalten werden; so auch die Begriffe Energie, Impuls, Ladung usw.; nicht aber derart, daß die bekannten Erscheinungen sich zwanglos in das herkömmliche klassische Schema der „Determiniertheit der Vorgänge in Raum und Zeit" einreihen lassen, sondern vielmehr so, daß ihre einfachste Beschreibung (wobei gleichwohl *alle* uns zur Zeit zu Dienste stehenden Definitionsmittel hineinbezogen werden) uns eben dazu führt, eine gewisse „Freiheit" offen zu lassen, mit einer „freien Wahl seitens der Natur" zu „rechnen". In diesem, man möchte fast sagen „fachtechnischen", Sinne gibt es keinen Determinismus. Wie HEISENBERG und BOHR hervorgehoben haben, begegnen wir in EINSTEINS Relativitätstheorie einer analogen Sachlage. Hier hat die Forschung ergeben, daß der klassische Raumbegriff, ebenso wie der klassische Zeitbegriff, beibehalten werden kann, daß man aber fachtechnisch mit einer Undefiniertheit oder Nichtdefinierbarkeit der Gleichzeitigkeit zu „rechnen" hat.

Die künftige Entwicklung der Physik wird hoffentlich und vermutlich noch vieles aufklären, was uns jetzt verborgen ist. Neue Erscheinungen wird man kennen lernen; von den heutigen ungeklärten Fragen wird man die Lösung finden; unsere Ansichten, über das, was wir heute eine „freie Wahl seitens der Natur" nennen, werden sich vertiefen. Die Meinung, die künftige Theorie werde sich sicher wieder enger an die klassische Auffassung des determinierten Geschehens in Raum und Zeit anschließen, wäre aber durchaus vergleichbar mit der Meinung, die elektromagnetischen Erscheinungen werden ihre richtige mechanische Erklärung finden, oder, es wird gelingen, die absolute Gleichzeitigkeit richtig zu bestimmen.

In dieser Einleitung sind wir möglichst wenig auf technische Einzelheiten eingegangen. Ihre genauere Erörterung ist den folgenden Kapiteln vorbehalten. Dabei werden wir gelegentlich auch auf die Frage nach den Grenzen der Anwendbarkeit der heutigen Quantentheorie zu sprechen kommen.

1. Die Quantentheorie des freien Massenteilchens.

§ 1. Der Massenpunkt in der klassischen Physik.

Die klassische Physik hat durch Abstraktion aus der Erfahrung den Begriff des *Massenpunkts* geschaffen. Dem allgemeinen Weltbild eines Geschehens in Raum und Zeit entsprechend ist ein Massenpunkt zunächst dadurch gekennzeichnet, daß man zu einer gegebenen Zeit t von einer bestimmten Lokalisierung im Raum sprechen darf. Diese ist durch die Angabe von drei Raumkoordinaten x, y, z festzulegen, deren Werte im Prinzip durch physikalische Messung genau feststellbar sein sollen; diese Messung setzt offenbar die physikalische Definition eines Koordinatensystems voraus. Das Vorhandensein unveränderlicher starrer

Körper ermöglicht eine solche Definition in der denkbar einfachsten Weise. Ebenso soll der Zeitpunkt, in dem die Ortsmessung stattfindet, genau meßbar sein; physikalisch wird dies durch das Vorhandensein von unveränderlichen ruhenden Uhren ermöglicht. Weiter wird angenommen, daß der Ort des Massenpunktes sich stetig mit der Zeit ändert und daß prinzipiell eine sich stetig mit der Zeit ändernde Geschwindigkeit, Beschleunigung usw. gemessen werden kann.

Zu dem *kinematischen Attribut* der Lokalisierbarkeit in Raum und Zeit gesellt sich das *dynamische Attribut* des Massenpunkts. Als solches können wir zunächst seine träge Masse ansehen. Eben die Einführung des Begriffs der Masse und die Annahme ihrer Unveränderlichkeit erlaubt in der NEWTONschen Physik eine Beschreibung von kausalen Zusammenhängen; sie erhält aber bekanntlich nur einen Sinn, wenn man gleichzeitig den Kraftbegriff und das aus der Erfahrung abstrahierte Postulat: Aktion ist gleich Reaktion, einführt. Letzteres Postulat kann durch die Einführung des Impulsbegriffes (Impuls = Masse × Geschwindigkeit) als das Prinzip der *Erhaltung des Impulses* angesehen werden. Das Prinzip der *Erhaltung der Energie*, dessen universelle Bedeutung in der Physik erst im 19. Jahrhundert klar wurde, erhält in der NEWTONschen Mechanik zunächst seine Deutung als Folge einer besonderen Eigenschaft der in der Natur vorkommenden Kräfte.

Die Entwicklung der Elektrodynamik und der Elektronentheorie hat sehr zur Klärung des Energie- und Impulsprinzips beigetragen. Es erwies sich als möglich, die Erhaltungssätze beizubehalten unter geeigneter Verallgemeinerung der Definition von Energie und Impuls. Zwar traten in diesen Theorien, ihrem Charakter von Feldtheorien entsprechend, die Begriffe Impuls*dichte* und Energie*dichte* in den Vordergrund; besonders vom Standpunkte der Relativitätstheorie war es aber klar, wie der Begriff eines Massenpunktes mit bestimmter Lokalisierung in Raum und Zeit einerseits, und mit gewissem Impuls und gewisser Energie andrerseits, in weitem Umfang beibehalten werden konnte. Typisch für die Relativitätstheorie war dabei der Nachweis einer innigen Verknüpfung zwischen Impuls und Energie, indem die Werte dieser Größen sich gegenüber einer LORENTZ-Transformation verhalten wie die Komponenten eines Vierervektors. Zumal der EINSTEINsche Satz von der Äquivalenz von Energie und Masse brachte die Frage der dynamischen Spezifizierung eines Massenpunkts zu einem gewissen Abschluß. Als dynamisches Attribut des Massenpunktes hätte man demnach schlechthin seinen *Impuls-Energievektor* zu betrachten, und die Theorie war so beschaffen, daß man — ohne mit der Erfahrung in Widerspruch zu kommen — diesen Vektor einfach proportional dem Vierervektor der MINKOWSKI-Geschwindigkeit zu setzen hatte; der Proportionalitätsfaktor sollte dabei die unveränderliche „Ruhemasse" des Massenpunktes sein. Dem ganzen Aufbau der klassischen Physik entsprechend wären Energie und Impuls eines Massenpunktes prinzipiell meßbar mittels Versuchsanordnungen, wobei die Wechselwirkung mit anderen Massen beobachtet und unter Zugrundelegung der Erhaltungssätze gedeutet wird. Es ist von Interesse, dabei zu bemerken, daß die unveränderlichen festen Körper, die wir zur Definition

des räumlichen Koordinatensystems herangezogen haben, eben desto weniger zu Impulsmessungen geeignet sind, je größere Masse sie besitzen, d. h. je besser sie ihrem Zweck angepaßt sind. Andrerseits soll aber nicht vergessen werden, daß — wie erwähnt — Impuls und Energie eines Massenpunktes aus einer rein raumzeitlichen Messung, z. B. einer Geschwindigkeitsmessung, klassisch bestimmbar sein sollten, wenn ein- für allemal die Masse bekannt ist.

Zwecks späterer Anwendung seien hier die einfachsten Tatsachen der relativistischen Mechanik eines Massenpunkts zusammengestellt[1]).

Die Bewegung des Teilchens entspricht einem eindimensionalen Kontinuum (Weltlinie) in der vierdimensionalen Raum-Zeit-Mannigfaltigkeit (Koordinaten x, y, z, t). Definieren wir für zwei benachbarte Punkte auf der Weltlinie das Element $d\tau$ der Eigenzeit durch folgende Formel (c = Lichtgeschwindigkeit, v = Geschwindigkeit des Teilchens):

$$c^2 d\tau^2 = c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2 = c^2 dt^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right),$$

so ist $d\tau$ invariant gegen eine LORENTZ-Transformation, d. h. der Wert von $d\tau$ ist unabhängig von dem speziellen GALILEIschen Bezugssystem, auf das sich die Koordinaten beziehen. Hieraus folgt, daß die vier Komponenten der sog. „MINKOWSKI-Geschwindigkeit"

$$\begin{aligned} u_x &= \frac{dx}{d\tau} = \beta \frac{dx}{dt} \\ u_y &= \frac{dy}{d\tau} = \beta \frac{dy}{dt} \\ u_z &= \frac{dz}{d\tau} = \beta \frac{dz}{dt} \\ u_t &= \frac{dt}{d\tau} = \beta \end{aligned} \qquad \beta = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

sich bei einer LORENTZ-Transformation nach denselben linearen Gesetzen transformieren wie die Koordinaten x, y, z, t selbst.

Betrachtet man nun einen Vorgang, wobei zwei Teilchen einen Zusammenstoß erfahren, aber sowohl vor, wie nach diesem Prozeß als frei betrachtet werden dürfen, und fordert man das Zurechtbestehen eines relativistisch verallgemeinerten Satzes der Impulserhaltung, so zeigt eine einfache Analyse: die einzigen Größen, die den klassischen Impulskomponenten $m \frac{dx}{dt}$ usw. entsprechen können, sind durch die analogen Ausdrücke

$$m \frac{dx}{d\tau} = m\beta \frac{dx}{dt}$$

gegeben. Nur mit dieser Definition, wo m die (Ruhe-)Masse des Teilchens bezeichnet, wird die Impulserhaltung in *einem* Bezugssystem die Impulserhaltung in jedem Bezugssystem zur Folge haben können. Zwangsläufig folgt daraus, daß auch die Summe der Ausdrücke $m \frac{dt}{d\tau}$ für beide Teilchen vor und nach dem Stoße dieselbe ist. Die Entwicklung

$$m \frac{dt}{d\tau} = \frac{m}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = m + \frac{1}{2} m v^2/c^2 + \ldots$$

zeigt, daß es sich hier um den Energiesatz handelt, und zwar so, daß $mc^2 \frac{dt}{d\tau}$, bis auf die

[1]) Vgl. W. PAULI jr., Relativitätstheorie, § 37ff., Enzyklop. d. math. Wissensch. V 2, Teubner. 1921.

additive Konstante mc^2 (die „Ruheenergie" des Teilchens), in erster Näherung mit der klassischen kinetischen Energie $\frac{1}{2} mv^2$ übereinstimmt.

Bezeichnen wir den Impuls mit $\vec{P}$ (P_x, P_y, P_z) und die (relativistische) Energie mit E, so gilt also:

$$\vec{P} = \frac{m\vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \quad E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}},$$

und zwischen Impuls und Energie eines freien Teilchens („kinetischer Impuls" und „kinetische Energie") besteht die Relation:

$$\frac{E^2}{c^2} - P^2 = m^2 c^2.$$

Erfährt der Massenpunkt eine Beschleunigung, so definiert man die auf ihn wirkende (NEWTONsche) Kraft $\vec{K}$ mittels:

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{K}.$$

Aus dieser Gleichung und aus den zwei vorhergehenden folgt sofort:

$$\frac{dE}{dt} = (\vec{K}\,\vec{v}),$$

d. h. das innere Produkt von Kraft und Weg stellt in Analogie zur klassischen Mechanik die geleistete Arbeit dar.

Besitzt der Massenpunkt die Ladung e, und befindet er sich in einem äußeren elektromagnetischen Felde $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$, so besitzt $\vec{K}$, bei Vernachlässigung der Strahlungsreaktion, die Form:

$$\vec{K} = e\left(\vec{\mathfrak{E}} + \frac{\vec{v} \times \vec{\mathfrak{H}}}{c}\right),$$

wobei das Glied $\frac{e}{c}[\vec{v} \times \vec{\mathfrak{H}}]$ die sog. LORENTZ-Kraft bezeichnet. Für die quantentheoretischen Anwendungen ist es von Bedeutung, die so erhaltenen Bewegungsgleichungen auf die HAMILTONsche kanonische Form zu bringen. Die betreffenden Formeln werden in § 25 gegeben.

Der im vorhergehenden geschilderte Begriff des Massenpunktes hat eine äußerst wichtige Rolle gespielt bei der Deutung der Versuche, welche den atomistischen Aufbau der Materie ans Licht bringen. Zunächst brauchen wir hier nur an die kinetische Gastheorie zu erinnern, die vorwiegend mit neutralen Atomen und Molekülen operiert und wo man mit einfachen formalen Ansätzen über die Natur der Wechselwirkung dieser Teilchen schon recht weit kommen kann. Denken wir sodann an die Versuche, welche die Existenz und Eigenschaften von Elektronen und Kernen aufgedeckt haben, so bemerkt man, daß bei ihrer Deutung, neben der Annahme, daß man hier mit Individuen zu tun hat, welche die kinematischen und dynamischen Attribute von Massenpunkten besitzen, auch von vornherein ein drittes Attribut, *die elektrische Ladung*, wesentlich ist. Dieses Attribut ist notwendig und zunächst auch hinreichend, um im Rahmen der Raumzeitbeschreibung und der dynamischen Erhaltungssätze die Wechselwirkung eines Elementar-

teilchens mit anderen Teilchen oder Systemen widerspruchslos zu beschreiben. Vom theoretischen Gesichtspunkte aus führt die Einbeziehung von elektrodynamischen Begriffen uns dabei sofort die Frage vor Augen nach der Möglichkeit und Berechtigung einer gleichzeitigen Benutzung der MAXWELLschen Feldtheorie einerseits und des Begriffs des elektrischen Elementarteilchens andrerseits. Schon im Rahmen der klassischen Physik fand diese Frage keine befriedigende Antwort; es sei jedoch bemerkt, daß die Untersuchungen über die elektromagnetische Masse, welche auf äußerst kleine lineare Dimensionen der Elementarteilchen hinweisen, in gewissem Umfang das übliche Verfahren berechtigen, nach welchem fast immer mit den klassischen Gesetzen der Wechselwirkung gerechnet werden darf, auch wenn der gegenseitige Abstand der Teilchen klein ist verglichen mit den atomaren Dimensionen.

§ 2. Das de Broglie'sche Quantenpostulat für freie Massenteilchen.

Die Erscheinungen, welche historisch zur Aufstellung der Quantentheorie geführt haben, bezogen sich ursprünglich nicht auf Erfahrungen an freien Elementarteilchen. Kurz nachdem DE BROGLIE im Jahre 1924 seine quantentheoretische Hypothese über die *Wellennatur der materiellen Teilchen* aufgestellt hatte, gelang es aber den Experimentatoren, an Versuchen mit freien Teilchen Erscheinungen festzustellen, welche zwanglos als Beugung und Interferenz von Wellen gedeutet werden konnten und welche DE BROGLIES Hypothese in denkbar einfachster Weise qualitativ und quantitativ bestätigen. Die ersten hierher gehörigen Resultate wurden von DAVISSON und GERMER in ihren Versuchen über Reflexion von Elektronen an einem Nickeleinkristall erzielt (1926)[1]; sodann erhielt G. P. THOMSON Beugungsringe bei Durchgang von Elektronen durch dünne Blättchen[2]. Seitdem haben auch andere Physiker erfolgreich auf diesem Gebiet gearbeitet[3]. So konnten STERN und seine Mitarbeiter die Wellennatur der Materie an Wasserstoff- und Heliummolekülstrahlen feststellen mittels Versuche über Reflexion an Kristallen und künstlichen Gittern.

Bei einer systematischen Darstellung der Quantentheorie empfiehlt es sich, diese Erfahrungen an freien Teilchen und ihre theoretische Deutung an die Spitze zu stellen, und erst nachher zur Behandlung der gebundenen Teilchen und der Wechselwirkung zwischen Materie und Strahlung überzugehen. Es sei aber schon hier daran erinnert, daß der Begriff „freies Teilchen" nur eine Abstraktion aus der Erfahrung ist und daß man, streng genommen, niemals an einem „freien" Teilchen etwas erfahren kann; zu einer Erfahrung gelangt man ja erst, indem die Teilchen

---

[1]) C. J. DAVISSON and L. H. GERMER, Physic. Rev. **30**, 705. 1927; (Näheres s. Bd. 6, IV).

[2]) G. P. THOMSON, Pr. Roy. Soc. **117**, 600. 1928.

[3]) Vgl. Elektroneninterferenzen (Leipziger Vorträge), Hirzel, Leipzig 1930; H. MARK und R. WIERL, Die experimentellen und theoretischen Grundlagen der Elektronenbeugung, Borntraeger, Berlin 1931; s. auch Bd. 6, IV.

einer Wechselwirkung mit gewissen Apparaten ausgesetzt werden, wodurch sie eben ihre Freiheit verlieren. Wenn man trotzdem aus einer solchen Erfahrung einen Schluß über die Eigenschaften der freien Teilchen zieht, so beruht dies darauf, daß man bei der theoretischen Deutung des Resultats bis zu einem gewissen Umfang diese Apparate als äußere Systeme betrachten kann, um deren Beeinflussung seitens der Teilchen man sich zunächst nicht kümmert.

Nach den älteren Erfahrungen an freien Elektronen, Kernen usw., schien es erlaubt, diese Teilchen im klassischen Sinne als Massenpunkte aufzufassen. Die Wilsonschen Nebelkammeraufnahmen bringen uns nicht nur ihre Lokalisierbarkeit anschaulich vor Augen, sondern auch — man denke z. B. an die Blackettschen Aufnahmen der Kernstöße[1]) — die Anwendbarkeit der Erhaltungssätze. Die neueren, oben erwähnten Versuche über Beugung und Interferenz an materiellen Strahlen sind mit dieser Auffassung in Widerspruch; sie lassen sich aber — der de Broglieschen Hypothese entsprechend[2]) — folgendermaßen theoretisch deuten: *Mit der Anwesenheit eines freien materiellen Teilchens ist das Vorhandensein eines physikalisch nachweisbaren raumzeitlichen Wellenfeldes verknüpft, und zwar derart, daß einem Teilchen mit bestimmtem Impulsvektor* $\vec{P}\,(P_x, P_y, P_z)$ *und bestimmter Energie E eine ebene, in der Impulsrichtung fortschreitende, monochromatische Welle mit Wellenvektor* $\vec{\sigma}\,(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) = \vec{P}/h$ *und Frequenz* $\nu = E/h$ *entspricht, wo h das universelle Wirkungsquantum bedeutet.*

Wellenvektor und Frequenz sind dabei so definiert, daß die Größe oder Größen, welche den Wellenvorgang beschreiben, die Raum- und Zeitkoordinaten in der Form eines Faktors vom Typus

$$\cos\left[2\pi\left(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu t\right) + b\right] \tag{1}$$

enthalten. Der Vektorcharakter von $\vec{\sigma}\,(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ ergibt sich dabei sofort aus der Forderung, daß $\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z$ gegenüber Drehungen des räumlichen Koordinatensystems invariant ist. Die Größen σ_x, σ_y und σ_z bedeuten einfach die Anzahl der Wellen pro Längeneinheit in der Richtung der x-, y-, und z-Koordinate; sie sind deshalb der Frequenz ν analog, welche ja die Anzahl der Wellen pro Zeiteinheit angibt. Führt man die Wellenlänge λ, die Richtungscosinus α, β, γ der Fortpflanzungsrichtung und die Schwingungszeit τ ein, so läßt sich obiger Cosinus-Ausdruck auch folgendermaßen schreiben:

$$\cos\left[2\pi\left(\frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{\lambda} - \frac{t}{\tau}\right) + b\right]. \tag{2}$$

Der Vergleich lehrt sofort, daß folgende Beziehungen gelten:

$$\sigma_x = \frac{\alpha}{\lambda}, \quad \sigma_y = \frac{\beta}{\lambda}, \quad \sigma_z = \frac{\gamma}{\lambda}, \quad \sigma = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2} = \frac{1}{\lambda}, \quad \nu = \frac{1}{\tau}, \tag{3}$$

wobei also σ, der Absolutwert des Wellenvektors, die „Wellenzahl" bedeutet,

[1]) P. M. S. Blackett, Pr. Roy. Soc. **103**, 78. 1923; **107**, 360. 1924.

[2]) L. de Broglie, Thèse, Paris 1924.

d. h. die Anzahl der Wellen pro Längeneinheit in der Fortpflanzungsrichtung. Sie ist gleich der reziproken Wellenlänge, in Analogie damit, daß die Frequenz der reziproken Schwingungszeit gleich ist.

Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Ebenen gleicher Phase fortpflanzen, die sog. „Phasengeschwindigkeit", ist gegeben durch

$$w = \lambda \nu = \frac{\nu}{\sigma}. \tag{4}$$

Die oben erwähnte DE BROGLIEsche Hypothese wollen wir als *das Quantenpostulat für freie Teilchen* bezeichnen. Ihre mathematische Formulierung ist gegeben durch:

$$\left.\begin{aligned} P_x &= h\sigma_x \\ P_y &= h\sigma_y \\ P_z &= h\sigma_z \end{aligned}\right\} \quad \vec{P} = h\vec{\sigma}, \qquad E = h\nu, \tag{5}$$

wo $P = \sqrt{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}$ den Absolutwert des Impulses bezeichnet. Fragt man speziell nach der Wellenlänge der Materiewellen, so ergibt sich aus (3) und (5) die DE BROGLIEsche Beziehung:

$$\lambda = \frac{h}{P}. \tag{6}$$

Benutzt man den vorrelativistischen Ausdruck $P = mv$ für die Abhängigkeit des Impulses von der Geschwindigkeit v, so ergibt (6) für die Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{mv}. \tag{7}$$

Ist die Geschwindigkeit nicht klein, verglichen mit der Lichtgeschwindigkeit c, so gilt $P = mv(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$, und man hat anstatt (7) zu schreiben:

$$\lambda = \frac{h\sqrt{1 - v^2/c^2}}{mv}. \tag{8}$$

Für die Frequenz und die Phasengeschwindigkeit bekäme man vorrelativistisch, nach der Formel $E = \frac{1}{2}mv^2$:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{mv^2}{2h}, \qquad w = \nu\lambda = \frac{1}{2}v. \tag{9}$$

Nach der Relativitätstheorie hätte man aber schon dem ruhenden Massenpunkt eine Energie mc^2 zuzuschreiben, und es gilt allgemein $E = mc^2(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$. Für Frequenz und Phasengeschwindigkeit bekommt man so:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{mc^2}{h\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \qquad w = \nu\lambda = \frac{c^2}{v}. \tag{10}$$

Nach der Relativitätstheorie wäre die Phasengeschwindigkeit also immer größer als die Lichtgeschwindigkeit. Von dem Unterschied zwischen (9) und (10) wird später noch die Rede sein.

Die Behauptung, daß die neueren Versuche über Materiestrahlen durch das Vorhandensein eines Wellenfeldes gedeutet werden können, bedarf nun noch einer

näheren Analyse. Es handelt sich zunächst um eine weitgehende Analogie mit der Deutung der optischen Interferenzversuche. Beim Kristall oder künstlichen Gitter, worauf die Elektronenstrahlen oder Molekularstrahlen einfallen, ist experimentell die räumlich periodische Struktur festgestellt. Nimmt man nun an, daß dem einfallenden Teilchen ein wellenähnlicher Vorgang entspricht, der beim Eintreffen an dem materiellen Kristall oder Gitter zur Entstehung sekundärer kohärenter Kugelwellen Anlaß gibt, und daß wir — genau wie in der Optik — mit strenger Superponierbarkeit der Wellen rechnen dürfen, so wird man im allgemeinen dieselben Erscheinungen von selektiver Reflexion der Wellen erwarten, wie sie aus der Optik bekannt sind. Eben diese Reflexionen hat man beobachtet, und zwar in dem Sinne, daß die Teilchen Kristall oder Gitter überwiegend in solchen Richtungen verlassen, in denen die theoretische Wellenbewegung bei geeigneter Wahl der Wellenlänge am intensivsten ist; durch Schwärzung von photographischen Platten, Aufladung kleiner FARADAY-Käfige oder Drucksteigerung in Gefäßen hat man dies feststellen können. Es ist also, genau wie in der Optik, nur die Rede von Messungen von Intensitätsmaxima, nicht aber von einer eigentlichen Ausmessung eines Wellenfeldes; anders gesagt, man stellt Phasenbeziehungen fest und mißt so eine Wellenlänge, ist aber weit davon entfernt, die Phase selbst zu messen, und es liegt zunächst kein Anhaltspunkt vor zu einer detaillierten physikalischen Deutung der Größe oder Größen, mit denen man das Wellenfeld mathematisch beschreibt.

Die quantitative Bestätigung der DE BROGLIEschen Beziehung (6) fordert die Kenntnis des Impulses der Teilchen, an denen die Wellenlänge gemessen wird. Diese wird gewonnen, indem man erstens aus den geometrischen Eigenschaften der Apparatur die Richtung kennt, in der die Teilchen auf Kristall oder Gitter einfallen, und daher auch die Richtung ihres Impulses, und indem man zweitens aus der angelegten Spannung (bei Elektronen) oder Temperatur der Strahlenquelle (bei Molekularstrahlen) die Energie der Teilchen und mit Hilfe ihrer bekannten Masse sodann den Absolutwert ihres Impulses berechnet.

Schon der Umstand, daß man bei der Impulsbestimmung des heranfliegenden Teilchens durchaus den klassischen Teilchenbegriff benutzt hat, läßt das Resultat des Interferenzversuches widerspruchsvoll erscheinen. Dasselbe gilt aber ebensogut für die Deutung der Beobachtungen, mit deren Hilfe man das Interferenzbild ausmißt. Wir wollen den bestimmten Fall ins Auge fassen, wo der Versuch mit Elektronenstrahlen gemacht wird, und wo die Elektronen in einen Spitzenzähler mit feinem Loch aufgefangen werden. Stück für Stück können so die Elektronen an räumlich genau lokalisierten Stellen gezählt werden, und der Versuch läßt keinen Zweifel an ihrer Natur als diskrete Elementarteilchen.

Aus dieser sofort an die Erfahrung anschließenden Analyse erkennt man auch, wie die „Wellennatur" der Elektronen nicht durch die große Anzahl von Elektronen, die bei den Versuchen gleichzeitig im Strahl anwesend sind, vorgetäuscht sein kann. Natürlich wird das Interferenzbild erst durch das Einfangen vieler

Elektronen festgelegt; es ist aber belanglos, ob diese in kurzen oder langen zeitlichen Zwischenräumen eingefangen werden.

Die Notwendigkeit, den Teilchen das Attribut einer räumlichen und zeitlichen Ausbreitung nach der Art eines Wellenfeldes beizulegen, ist nach den Interferenzversuchen unumgänglich; daß man ihnen andererseits bei der Deutung derselben Versuche vom konsequent klassischen Standpunkte aus auch eine genaue Lokalisierbarkeit zuerkennen muß, ist als widerspruchsvoll zu bezeichnen; denn klassisch fordert man, daß die Beschreibung eines und desselben „Objektes" einheitlich sein soll. Der Widerspruch liegt eben an dieser Forderung einer vollständigen objektiven Beschreibbarkeit des Phänomens; die Analyse der Versuche lehrt nämlich, daß der Gebrauch verschiedener Begriffsbildungen zur Beschreibung der Eigenschaften der Teilchen eben der Art der Versuchsapparate angepaßt ist, und daß von logischen Widersprüchen zunächst keine Rede ist, wenn man auf eine vollständige Beschreibung der Wechselwirkung mit den Apparaten verzichtet.

Im folgenden werden wir näher ausführen, wie eine widerspruchslose Deutung der Erfahrungen an freien Teilchen erzielt werden kann. Wir gehen davon aus, daß die Definierbarkeit der dynamischen Eigenschaften von Massenteilchen primär an die Nachweisbarkeit eines DE BROGLIEschen Wellenfeldes gebunden ist. Diese Annahme bedeutet, daß diesen Eigenschaften eine fundamentale wohldefinierbare Rolle bei der Naturbeschreibung zugeschrieben wird; sie sollen außerdem, wie in der klassischen Theorie, unmittelbar mit den Resultaten gewisser raum-zeitlichen Messungen zusammenhängen. Im Gegensatz zur klassischen Theorie soll es sich dabei aber gar nicht primär um Geschwindigkeitsmessungen handeln, sondern um Interferenzmessungen. Es wird sich herausstellen, wie trotzdem der klassische Zusammenhang zwischen Impuls und Energie einerseits und Geschwindigkeit andrerseits eine natürliche Deutung erhält, und zwar als ein Gesetz approximativer Natur, dessen begrenzte Gültigkeit sich wegen der Kleinheit des universellen Wirkungsquantums der makroskopischen Erfahrung zunächst entzieht (vgl. § 6).

§ 3. Die Superposition von de Broglie-Wellen.

Eine ebene fortschreitende monochromatische Welle läßt sich mathematisch durch eine Wellenfunktion ψ beschreiben (oder durch eine Anzahl solcher Funktionen; einstweilen begnügen wir uns aber nur mit einer Funktion). Diese Wellenfunktion hängt, wie erwähnt, von Raum- und Zeitkoordinaten folgendermaßen ab:

$$\psi = B \cos [2\pi(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu t) + b], \tag{11}$$

wo B die Amplitude, b eine Phasenkonstante, σ_x, σ_y, σ_z die Wellenzahlen und ν die Frequenz bedeuten. Definitionsmäßig gilt (11) für alle Werte von x, y, z, t zwischen $-\infty$ und $+\infty$. Einstweilen setzt die Funktion ψ uns nicht instand, irgendeinen Raum-Zeitpunkt vor einem anderen auszuzeichnen, jedenfalls wenn die Phasenkonstante b völlig unbestimmt ist; an allen Raum-Zeitpunkten ist die

Wellenbewegung ja gleich intensiv. Die Konstanten $B, b, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \nu$ können aber verschiedene Werte annehmen, und man erhält durch Addition von zwei oder mehreren ψ-Funktionen der Form (11) neue Wellenfunktionen. Ein solches Verfahren entspricht der Anwendung des Superpositionsprinzips auf DE-BROGLIE-Wellen; dieses Prinzip wird bei der Deutung der Interferenzversuche an Materiestrahlen wesentlich verwendet. Man muß also prinzipiell fordern, daß der Superposition von ebenen monochromatischen Wellen eine physikalische Bedeutung zukommt. Eben durch eine solche Superposition gelingt es nun, mathematisch Wellensysteme zu konstruieren, wo an verschiedenen Raum-Zeitpunkten die Wellenbewegung verschieden intensiv ist, und zwar liegt eine solche Konstruktion der Deutung der Interferenzversuche zugrunde.

Die klassische Theorie der Massenteilchen verlangt das Zurechtbestehen einer bestimmten Beziehung zwischen Impuls und Energie eines freien Massenpunktes; diese Beziehung enthält die Masse m. In der NEWTONschen Mechanik wird die Energie, genau so wie der Impuls, für einen ruhenden Massenpunkt gleich Null angenommen, und die erwähnte Beziehung lautet:

$$E_v = \frac{P^2}{2m} = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2), \tag{12}$$

wo das Subskript v andeuten soll, daß es sich um die Energiedefinition in der vorrelativistischen Mechanik handelt. In der relativistischen Mechanik lautet die Beziehung jedoch (vgl. S. 9):

$$\frac{E_r^2}{c^2} - (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) = m^2c^2, \tag{13}$$

wo c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, und drückt die Invarianz des Absolutwertes des Energie-Impulsvektors gegen eine LORENTZ-Transformation aus. Die Beziehung (13) geht für $P \ll mc$ in (12) über, wenn man

$$E_r = mc^2 + E_v \tag{14}$$

setzt, wo also mc^2 die Ruheenergie bedeutet, und den Term $\frac{E_v^2}{c^2}$ im linken Glied von (13) vernachlässigt. Sowohl relativistisch wie vorrelativistisch gilt, daß die Abhängigkeit der Energie vom Absolutwert des Impulses derart ist, daß die Geschwindigkeit v des Teilchens durch

$$v = \frac{dE}{dP} \tag{15}$$

gegeben ist; dieses erhellt unmittelbar daraus, daß man in beiden Fällen eine kleine Änderung der Energie eines Teilchens innerhalb eines Zeitelementes dt, als das innere Produkt von zurückgelegtem Weg und wirksamer Kraft definieren darf, d. h. $dE = (\vec{K}\,\vec{ds})$, während die Impulsänderung in der gleichen Zeit durch das Produkt von dt und Kraft gegeben ist, d. h. $d\vec{P} = \vec{K}dt$. Hieraus folgt $dE = (\vec{v}\,\vec{dP})$ und also auch $dE = vdP$; denn Geschwindigkeit und Impuls sind gleichgerichtet.

Wesentlich für den Aufbau der Quantentheorie ist nun, daß die Beziehung (13) bzw. (14) zu einer Beziehung zwischen Frequenz und Wellenzahlen der DE BROGLIE-Wellen führt, also zu einem „Dispersionsgesetz" für diese Wellen. Setzt man (5) in (12) und (13) ein, so bekommt man sofort:

$$\text{vorrelativistisch:} \quad \nu_v = \frac{h}{2m}(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2), \tag{16}$$

$$\text{relativistisch:} \quad \frac{\nu_r^2}{c^2} - (\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) = \frac{m^2 c^2}{h^2}. \tag{17}$$

$$\nu_r = \nu_v + \frac{mc^2}{h}. \tag{18}$$

Sowohl in der vorrelativistischen wie in der relativistischen Theorie enthält die Beziehung zwischen Frequenz und Wellenzahlen die Masse und das Wirkungsquantum nur in der Verbindung m/h.

Man kann nicht behaupten, daß durch die erwähnten Versuche über Interferenz von Materiewellen das Zurechtbestehen dieser Beziehungen nachgewiesen ist, denn bei diesen Versuchen handelt es sich nur um die Ausmessung eines räumlichen Interferenzfeldes, und es ist keine Rede davon, daß man die Frequenz ν oder die Phasengeschwindigkeit dieser Wellen gemessen hat und etwa hat feststellen können, daß die wirkliche Frequenz dieser Wellen die relativistische Größe ν_r, und nicht die vorrelativistische ν_v ist. Setzt man aber die relativistische Invarianz der Materiewellen voraus, so muß der Ausdruck $\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu t$ invariant gegenüber LORENTZ-Transformationen sein, und es folgt aus der Beziehung $\vec{P} = h\vec{\sigma}$ notwendig auch $E_r = h\nu_r$, woraus man schließt, die Größe ν_r müsse wohl als die Frequenz der Wellen angesehen werden. Im folgenden werden wir aber sehen, daß man — auch ohne sich explizite auf das Relativitätspostulat zu berufen — notwendig das Zurechtbestehen von (16) bzw. (17) fordern muß, damit die Quantentheorie eine sinnvolle Deutung der klassischen Verknüpfung zwischen Impuls-Energie und Geschwindigkeit erlaubt; die Phasengeschwindigkeit stellt sich dabei als eine physikalisch belanglose Größe heraus.

Das allgemein durch Superposition von Wellen vom Typus (11) erhaltene Wellenfeld läßt sich darstellen durch die Formel:

$$\psi = \int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\iiint B(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) \cos\{2\pi[\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)t] + b(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)\}\, d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z, \tag{19}$$

wo B und b willkürliche (evtl. uneigentliche) Funktionen von σ_x, σ_y, σ_z sind, während ν die durch (16) oder (17) definierte Funktion von σ_x, σ_y, σ_z darstellt. Begnügt man sich mit der vorrelativistischen Formel (16), so ist der Wert von ν eindeutig als Funktion von σ_x, σ_y, σ_z festgelegt. Legt man aber die relativistische Formel (17) zugrunde, so ist zwar ν immer reell für reelle Werte von σ_x, σ_y, σ_z, und es gilt $|\nu_r| > \frac{mc^2}{h}$; der Wert von ν_r ist jedoch nur bis auf das Vorzeichen bestimmt. Diese Unbestimmtheit entspricht der Unbestimmtheit des Vorzeichens der Energie

E_r in der relativistischen Formel (13). In der klassischen Theorie kann jedoch, in Anschluß an die vorrelativistische Mechanik, nur positiven Werten der Energie eines freien Teilchens ein Sinn beigelegt werden. Dementsprechend wollen wir vorläufig annehmen, daß die Theorie sich durchführen läßt unter der Annahme, ν_r sei immer positiv.

Aus der Theorie der FOURIER-Integrale folgt, daß man die Funktionen B und b immer so bestimmen kann, daß zu einem gegebenen Zeitpunkt, z. B. $t = 0$, die Funktion ψ mit einer willkürlich vorgegebenen Funktion der Raumkoordinaten zusammenfällt. Schreibt man (19) bequemlichkeitshalber in der Form:

$$\psi = \Re\mathfrak{e} \iiint A e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu t)}\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z, \tag{20}$$

wo $\Re\mathfrak{e}$ den Realteil bezeichnet und wo A eine Funktion bedeutet, die im allgemeinen komplexe Werte annimmt ($|A| = B$; $\arg A = b$), so gilt zur Zeit $t = 0$:

$$\psi_0 = \Re\mathfrak{e} \iiint A e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z. \tag{21}$$

Damit bei vorgegebenem ψ_0 diese Gleichung befriedigt wird, ist es [vgl. (28)] notwendig und hinreichend, daß A der Bedingung[1]):

$$\tfrac{1}{2}[A(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) + A^*(-\sigma_x, -\sigma_y, -\sigma_z)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \iiint \psi_0 e^{-2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}\, dx\, dy\, dz \tag{22}$$

genügt, d. h.

$$A = \iiint \psi_0 e^{-2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}\, dx\, dy\, dz + C, \tag{23}$$

wo C eine willkürliche Funktion von σ_x, σ_y, σ_z bezeichnet, welche der Bedingung

$$C(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) = -C^*(-\sigma_x, -\sigma_y, -\sigma_z)$$

genügt. Der Umstand, daß die Amplituden und Phasen durch Angabe von ψ_0 nicht eindeutig festgelegt sind, rührt davon her, daß wir das Wellenfeld durch eine einzige reelle Funktion zu beschreiben versuchten. Damit hängt zusammen, daß, wie wir später sehen werden, bei der quantitativen Durchführung der Theorie immer komplexe Wellenfunktionen herangezogen werden müssen.

Die Eigenschaft, daß man die Werte der durch Superposition erhaltenen Wellenfunktion zu einer gegebenen Zeit willkürlich vorschreiben kann, gibt uns einen Hinweis dafür, wie man das Bild der Materiewellen in Verbindung zu bringen hat mit der klassischen Vorstellung, nach welcher einem Materieteilchen eine Lokalisierung in Raum und Zeit beigelegt werden kann. Die physikalische Deutung des Wellenfeldes bei der Erklärung der Interferenzversuche besagte in qualitativer Formulierung: die Wahrscheinlichkeit an einem Raumpunkte (beim Versuche etwa realisiert durch ein feines Loch in einem festen Körper) Teilchen anzutreffen, ist groß oder klein, je nachdem die Wellenfunktion an diesem Punkte große oder kleine Werte annimmt. Einem Teilchen, das erfahrungsgemäß zu einer gewissen Zeit in der Nähe eines gewissen Raumpunktes lokalisiert ist, darf man deshalb ein Wellenfeld

[1]) Ein Stern (*) bedeutet hier und im folgenden immer, daß der komplex-konjugierte Wert zu nehmen ist.

zuordnen, derart, daß die Wellenfunktion (19) zu jener Zeit nur in der Nähe dieses Raumpunktes merklich von Null verschieden ist. Man drückt dieses Verfahren gewöhnlich so aus: ein lokalisiertes Teilchen kann durch ein *Wellenpaket* illustriert werden. Je genauer die Lokalisation ist, welche man zum Ausdruck bringen will, je kleiner hat man das Paket zu wählen. Die Form des Pakets, d. h. die Form der Wellenfunktion ψ zur betrachteten Zeit $t = 0$, kann noch in verschiedenster Weise gewählt werden, und die Funktionen $A\ (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ in (20) können daher noch sehr verschieden ausfallen. Man kann sich nun die Aufgabe stellen, ein Paket speziell so aus ebenen monochromatischen Wellen aufzubauen, daß in erster Linie nur solche Wellenzahlen und Frequenzen in Betracht kommen, welche sich nur wenig voneinander unterscheiden, mit anderen Worten, daß der Absolutwert von $A\ (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ nur in der Umgebung eines bestimmten Wertetripels $\sigma_x^0, \sigma_y^0, \sigma_z^0$, einem Wellenvektor $\vec{\sigma_0}$ entsprechend, praktisch von Null verschieden ist. Ein solches Paket ist offenbar dazu geeignet, die Anwesenheit eines Massenpunktes zu illustrieren, dem im betrachteten Zeitpunkt sowohl eine ungefähre räumliche Lokalisierung, wie ein mit gewisser Unschärfe definierter Impuls (mit Komponenten $h\sigma_x^0, h\sigma_y^0, h\sigma_z^0$) zugeschrieben werden kann; d. h., das Paket illustriert eine physikalische Situation, die sich unter Berücksichtigung des Quantenpostulats für freie Teilchen mit gewisser Annäherung der kinematischen und dynamischen Spezifikation eines Massenpunkts nach dem Bilde der klassischen Physik anschließt. Wenn in der Quantentheorie von einem Wellenpaket die Rede ist, wird damit fast immer ein *spezielles Paket* vom eben beschriebenen Bau gemeint.

§ 4. Eigenschaften der speziellen Wellenpakete.

Wir wollen jetzt die mathematischen Eigenschaften eines solchen *speziellen Wellenpakets* näher untersuchen. Zuerst fragen wir danach, wie das Paket sich im Laufe der Zeit verhält. Wir wollen uns zunächst mit einer halbqualitativen Überlegung begnügen, die sich sofort an die Behandlung von Wellenphänomenen in der klassischen Physik anschließt. Das kinematische Bild unseres Pakets ist eine *Wellengruppe*; es besteht ja aus einer Anzahl von fortschreitenden aufeinanderfolgenden ebenen „Wellenbergen" und „Wellentälern", deren Amplituden in jedem Augenblick nur innerhalb eines endlichen Raumgebiets merklich von Null verschieden sind. Die Gruppe als Ganzes schreitet fort in der Richtung, welche senkrecht zu den Ebenen gleicher Phase steht, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche als die *Gruppengeschwindigkeit* bezeichnet wird, und die im allgemeinen verschieden ist von der *Phasengeschwindigkeit*, mit der die einzelnen Berge und Täler fortschreiten. Der Wert der Gruppengeschwindigkeit ist bestimmt durch das Dispersionsgesetz der Wellen, welches angibt, wie die Frequenz ν vom Absolutwert σ des Wellenvektors abhängt, und ist gegeben durch den Ausdruck:

$$v = \frac{d\nu}{d\sigma}. \tag{24}$$

Dieser Differentialquotient hängt von σ ab; für σ soll irgendein Wert gewählt werden, der die Wellenzahlen der konstituierenden Wellen charakterisiert. Weil diese Wellenzahlen sich über einen Bereich in der Umgebung von $\vec{\sigma}^0$ erstrecken, ist v also definiert bis auf einen Betrag von der Größenordnung $\frac{d^2 v}{d\sigma^2} \Delta\sigma$, wo $\Delta\sigma$ die Größenordnung dieses Bereichs angibt.

Die Formel (24) leitet man einfach ab, indem man bemerkt, daß die Wellengruppe sich an derjenigen Stelle im Raume befindet, wo die ebenen monochromatischen Wellen, welche die Gruppe aufbauen, gleiche Phase besitzen; an anderen Stellen im Raume vernichten sie ja einander durch Interferenz. Damit ein Punkt sich im Laufe der Zeit immer an der Stelle der Wellengruppe befindet, soll er sich deshalb mit solcher Geschwindigkeit bewegen, daß zwei willkürlich herausgegriffene monochromatische Wellenkomponenten der Gruppe in jenem Punkte fortwährend dieselbe Phasendifferenz aufweisen. Wenn die Geschwindigkeitskomponenten des Punktes v_x, v_y und v_z sind, ändert sich die Phase einer ebenen Welle (11) in jenem Punkte pro Zeiteinheit um

$$2\pi(\sigma_x v_x + \sigma_y v_y + \sigma_z v_z - \nu).$$

Diese Änderung wird für zwei ebene Wellen mit benachbarten σ_x-, σ_y-, σ_z- und ν-Werten die gleiche sein, wenn

$$v_x d\sigma_x + v_y d\sigma_y + v_z d\sigma_z - d\nu = 0 \tag{25}$$

gilt. Da ν nur vom Absolutwert σ des Wellenvektors abhängen soll, folgt hieraus erstens, daß $\vec{v}$ senkrecht stehen soll zu allen Vektoren $\vec{d\sigma}$, die senkrecht zu $\vec{\sigma}$ stehen, d. h. $\vec{v}$ hat dieselbe Richtung wie $\vec{\sigma}$. Sodann liefert (25) uns die Beziehung

$$v d\sigma - d\nu = 0;$$

diese ist aber gleichbedeutend mit (24).

Indem wir Zähler und Nenner in (24) mit h multiplizieren, können wir (24), unter Berufung auf die Formeln (5), auch in der Form $v = \frac{dE}{dP}$ schreiben. Vergleich mit (15) lehrt uns also, daß *die Gruppengeschwindigkeit der Materiewellen gleich ist der Geschwindigkeit des Massenpunktes nach der klassischen Theorie.* Dies ist ein erstes Beispiel dafür, daß die Quantentheorie den Forderungen des *Korrespondenzprinzips* genügt. Dieses, ursprünglich im Jahre 1918 von Bohr in die Theorie der Spektren eingeführte Prinzip, besagt, daß die Quantentheorie in dem weitest möglichen Umfang, welcher die Aufrechterhaltung der typisch unklassischen Grundgesetze dieser Theorie verträgt, notwendigerweise alle Züge der klassischen Theorie in sich enthalten soll. Im vorliegenden Falle, wo entsprechend dem Grundpostulat (5) der scharfe klassische Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit einerseits und Impuls-Energie andrerseits ausgeschlossen war, sehen wir jetzt in dem soeben ausgesprochenen Satz, wie es kommt, daß diesem Zusammenhange, der im Aufbau der klassischen Mechanik und bei der klassischen Definition von Energie und Impuls eine so fundamentale Rolle spielt, die Bedeutung eines Naturgesetzes approximativer, oder sozusagen asymptotischer Natur beigelegt werden kann.

Bevor wir näher auf die Eigenschaften der Wellenpakete und ihre physikalische Deutung eingehen, wollen wir zunächst die mathematische Seite des Problems genauer präzisieren und vervollständigen. Zunächst knüpfen wir an die Bemerkung auf S. 17 an, nach welcher, solange man mit *einer* reellen Wellenfunktion operiert, das Wellenfeld durch Angabe der Werte von ψ zu einer gegebenen Zeit nicht eindeutig bestimmt ist; die Frage nach dem Wellenfelde zu einer späteren Zeit hat also keinen genauen Sinn, solange noch nicht zur Zeit $t = 0$ eine zweite Funktion des Raumes, die mit ψ zusammenhängt, vorgegeben ist. Als solche könnte man z. B. im Anschluß an die Diskussion von Anfangsbedingungen bei klassischen Schwingungsproblemen die Funktion $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ wählen. Mathematisch einfacher ist es aber, wenn man neben der durch (19) dargestellten Wellenfunktion eine zweite Wellenfunktion in Betracht zieht:

$$\psi' = \iiint B \sin\left[2\pi(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu t) + b\right] d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z, \tag{26}$$

welche sich von (19) nur dadurch unterscheidet, daß der Cosinus durch einen Sinus ersetzt ist, oder — anders gesagt — daß die Phasenkonstante b, deren Absolutwert ja physikalisch unwesentlich ist, um $\frac{\pi}{2}$ vermindert ist. Die zwei Wellenfunktionen (19) und (26) faßt man bequem zusammen zu einer einzigen komplexen Wellenfunktion, von der (19) der Realteil und der mit i multiplizierte Ausdruck (26) der Imaginärteil ist. Diese komplexe Wellenfunktion wollen wir im folgenden wieder mit ψ bezeichnen; mathematisch wird sie dargestellt durch:

$$\psi = \iiint A e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu t)} d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z, \tag{27}$$

wo A unsere frühere komplexe Amplitudenfunktion bedeutet. Man hätte im Exponenten natürlich auch $-2\pi i$ anstatt $2\pi i$ (vgl. S. 17) schreiben können. Unsere Festsetzung entspricht aber dem allgemeinen Gebrauch. Durch Angabe der komplexen Funktion ψ_0, welche die Werte von ψ zur Zeit $t = 0$ angibt, ist jetzt A eindeutig festgelegt; es gilt[1]):

$$A = \iiint \psi_0 e^{-2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)} dx\, dy\, dz. \tag{28}$$

Die Konvergenz der Integrale (27) und (28) wird stets vorausgesetzt.

An der Hand von (27) und (28) lassen sich die Eigenschaften der speziellen Wellenpakete oder Wellengruppen genau studieren. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß einerseits $|\psi_0|$ nur in einem gegebenen Raumbereich in der Umgebung eines gewissen Punktes x_0, y_0, z_0, andrerseits $|A|$ nur in einem gewissen Bereich in einem σ_x- σ_y- σ_z-Raum in der Nähe des Punktes σ_x^0, σ_y^0, σ_z^0 praktisch von Null verschieden ist. Dies wird offenbar erreicht, indem man ψ_0 durch den Ansatz:

$$\psi_0 = C(x, y, z)\, e^{2\pi i(\sigma_x^0 x + \sigma_y^0 y + \sigma_z^0 z)} \tag{29}$$

---

[1]) Dieser Satz wird in der Theorie der FOURIER-Integrale bewiesen. Aus dieser Theorie folgt auch die wichtige Identität:

$$\iiint |\psi|^2 dx\, dy\, dz = \iiint |A|^2 d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z$$

darstellt, wo C eine „glatte" Funktion des Raumes ist, deren Absolutwert praktisch nur in der Umgebung U von x_0, y_0, z_0 von Null verschieden ist, während der Wert ihres Argumentes in diesem Gebiete nur kleine Unterschiede aufweist.

Der Ausdruck (28) für A wird sodann:

$$A = \iiint C\, e^{-2\pi i\,[(\sigma_x-\sigma_x^0)x+(\sigma_y-\sigma_y^0)y+(\sigma_z-\sigma_z^0)z]}\, dx\, dy\, dz. \tag{30}$$

Wenn $\sigma_x - \sigma_x^0$ so große Werte annimmt, daß $(\sigma_x - \sigma_x^0)x$ innerhalb U um einige Einheiten variieren kann, wird A offenbar praktisch Null sein verglichen mit dem A-Wert, welcher $\sigma_x = \sigma_x^0$, $\sigma_y = \sigma_y^0$, $\sigma_z = \sigma_z^0$ entspricht. Bezeichnen wir einerseits die Größenordnung des Gebietes U in der Richtung der x-Koordinate mit Δx, andrerseits die Größenordnung des σ_x-Bereiches, innerhalb dessen A praktisch von Null verschieden ist, mit $\Delta\sigma_x$, so gilt also größenordnungsmäßig die Beziehung:

$$\Delta x \cdot \Delta\sigma_x \sim 1. \tag{31a}$$

Analog dürfen wir für die anderen Koordinatenrichtungen schreiben:

$$\Delta y \cdot \Delta\sigma_y \sim 1, \tag{31b}$$

$$\Delta z \cdot \Delta\sigma_z \sim 1. \tag{31c}$$

Die Beziehungen (31) gelten für Pakete, wo man bei gegebener Ausdehnung im Raume die Ausdehnung der konstituierenden Wellen im σ_x-, σ_y-, σ_z-Gebiete möglichst einzuschränken versucht hat. Bei willkürlicher Wahl der Pakete werden im allgemeinen die Produkte $\Delta\sigma_x \cdot \Delta x$ usw. groß sein verglichen mit Eins; und allgemeiner kann man also schreiben:

$$\Delta x \cdot \Delta\sigma_x \gtrsim 1. \tag{32}$$

Fast ohne mathematische Rechnung kann man die Richtigkeit dieser Beziehung auch in folgender Weise elementar einsehen. Die Superposition von zwei (unendlich langen) eindimensionalen gleichstarken Sinuswellen mit Wellenzahlen, die sich relativ nur wenig (sagen wir: um $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$) voneinander unterscheiden, gibt das wohlbekannte Bild von Schwebungen. Auf der Strecke Δx zwischen zwei benachbarten Schwebungsminima enthält die kurzwellige Komponente offenbar eine Welle mehr, wie die langwellige, d. h.

$$\sigma_1 \Delta x - \sigma_2 \Delta x = \Delta\sigma \cdot \Delta x = 1.$$

Superponiert man noch eine dritte Sinuswelle, deren Wellenzahl von der der zwei ersten wiederum von der Ordnung $\Delta\sigma$ abweicht, die aber in der Mitte M zwischen den zwei betrachteten Minima dieselbe Phase besitzt wie die zwei anderen, so wird der resultierende Wellenzug noch immer in einem Gebiet auf beiden Seiten von M, dessen Größenordnung Δx beträgt, merkliche Amplituden besitzen; Amplituden von derselben Größenordnung wird man sonst nur an Stellen finden, deren Abstand von M im allgemeinen viel größer ist wie Δx. Die Superposition von sehr vielen Sinuswellen, deren Wellenzahlen σ alle im selben Größenordnungsgebiet $\Delta\sigma$ liegen und deren Amplituden von derselben Größenordnung sind, deren Phasen in einem gegebenen Punkte M aber genau oder sehr nahe gleich sind, wird schließlich einen Wellenzug ergeben, dessen Amplitude praktisch nur in einem Bereich um M herum von der Größenordnung $\Delta x = \frac{1}{\Delta\sigma}$ merklich größer ist wie an irgendeiner anderen Stelle; an anderen Stellen sind die Phasen der Komponenten ja praktisch immer gleichmäßig von 0 bis 2π verteilt, und vernichten die Wellen einander durch Interferenz.

Unter geeigneter mathematischer Präzisierung dessen, was genau unter Δx, $\Delta \sigma_x$ usw. zu verstehen sein soll, kann man den Mindestwert, welchen das Produkt $\Delta x \cdot \Delta \sigma_x$ annehmen kann, genau angeben. Am bequemsten führt man die folgenden Definitionen ein. Erstens denke man sich ψ_0 mit einem solchen konstanten Faktor multipliziert, daß die Beziehung[1]):

$$\int |\psi_0|^2 \, dx \, dy \, dz = 1 \tag{33}$$

gilt. Weiter setze man:

$$x_0 = \bar{x} = \int x \, |\psi_0|^2 \, dx \, dy \, dz, \tag{34}$$

$$(\Delta x)^2 = \overline{(x - x_0)^2} = \int (x - \bar{x})^2 \, |\psi_0|^2 \, dx \, dy \, dz. \tag{35}$$

Durch x_0 ist ein Maß für den Ort, durch Δx ein Maß für die Ausdehnung des Wellenpakets gegeben.

Aus (33) und (28) folgt:

$$\int |A|^2 \, d\sigma_x \, d\sigma_y \, d\sigma_z = 1 \, . \tag{36}$$

Wir setzen sodann:

$$\sigma_x^0 = \bar{\sigma}_x = \int \sigma_x |A|^2 \, d\sigma_x \, d\sigma_y \, d\sigma_z \, , \tag{37}$$

$$(\Delta \sigma_x)^2 = \overline{(\sigma_x - \sigma_x^0)^2} = \int (\sigma_x - \bar{\sigma}_x)^2 \, |A|^2 \, d\sigma_x \, d\sigma_y \, d\sigma_z \, . \tag{38}$$

Durch σ_x^0 ist ein Maß für die mittlere Wellenzahl, durch $\Delta \sigma_x$ ein Maß für die Ausdehnung im σ_x-, σ_y-, σ_z-Gebiet des Wellenpakets gegeben. Analoge Formeln sind für die anderen Koordinaten zu schreiben. Man kann nun leicht beweisen, daß, wenn A und ψ_0 mittels (28) miteinander verknüpft sind, der Mindestwert, welchen $\Delta x \cdot \Delta \sigma_x$ usw. annehmen können, gegeben ist durch[2]):

$$(\Delta x \cdot \Delta \sigma_x)_{\min} = \frac{1}{4\pi}. \tag{39}$$

Dieses Minimum wird erreicht, wenn ψ_0 und A durch folgende Ausdrücke dargestellt sind:

$$\psi_0 = \sqrt[4]{8 \, \tau_1 \tau_2 \tau_3} \, e^{-\pi \tau_1 (x - x_0)^2 - \pi \tau_2 (y - y_0)^2 - \pi \tau_3 (z - z_0)^2} \, e^{2\pi i (\sigma_x^0 x + \sigma_y^0 y + \sigma_z^0 z)}, \tag{40}$$

$$A = \sqrt[4]{\frac{8}{\tau_1 \tau_2 \tau_3}} \, e^{-\frac{\pi}{\tau_1}(\sigma_x - \sigma_x^0)^2 - \frac{\pi}{\tau_2}(\sigma_y - \sigma_y^0)^2 - \frac{\pi}{\tau_3}(\sigma_z - \sigma_z^0)^2} \, e^{2\pi i [x_0 (\sigma_x - \sigma_x^0) + y_0 (\sigma_y - \sigma_y^0) + z_0 (\sigma_z - \sigma_z^0)]}.$$

Die τ sind willkürliche positive Konstanten. Damit (39) für willkürliche Koordinatenrichtungen erfüllt sei, sollen außerdem τ_1, τ_2, τ_3 einander gleich sein. Die „günstigsten" Wellenpakete können also für jeden Ort und jede mittlere Wellenzahl konstruiert werden, und entsprechen einer GAUSSschen Verteilung, sowohl von $|\psi_0|^2$ wie von $|A|^2$.

---

[1]) Einfachheitshalber ersetzen wir hier und im folgenden $\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\int\!\!\int$ durch $\int$.

[2]) W. HEISENBERG gibt auf S. 12ff. seines Buches: Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie (Hirzel, 1930), einen einfachen Beweis dieser Behauptungen.

§ 5. Die Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelationen.

Nach dem Quantenpostulat für freie Teilchen können wir, wie auf S. 18 schon bemerkt, ein Wellenpaket nicht mehr verknüpfen mit der Anwesenheit eines Massenpunkts, der einen scharf definierten Impuls und eine scharf definierte Energie besitzt. In dem Paket sind alle möglichen Wellenvektoren $\vec{\sigma}$ und deshalb auch alle möglichen Impulswerte $h\vec{\sigma}$ vertreten; in speziellen Paketen oder Wellengruppen aber vorwiegend solche, welche in der Nähe von $\vec{P}^0 = h\vec{\sigma}^0$ liegen, und zwar so, daß die Unterschiede $\Delta\vec{P}$ zwischen $\vec{P}$ und den überwiegend vertretenen Impulswerten $\vec{P}^0$ von der Größenordnung $h\Delta\vec{\sigma}$ sind. Multiplikation von (39) mit h gibt uns also folgende Beziehung zwischen der Unschärfe, mit welcher der Ort und derjenigen, mit welcher zur gleichen Zeit der Impuls eines Massenpunkts definiert ist:

$$\begin{aligned} \Delta P_x \cdot \Delta x &\geqq \frac{h}{4\pi}, \\ \Delta P_y \cdot \Delta y &\geqq \frac{h}{4\pi}, \\ \Delta P_z \cdot \Delta z &\geqq \frac{h}{4\pi}. \end{aligned} \tag{41}$$

Diese Formeln bringen Heisenbergs *Unbestimmtheitsrelationen* (vgl. S. 4) zum Ausdruck. Sie präzisieren, inwiefern einem Massenpunkt gleichzeitig Werte für seine Ortskoordinaten und Werte für seine Impulskomponenten zugeschrieben werden können; nach der klassischen Physik wären diese Werte prinzipiell genau bestimmbar, nach der Quantentheorie wären sie aber im allgemeinen nur mit einer gewissen Unschärfe definierbar, und zwar so, daß ein reziprokes Verhältnis zwischen der Unschärfe des Ortes und derjenigen des Impulses anzunehmen ist. Nach den Heisenbergschen Relationen könnte das Produkt von der Unschärfe in der x-Koordinate und derjenigen in der x-Komponente des Impulses größenordnungsmäßig nicht kleiner sein als das universelle Wirkungsquantum.

Damit diesen Betrachtungen ein physikalischer Inhalt beigelegt werden kann, hat man zu fordern, daß es bei der Deutung irgendwelcher Beobachtung an freien Teilchen prinzipiell unmöglich sein muß, einem Teilchen zu irgendeinem Zeitpunkt einen Ort und Impuls beizulegen, welche schärfer bestimmt wären, als es den Heisenbergschen Relationen entspricht. Denken wir z. B. an den Versuch, wo man das Interferenzbild ausmißt, das durch Reflektion von Elektronenstrahlen an einem Gitter entsteht, so muß man verlangen, daß sowohl die Bahn eines von der Glühkathode ausgeschleuderten Elektrons, wie auch der Zeitpunkt, in dem das Elektron die Glühkathode verläßt, genügend unbestimmt sind, damit man das Bild eines seitlich und in der Fortpflanzungsrichtung ausgedehnten Wellenfeldes, sowie es zum Zustandekommen des Interferenzbildes herangezogen wird, beibehalten darf. Man sieht sofort, daß bei der gewöhnlichen Versuchsanordnung nichts der Annahme einer solchen Unbestimmtheit im Wege

steht. Hätte man in kurzem Abstand von der Kathode einen äußerst feinen Spalt angebracht, so könnte man zwar annehmen, daß die Bahn, in der das Elektron die Kathode verläßt, äußerst genau bestimmt sei; die Bahn, in der das Elektron von dem Spalte zum Gitter weiterläuft, darf man sodann aber wieder als unbestimmt annehmen, einer Beugung der Materiewellen an der Spaltöffnung entsprechend. Hätte man es aber durch eine geeignete Vorrichtung so einrichten können, daß der Spalt nur während einer kleinen Zeit geöffnet ist, und zwar so, daß eine nur aus wenigen Wellen bestehende Wellengruppe während dieser Zeit den Spalt passiert, so verlangt die Theorie tatsächlich, daß das Interferenzbild sich nicht ausbilden würde. Analog muß man annehmen, daß ein Elektron, das durch ein feines Loch in einen Spitzenzähler eintritt, um dort registriert zu werden, tatsächlich mit einer Unbestimmtheit seiner Impulskomponenten parallel der Ebene des Loches behaftet ist, sobald es in den Zähler geraten ist, und zwar wird diese Unbestimmtheit mit den Dimensionen des Loches verknüpft sein in der Weise, die von den Unsicherheitsrelationen verlangt wird. Die Richtung, in der das Elektron auf das Loch eintrifft, kann dabei zwar sehr sehr scharf bestimmt sein; diese Schärfe geht aber beim Eindringen in das Loch verloren, wiederum einer Beugung der Materiewellen am Loch entsprechend. Ist man außerdem imstande, den Zeitpunkt, zu welchem das Elektron eingefangen wird, sehr genau festzulegen, so wäre auch der Absolutwert des Impulses des eingefangenen Elektrons um so schlechter definiert, je genauer die Bestimmung des Zeitpunktes, unabhängig davon, ob man diesen Absolutwert vor der Einfangung als sehr gut definiert ansehen konnte.

Wir fahren jetzt fort mit der Diskussion der mathematischen Eigenschaften der Wellenpakete. Wir hatten gesehen, wie bei Einführung einer komplexen Wellenfunktion der weitere Verlauf eines Pakets vollkommen definiert ist, wenn zur Zeit $t = 0$ die komplexe Wellenfunktion ψ_0 bekannt ist. Haben wir es mit einem speziellen Paket zu tun, so ergibt sich erstens, daß dieses Paket als ganzes sich mit der Gruppengeschwindigkeit $v = \frac{dv}{d\sigma}$ fortpflanzt. An der Hand der Formeln (27) und (29) können wir dieses Resultat etwas strenger ableiten, als es auf S. 19 geschah. Wir wollen die Gestalt der Funktion ψ in (27) zu einer Zeit t vergleichen mit ihrer Gestalt zur Zeit $t = 0$, unter der Voraussetzung, daß die praktisch vorkommenden Werte von σ_x, σ_y, σ_z in der Nähe des Wertetripels σ_x^0, σ_y^0, σ_z^0 liegen.

Wir schreiben:

$$\sigma_x = \sigma_x^0 + \Delta\sigma_x,\ \sigma_y = \sigma_y^0 + \Delta\sigma_y,\ \sigma_z = \sigma_z^0 + \Delta\sigma_z,\ \sigma = \sigma^0 + \Delta\sigma.$$

Sind $\Delta\sigma_x$ usw. genügend klein verglichen mit σ_x^0, so kann man schreiben:

$$\Delta\sigma = \alpha\,\Delta\sigma_x + \beta\,\Delta\sigma_y + \gamma\,\Delta\sigma_z,$$

wo α, β, γ, die Richtungscosinus des Wellenvektors $\vec{\sigma}$ darstellen.

Mit Hilfe des Dispersionsgesetzes $\nu = \nu(\sigma)$ entwickeln wir in der Umgebung von σ^0:

$$\nu = \nu^0 + \left(\frac{d\nu}{d\sigma}\right)_0 \Delta\sigma = \nu^0 + v\,\Delta\sigma.$$

Wir können sodann (27) annäherungsweise in folgender Form schreiben:

$$\psi = e^{2\pi i(\sigma_x^0 x + \sigma_y^0 y + \sigma_z^0 z - \nu^0 t)} \int A(\sigma_x^0 + \Delta\sigma_x, \ldots) e^{2\pi i[\Delta\sigma_x(x - \alpha v t) + \cdots + \cdots]} d\Delta\sigma_x\, d\Delta\sigma_y\, d\Delta\sigma_z$$
$$= e^{2\pi i(\sigma_x^0 x + \sigma_y^0 y + \sigma_z^0 z - \nu^0 t)}\; C(x - \alpha v t,\, y - \beta v t,\, z - \gamma v t). \qquad (42)$$

Diese Formel wird für genügend kleine t Gültigkeit besitzen. Die Funktion C von den Argumenten $x - \alpha vt$, $y - \beta vt$, $z - \gamma vt$ muß offenbar identisch sein mit der Funktion C, die in (29) auftritt. Man sieht dies sofort, indem man $t = 0$ setzt. Formel (42) besagt, daß das Wellenpaket, dessen Ort ja gegeben ist durch die x-, y-, z-Werte, für die $|\psi|$, d. h. $|C|$ merklich von Null verschieden ist, sich mit einer Geschwindigkeit $v = \frac{dv}{d\sigma}$ in der Richtung des Wellenvektors fortpflanzt. Der e-Faktor bedeutet, daß die Ebenen gleicher Phase mit der Phasengeschwindigkeit $\frac{\nu^0}{\sigma^0}$ über das Paket hinwegstreichen.

Man kann einem Wellenpaket auch eine gewisse Ausdehnung in bezug auf die Zeitkoordinate beilegen, und zwar in dem Sinne, daß in einem Raumpunkte, über den ein Paket hinwegstreicht, die Wellenfunktion während eines endlichen Zeitabschnitts Δt Werte besitzt, die merklich von Null verschieden sind. Wegen des Dispersionsgesetzes ist diese Ausdehnung nicht unabhängig von der räumlichen Ausdehnung, sondern es besteht, wie man sofort sieht, der Zusammenhang

$$\frac{dv}{d\sigma}\,\Delta t = v\Delta t = \Delta l, \qquad (43)$$

wo Δl die Ausdehnung des Pakets in seiner Fortpflanzungsrichtung bedeutet. Wir haben dabei abgesehen von Fällen, wo v so klein wäre, daß die Annäherungsformel (42) innerhalb des durch (43) gegebenen Zeitintervalls Δt nicht mehr anwendbar wäre. Führen wir noch die Bezeichnung $\Delta\nu$ ein für die Variation im ν-Bereich, welche infolge des Dispersionsgesetzes mit einer Variation der Wellenzahl σ innerhalb eines Bereiches $\Delta\sigma$ verknüpft ist, und welche also als die Schärfe angesehen werden darf, womit die Frequenz des Wellenpakets definiert ist, so gilt offenbar:

$$\Delta\nu \sim \frac{dv}{d\sigma}\,\Delta\sigma. \qquad (44)$$

Vergleich von (43) und (44) ergibt:

$$\Delta\nu\Delta t \sim \Delta\sigma\Delta l \gtrsim 1. \qquad (45)$$

Diese Formel hätten wir auch unmittelbar durch Betrachtung von ψ als Funktion von t ableiten können, ohne explizite Heranziehung des Dispersionsgesetzes.

Multiplizieren wir beide Seiten von (45) mit h, und führen wir — dem Fundamentalgesetz $E = h\nu$ entsprechend — die Unschärfe ΔE ein, womit die Definition der Energie eines lokalisierten Massenpunkts möglich ist, so erhalten wir:

$$\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim h. \qquad (46)$$

Diese Relation gesellt sich als vierte zu den drei durch (41) gegebenen Unbestimmtheitsrelationen. Sie ist insofern nicht unabhängig von den drei ersten, als der Zusammenhang zwischen Energie und Impuls eines freien Teilchens eine Relation zwischen der Unschärfe der Energie und der Unschärfe der Impulskomponenten zur Folge hat. Der physikalische Inhalt von (46) ist der, daß es nicht möglich sein darf, bei der Deutung irgendwelches Versuches an freien Teilchen den Schluß zu ziehen, daß ein Teilchen innerhalb eines Zeitintervalls $t, t + \Delta t$ eine Fläche passierte (oder anders: daß ein Teilchen sich *nur* innerhalb eines Zeitintervalls Δt in einem vorgegebenen Raumbereich befand) und dabei eine Energie besaß, welche zwischen E und $E + \Delta E$ liegt, außer, wenn das Produkt von Δt und ΔE mindestens von der Größenordnung h ist. Als Beispiel dürfen wir auf den auf S. 24 besprochenen Fall hinweisen, wo wir uns vorstellten, daß ein Elektron eine nur während sehr kurzer Zeit Δt geöffnete Blende passiert. Wir bemerkten damals, daß die Unschärfe, womit der Absolutwert des Impulses bestimmt ist, desto größer sein wird, je kürzer die Blende geöffnet war. Damit wird aber auch die Unschärfe ΔE der Energiedefinition um so größer, und man sieht leicht ein, daß die Ungleichung (46) zu Recht besteht. Allerdings muß bemerkt werden, daß es wohl kaum möglich sein wird, einen solchen gedankenmäßig so einfachen Versuch zu realisieren.

Auf die allgemeine physikalische Bedeutung der Unbestimmtheitsrelationen für kompliziertere Systeme werden wir später zurückkommen (vgl. § 16, 28).

§ 6. Die approximative Gültigkeit des klassischen Trägheitsgesetzes.

Unsere Überlegungen auf S. 25 zeigten, daß eine Wellengruppe sich als ganzes mit der Gruppengeschwindigkeit $v = \frac{dv}{d\sigma}$ fortpflanzt. Die Rechnung besaß aber nur annähernde Gültigkeit. Daß dem so ist, erhellt schon aus der Tatsache, daß der Wert von σ, welcher in dem Ausdruck $\frac{dv}{d\sigma}$ einzusetzen wäre, mit einer gewissen Unschärfe behaftet ist, da die Wellenzahlen der monochromatischen Wellen, welche das Paket aufbauen, innerhalb eines endlichen Bereiches variieren. In der Tat wird die Wellengruppe gleichzeitig damit, daß sie sich fortpflanzt, ihre Gestalt und räumliche Ausdehnung allmählich ändern. Die Art und Weise, in der diese Änderung vor sich geht, wird von der Wahl von ψ beim Zeitpunkt $t = 0$ abhängen. Wenn man lange genug wartet, wird das Paket sicherlich mehr und mehr über den ganzen Raum zerfließen, weil die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen konstituierenden Wellen, welche die räumliche Begrenztheit des ursprünglichen Pakets bedingten, als Folge der Dispersion schließlich ganz verloren gehen. Wählt man als Anfangszustand ein Paket der „günstigsten" Form (40), so wird dieses schon von Anfang an zerfließen. In diesem Falle lassen sich die zur Berechnung von ψ zu einer willkürlichen Zeit notwendigen Integrale genau ausführen, wenn man das vorrelativistische Dispersionsgesetz zugrunde legt und

wir können explizite Formeln angeben, welche in jedem Augenblick die Gestalt des Pakets genau beschreiben.

Wir beschränken uns auf den eindimensionalen Fall. Wird ψ zur Zeit $t = 0$ dargestellt durch

$$\psi_0 = \sqrt[4]{2\tau}\, e^{-\pi\tau x^2 + 2\pi i \sigma_0 x},$$

so heißt die Amplitudenfunktion A [vgl. (40)]:

$$A = \sqrt[4]{\frac{2}{\tau}}\, e^{-\frac{\pi}{\tau}(\sigma-\sigma_0)^2}.$$

Zur Zeit t heißt die Wellenfunktion $\left(\nu = \frac{h}{2m}\sigma^2\right)$:

$$\psi(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A\, e^{2\pi i(\sigma x - \nu t)}\, d\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} A\, e^{2\pi i\left(\sigma x - \frac{h}{2m}\sigma^2 t\right)}\, d\sigma$$

$$= \sqrt[4]{2\tau}\left(1 + i\frac{h\tau}{m}t\right)^{-1/2} e^{\frac{-\pi\tau x^2 + 2\pi i(\sigma_0 x - \nu_0 t)}{1 + i\frac{h\tau}{m}t}},$$

$$|\psi(t)|^2 = \sqrt{\frac{2\tau}{1 + \frac{h^2\tau^2}{m^2}t^2}}\, e^{\frac{-2\pi\tau(x - v_0 t)^2}{1 + \frac{h^2\tau^2}{m^2}t^2}}. \qquad \left(v_0 = \frac{h\sigma_0}{m}\right).$$

Der „Schwerpunkt" des Pakets pflanzt sich also mit der Geschwindigkeit v_0 fort; seine „Breite" nimmt gemäß $\sqrt{1 + \frac{h^2\tau^2}{m^2}t^2}$ mit der Zeit zu.

Diese Überlegungen zeigen an, in welchem Umfang man in der Quantentheorie dem Begriff der Bewegung eines freien Massenpunktes eine Bedeutung wird beilegen können. In der klassischen Physik durfte man sich vorstellen, daß im Prinzip der Ort eines Massenpunktes zu verschiedenen Zeiten beliebig genau gemessen werden konnte, daß also die „Bahn" des Massenpunktes definierbar war. Im Falle eines freien Teilchens sollte die Bahn, infolge des Trägheitsprinzips einer in Hinsicht auf Richtung und Größe zeitlich konstanten Geschwindigkeit entsprechen; durch genaue Ortsmessung eines freien Teilchens zu zwei verschiedenen Zeitpunkten wäre diese Geschwindigkeit genau bestimmbar, und der Ort des Teilchens zu einer späteren Zeit könnte so vorhergesagt werden, mit einer Genauigkeit, die keinen prinzipiellen Schranken unterworfen wäre. Mit dem Umstand, daß das Trägheitsgesetz schon ein wesentlich dynamisches Moment enthält (wenn auch bei seiner Formulierung die Größe der Massenkonstante keine Rolle spielt), hängt zusammen, daß in der Quantentheorie die Verhältnisse anders liegen. In der Tat muß man fordern, daß die Eigenschaften der Wellenpakete die natürlichen Schranken illustrieren, welche der Anwendung des klassischen Trägheitsgesetzes gesetzt sind; vor allem bedeutet die Zerfließung, daß es bei irgendwelchem Versuche unmöglich sein wird, aus Anfangsmessungen den Ort eines Massenpunktes zu einer späteren Zeit genau vorherzusagen, und zwar wird die Genauigkeit der Vorhersage um so kleiner sein, je länger die Zeitspanne ist, auf die sie sich bezieht.

Die prinzipielle Möglichkeit, den Ort eines freien Teilchens zu einer späteren Zeit vorherzusagen, war ein einfaches Beispiel der kausalen raum-zeitlichen Naturbeschreibung der klassischen Physik; die vorstehenden Betrachtungen zeigen an, wie man in der Quantentheorie auf die Durchführbarkeit einer solchen Beschreibung verzichten muß, damit man nicht mit den grundlegenden Erfahrungstatsachen in Widerspruch geraten soll. In dieser Verbindung sei bemerkt, daß die Behauptung nicht etwa die ist, daß an freien Teilchen keine Geschwindigkeiten gemessen werden können, oder, daß der Impuls freier Teilchen zeitlich variabel wäre. In der Tat wäre bei einem Versuch, wo zu zwei verschiedenen Zeiten der Ort eines freien Teilchens festgestellt wird, eine rein kinematische Geschwindigkeit ohne weiteres definierbar als der Abstand der zwei Orte, dividiert durch das Zeitintervall. Andrerseits hat der Umstand, daß einem freien Teilchen mit bestimmtem Impuls ein Wellenfeld mit bestimmtem Wellenvektor beigelegt wird, zur Folge, daß definitionsgemäß der Impuls eines solchen Teilchens als eine zeitlich unveränderliche Größe betrachtet wird. Wir haben hier ein Beispiel der *komplementären* Beziehung, welche nach der Quantentheorie zwischen den raum-zeitlichen Zusammenhängen einerseits und den Erhaltungssätzen von Impuls und Energie andrerseits besteht. Bei der genauen Messung des Ortes geht die Kenntnis des Impulses verloren, bei einer Messung des Impulses muß man auf die Kenntnis der Lokalisierung in Raum und Zeit verzichten; ein klassisches Gesetz, wie das Trägheitsgesetz, bei dessen Formulierung sowohl kinematische wie dynamische Momente eine Rolle spielen, kann nur eine begrenzte Gültigkeit besitzen, und zwar so, daß seine Begrenzung durch die Größe des universellen Wirkungsquantums beherrscht wird.

§ 7. Die quantitative Formulierung von Wahrscheinlichkeitsgesetzen.

Die soeben geschilderte Sachlage bringt mit sich, daß, wie schon auf S. 5 betont, in der Quantentheorie das Resultat eines Versuches im allgemeinen nicht mit Sicherheit vorhergesagt werden kann, sondern, daß man nur von der *Wahrscheinlichkeit* reden kann, mit der dieses oder jenes Ergebnis zu erwarten ist. Es wurde schon gelegentlich erwähnt, daß die Deutung der Interferenzversuche an freien Teilchen mittels der DE BROGLIEschen Hypothese so vorzunehmen war, daß nur an solchen Stellen im Raume, wo die Wellenbewegung intensiv ist, die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen anzutreffen merklich von Null verschieden ist; der Wahrscheinlichkeitsbegriff spielte also schon von Anfang an eine wesentliche Rolle bei der Formulierung der beobachtbaren Gesetze. Wir wollen jetzt zeigen, wie man bei freien Teilchen diesen Gesetzen eine quantitative Formulierung zu geben vermag.

Wir gehen davon aus, daß man die physikalische Situation bei einem Versuche, an dem ein einziges freies Teilchen beteiligt ist, und bei dem die Versuchsapparate als äußere (vom Teilchen nicht merklich beeinflußte) Systeme be-

trachtet werden, durch irgendein DE BROGLIEsches Wellenfeld vom Typus (27) (Superposition von ebenen Wellen) kennzeichnen darf. Es handelt sich jetzt darum, einen Ausdruck für die Intensität $J\ (x, y, z, t)$ des Feldes zu finden, welche die Rolle einer Wahrscheinlichkeitsfunktion erfüllen kann, derart, daß $J dV$ die Wahrscheinlichkeit bezeichnet dafür, daß man zu einem Zeitpunkt t das Teilchen im Raumelement dV antreffen wird. Man wird verlangen, daß die Funktion nur positive Werte annehmen kann und daß das Integral von J über den gesamten dem Teilchen zur Verfügung stehenden Raum den Wert 1 besitzt, also unabhängig von der Zeit ist. Als einfachste Möglichkeit bietet sich sofort der Ausdruck:

$$J = |\psi|^2 = \psi^* \psi \tag{47}$$

dar, d. h. die Wahrscheinlichkeitsfunktion ist einfach gleich dem Quadrat des Absolutwertes der Wellenfunktion. In der Tat läßt die Theorie sich weitgehend durchführen, wenn man diese Wahl zugrunde legt. Um ihre Berechtigung einzusehen, betrachten wir den Ausdruck (27) und bemerken, daß bei einer physikalischen Situation, bei der das Teilchen während eines Zeitintervalls t sicherlich nicht mit den Versuchsapparaten in Wechselwirkung tritt, die Werte der Funktion $A\ (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ definitionsgemäß sich nicht ändern. Es bleibt während dieser Zeit also auch der Wert des Integrals $\int A^* A d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z$ unverändert, vorausgesetzt, daß dieses Integral konvergiert. Unter dieser Voraussetzung gilt aber für jedes t der mathematische Satz:

$$\int A^* A d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z = \int \psi^* \psi\, dx\, dy\, dz. \tag{48}$$

Das rechte Integral ist also während der Zeit t auch konstant. Damit $\psi^* \psi$ die Rolle einer Wahrscheinlichkeitsfunktion spielen kann, ist also nur noch zu verlangen, daß die Wellenfunktion der *Normierungsbedingung*:

$$\int \psi^* \psi\, dx\, dy\, dz = 1 \tag{49}$$

genügt.

Tritt das Teilchen im Laufe der Zeit in Wechselwirkung mit Teilen des Versuchsinstrumentes, wie bei den Versuchen über Reflexion an künstlichen oder natürlichen Gittern, so ändert die A-Funktion offenbar ihren Wert; von einer detaillierten Theorie jener Wechselwirkung ist also zu fordern, daß nach ihr die Integrale in (48) trotzdem ihren Wert nicht ändern. Die in den späteren Abschnitten zu behandelnde allgemeine Theorie genügt in der Tat dieser Forderung in durchsichtiger Weise (vgl. § 14, 15).

Bei der tatsächlichen Anwendung des Ausdrucks $\psi^* \psi$ für die *Wahrscheinlichkeitsdichte* handelt es sich um Versuche, bei denen aus der Versuchsanordnung hervorgeht, wie die Wellenfunktion zu einem gewissen Anfangszeitpunkt beschaffen war, um daraus einen Schluß über die Wahrscheinlichkeit des Resultats einer Ortsmessung zu einer späteren Zeit zu ziehen. Wir wollen uns dabei beschränken auf den Fall, daß das Teilchen während dieses Zeitintervalls sicherlich nicht mit anderen Systemen in Wechselwirkung tritt, denn nur für diesen Fall erlauben die bisherigen Ausführungen eine quantitative Behandlung.

Die anfängliche Form der Wellenfunktion wird man als bekannt annehmen dürfen, wenn es sich z. B. um eine gedachte Versuchsanordnung folgender Art handelt: aus einer genügend weit entfernten Teilchenquelle treffen auf eine feste Wand in wohldefinierter Richtung Teilchen mit wohldefinierter Energie auf. In der Wand befindet sich ein Loch oder mehrere Löcher, deren Gestalt beliebig und zeitlich variabel sein darf. Bequemlichkeitshalber denken wir uns dabei, daß die Löcher nur während eines endlichen Zeitintervalls $t_0 \to t_1$ geöffnet sind. Man sieht, daß man sich bei einer solchen Versuchsanordnung vor allem auf die Existenz von idealen starren Körpern und von Uhren beruft; die Annahme einer solchen Existenz ermöglicht ja eben in einfachster Weise, wie wir im Anfang dieses Abschnitts hervorgehoben haben, die Definition eines physikalischen raum-zeitlichen Koordinatensystems. Indem wir zunächst von den Detailfragen absehen, welche die genaue Form der durchgelassenen Materiewellen betreffen (genau so wie man sich in der FRESNELschen Behandlung der Beugung zunächst nicht um die feineren Eigenschaften der Lichtwellen an der Oberfläche der festen Körper zu kümmern braucht), dürfen wir die Wellenfunktion zur Zeit t_1[1]) und deshalb auch zu einer späteren Zeit als bekannt ansehen, vorausgesetzt, daß überhaupt ein Teilchen durchgeschlüpft ist[2]). Eine Unbestimmtheit besteht nur darin, daß die Wellenfunktion noch mit einem willkürlichen Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ multipliziert werden darf; für das physikalische Problem hat dies aber keine Bedeutung, weil im Ausdruck $\psi^*\psi$ der Winkel α wieder herausfällt. Um die Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi^*\psi$ nun tatsächlich zur Vorhersage von Meßresultaten anzuwenden, müssen wir uns eine Meßanordnung denken, die es gestattet, die Frage zu beantworten, ob in einem gewissen Raumteil zur Zeit t_2 das Teilchen vorhanden ist oder nicht. Indem wir uns vorläufig auf die Verwendung starrer Körper beschränken, hätte man sich also vorzustellen, daß man zur Zeit t_2 plötzlich jenen Raumteil durch ein Gefäß mit festen Wänden umgibt, und nachher etwa durch Ladungsbestimmung die Anwesenheit oder Nichtanwesenheit des Teilchens in dem Gefäß untersucht. Kenntnis der Wellenfunktion zur Zeit t_2 erlaubt uns die Wahrscheinlichkeit $\int \psi^*\psi dV$ (Integration über den betrachteten Raumteil) zu berechnen, daß man das Teilchen wirklich aufgefangen hat. Denken wir uns z. B., daß die feste Wand nur ein Loch konstanter Größe besaß, das nur während einer kurzen Zeit $t_0 \to t_1$ geöffnet war, so schließt man zunächst, daß man das Teilchen sehr kurz nach t_1 sicherlich in der unmittelbaren Nähe des Loches antreffen wird, gerade so, wie die klassische Theorie

[1]) Wir wollen nicht darauf eingehen, wie die Berechnung von ψ zur Zeit t_1 vorzunehmen wäre. Sie ist vollkommen analog der Berechnung der optischen Beugungsphänomene im Falle, wo die Dispersion wesentlich ist, und wird am besten an der Hand der später zu behandelnden Differentialgleichung für die Wellenfunktion ausgeführt. Vgl. auch die Fußnote [1]) auf S. 58.

[2]) Die Frage nach der Wahrscheinlichkeit dafür, daß 0, 1 oder mehrere Teilchen durchgeschlüpft sind, gesellt sich also natürlich und notwendig zur Frage ihrer Wahrscheinlichkeitsverteilung im Raum. Einfachheitshalber lassen wir aber diesen Teil des Problems an dieser Stelle außer acht.

es verlangen würde. Wartet man aber längere Zeit, so wird das Resultat unserer gedachten Ortsmessungen mehr oder wenig von dem klassisch zu erwartenden Resultat abweichen, je nachdem das durchgeschlüpfte Wellenpaket bei seiner Fortbewegung seine Gestalt mehr oder wenig geändert hat. Waren z. B. die Dimensionen des Loches klein, verglichen mit der Wellenlänge, so wird dieWahrscheinlichkeit, daß das Teilchen eine starke Abbeugung erfahren hat, groß sein; war das Loch zwar groß, verglichen mit der Wellenlänge, aber so kurz geöffnet, daß nur wenig Wellen hindurchschlüpfen konnten, so wird die Wahrscheinlichkeit groß, daß man auf Grund einer Ortsmessung der angegebenen Art dem Teilchen eine von der klassisch zu erwartenden Geschwindigkeit sehr verschiedene Geschwindigkeit beilegen wird. Kurz gesagt, die früher mehr qualitativ gehaltenen Ausführungen über die Fortpflanzung von freien Massenteilchen haben wir verschärfen können, indem wir jetzt ein quantitatives Wahrscheinlichkeitsgesetz besitzen, welches für das Resultat künftiger Versuche maßgebend ist. Dem Wesen der Sache nach kann das Gesetz natürlich nur geprüft werden, indem man den Ortsbestimmungsversuch viele Male unter denselben Vorbedingungen wiederholt; dem entspricht auch der Umstand, daß die Bestätigung der DE BROGLIEschen Hypothese nur möglich war mittels Versuche, an denen viele Teilchen beteiligt sind.

Die eigenartigen Abweichungen von der klassischen Theorie, welche infolge der Quantentheorie das Verhalten der freien Teilchen kennzeichnen, kann man näher studieren durch Untersuchung verschiedener Spezialfälle des oben beschriebenen Versuchstypus. So kann man die Beugungserscheinungen an Kristallen oder künstlichen Gittern illustrieren, indem man einen Versuch ins Auge faßt, bei dem ein Parallelbündel von freien Teilchen mit bestimmter Energie auf eine große Anzahl paralleler äquidistanter Spalten in einer festen dünnen Wand auftrifft. In einigem Abstand hinter der Wand wird man die aus der Optik bekannten Beugungsmuster feststellen können; bei der Deutung dieses Versuches hat es keinen Sinn, danach zu fragen, durch welchen Spalt dieses oder jenes Teilchen durch die Wand geschlüpft ist.

Die Möglichkeit, quantitative Wahrscheinlichkeitsgesetze aufzustellen, darf sich der Natur der Sache nach nicht nur beschränken auf die Vorhersage des Resultats einer Messung, bei welcher die Anwesenheit eines Teilchens in einem gewissen Raumteil zu einer gewissen Zeit untersucht wird. Zwar haben wir oben, in Verbindung mit der Anwendung der Wahrscheinlichkeitsfunktion $\psi^*\psi$, nur Messungen dieser Art ins Auge gefaßt; diese Messungen waren aber reichlich „akademisch", und recht verschieden von den Versuchen, mittels derer man tatsächlich die Anwesenheit von individuellen Teilchen erkennt. In Wirklichkeit fängt man die Teilchen auf photographischen Platten oder in FARADAY-Käfigen oder dergleichen auf. Diese Art von Messungen können wir durch einen Versuch, an dem nur ideale starre Körper beteiligt sind, so schematisieren, daß wir uns den Meßapparat als eine feste, dünne Wand mit kleinem Loch vorstellen; die Messung

bestehe darin, daß wir feststellen, ob innerhalb eines gegebenen Zeitintervalls, während dessen man das Loch geöffnet hält, ein Teilchen in ein hinter der Wand angebrachtes Gefäß hineingeschlüpft ist oder nicht. Wir wollen verlangen, daß die Theorie uns instand setzt, mittels der Wellenfunktion die Wahrscheinlichkeit dafür zu berechnen, daß das Resultat positiv ausfällt; die Rechenvorschrift soll in Einklang sein mit der Rechenvorschrift, welche sich auf die oben betrachtete Ortsmessung bezieht.

Dieses Verlangen wird man befriedigen können, wenn es gelingt, ein reelles Vektorfeld mit Komponenten S_x, S_y, S_z zu definieren, das in jedem Ort durch die Eigenschaften des Skalarfeldes ψ an derselben Stelle bestimmt ist, und zwar derart, daß es einer Kontinuitätsgleichung der Form

$$\operatorname{div} \vec{S} + \frac{\partial J}{\partial t} = 0 \tag{50}$$

genügt, so daß für eine willkürliche geschlossene Fläche gilt:

$$\oint (\vec{S}\, d\vec{f}) = -\frac{d}{dt}\int J\, d\tau . \tag{51}$$

Den Vektor $\vec{S}$ wird man da so interpretieren können, daß $(\vec{S}\, d\vec{f})$ den *Wahrscheinlichkeitsstrom* durch ein Flächenelement $d\vec{f}$ darstellt, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen pro Zeiteinheit durch $d\vec{f}$ in der Richtung der positiven Normale durchschlüpft, vermindert um die Wahrscheinlichkeit, daß es $d\vec{f}$ in der entgegengesetzten Richtung durchquert. Bei der Anwendung dieser Festsetzung auf den soeben geschilderten Einfangeversuch hat man sodann folgendermaßen zu verfahren: ursprünglich ist das Gefäß geschlossen, und die Wellenfunktion im Inneren ist Null, d. h. das Teilchen ist sicher noch nicht drinnen. Sodann wird das Loch zur Zeit t_2 geöffnet und die Materiewellen dringen hinein; in der Öffnung selbst soll die Wellenfunktion bekannt sein, weil sie ja beim Versuchsanfang t_1 bekannt war, und weil die Reflexion an der Wand des Einfangungsgefäßes die Wellenfunktion in der Öffnung praktisch nicht beeinflussen soll. Das Integral (51) wird über die innere Begrenzung des Gefäßes ausgedehnt, und gibt praktisch nur einen Beitrag dort, wo die Öffnung sich befindet. Aus (51) und aus unserer Deutung von $\psi^*\psi$ folgt sodann sofort, daß die Wahrscheinlichkeit, daß unser schematisierter Auffangeversuch innerhalb eines Zeitverlaufs t_2 bis t_3 ein positives Resultat ergibt (zur Zeit t_3 wird das Loch wieder verschlossen), durch das Integral

$$\int_{t_2}^{t_3} dt \int_0 (\vec{S}\, d\vec{f})$$

gegeben ist, wobei $\int_0$ über die Öffnung erstreckt wird. Wenn die Zeit $t_3 - t_2$ so groß ist, daß die Materiewellen nach Reflexion im Gefäße wieder teilweise nach außen getreten sind, so darf man natürlich nicht mehr mit dem $\vec{S}$ des ursprüng-

lichen Wellenfeldes rechnen, und die Einfangungswahrscheinlichkeit würde kleiner erscheinen.

Untersuchen wir jetzt, inwiefern sich ein Vektor mit den erwähnten Eigenschaften definieren läßt. Wir wollen dabei ein heuristisches Verfahren benutzen, indem wir zunächst den Fall ins Auge fassen, daß die Wellenfunktion in einem gewissen Raumbereich während eines endlichen Zeitintervalls mit großer Annäherung durch den Ausdruck

$$\psi = A e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu t)} \tag{52}$$

dargestellt wird. Im Inneren eines Wellenpakets „günstigster Form" (vgl. Gl. (40)) wird dieser Fall für kleine Werte von τ zum Beispiel verwirklicht sein. Nach den früheren Ausführungen wird man annehmen dürfen, daß man es mit einem Teilchen zu tun hat, dessen Geschwindigkeit sehr gut definiert ist und die Vektorkomponenten

$$\frac{dv}{d\sigma}\cdot\frac{\sigma_x}{\sigma}, \quad \frac{dv}{d\sigma}\cdot\frac{\sigma_y}{\sigma} \text{ und } \frac{dv}{d\sigma}\cdot\frac{\sigma_z}{\sigma}$$

besitzt. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen innerhalb einer Zeit dt ein Flächenelement $dy\,dz$ senkrecht zur x-Achse durchquert, wird man also der Wahrscheinlichkeit gleich setzen, daß das Teilchen sich innerhalb eines Prismas mit der Grundfläche $dy\,dz$ und der Höhe $\frac{dv}{d\sigma}\cdot\frac{\sigma_x}{\sigma}\,dt$ befindet und ist also gleich, bis auf den Faktor $dy\,dz\,dt$:

$$\begin{aligned} S_x = \psi^*\psi\cdot 2\frac{dv}{d(\sigma^2)}\cdot\sigma_x &= \frac{1}{\pi i}\frac{dv}{d(\sigma^2)}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x} = -\frac{1}{\pi i}\frac{dv}{d(\sigma^2)}\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\psi \\ &= \frac{1}{2\pi i}\frac{dv}{d(\sigma^2)}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial x} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial x}\right). \end{aligned} \tag{53}$$

Analoge Ausdrücke wird man für S_y, S_z hinschreiben können. Die Frage ist nun, ob und wie man dieses Resultat so verallgemeinern kann, daß es auch für ein willkürliches ψ anwendbar bleibt, und zwar derart, daß S_x nur von ψ und seinen Differentialquotienten nach dem Raum abhängt. Legt man das Dispersionsgesetz (16) zugrunde, das aus der vorrelativistischen Mechanik hergeleitet wurde, so ist sie leicht zu beantworten. In diesem Fall ist ja der Faktor $\frac{dv}{d(\sigma^2)}$ eine Konstante, und es gilt:

$$\frac{dv}{d(\sigma^2)} = \frac{h}{2m}. \tag{54}$$

Für den Wahrscheinlichkeitsstrom können wir da sofort in Vektorbezeichnung den Ausdruck:

$$\vec{S} = \frac{h}{4\pi m i}(\psi^*\,\mathrm{grad}\,\psi - \psi\,\mathrm{grad}\,\psi^*) \tag{55}$$

hinschreiben, und man bestätigt leicht unter Heranziehung von (27), daß dieser Ausdruck der Kontinuitätsgleichung (50) genügt; daß wir zur Verallgemeinerung von (53) das zweitermige letzte Glied dieser Gleichung herangezogen haben, geschah, damit $\vec{S}$ immer einen reellen Vektor darstellt.

Es ist interessant, daß nur die einfache Form des Dispersionsgesetzes uns in den Stand gesetzt hat, unmittelbar einen Ausdruck für $\vec{S}$ zu finden, der unseren Forderungen genügt. Für ein willkürliches Dispersionsgesetz ist eine solche Verallgemeinerung des Ausdruckes (53) sogar im allgemeinen unmöglich; mittels einer näheren mathematischen Untersuchung, auf die wir hier nicht eingehen wollen, kann man das zeigen (vgl. auch § 44).

Beim Aufbau der Theorie haben wir uns nur um das in der Natur herrschende Dispersionsgesetz zu kümmern. Hier begegnen wir aber der eigentümlichen Sachlage, daß nur das vorrelativistische Dispersionsgesetz uns eine einfache Definition des Wahrscheinlichkeitsstroms erlaubt, während das relativistische Dispersionsgesetz (17), das wir hier in der Form:

$$\nu = \sqrt{\frac{m^2 c^4}{h^2} + c^2 \sigma^2} \tag{56}$$

hinschreiben wollen, und das wir eigentlich der Theorie zugrunde legen möchten, zu großen Schwierigkeiten Anlaß gibt.

Diese Schwierigkeit ist reell: sie ist in unserer Darstellung die erste Anzeige dafür, daß die bisherigen Grundlagen nicht genügen zu einem weiteren Ausbau der Theorie, welcher sich mit den Forderungen der Relativitätstheorie verträgt. Einen ersten überaus wichtigen Schritt, um diesem Mangel abzuhelfen, verdanken wir DIRAC, der in seiner „Theorie des Elektrons" gezeigt hat[1]), wie man durch Einführung von mehreren Wellenfunktionen zur Beschreibung des Verhaltens eines Teilchens, anstatt nur einer, weitgehend den Anforderungen einer relativistischen Theorie genügen kann; mit dieser Theorie hat er in zwangloser Weise das Auftreten des sogenannten „Spins" bei den kleinsten bekannten Elementarteilchen, dem Elektron und dem Proton, erklären können. (Die Spineigenschaften der neuerdings [1932, 1933] entdeckten Neutronen und positiven Elektronen sind z. T. noch äußerst mangelhaft, bzw. gar nicht geklärt.)

§ 8. Die partielle Differentialgleichung, der die Wellenfunktionen genügen.

Bei unseren bisherigen Betrachtungen haben wir das Wellenfeld immer als eine Superposition ebener fortschreitender Wellen betrachtet. Die einfache Form der Dispersionsgesetze (16) oder (17) erlaubt uns aber, die Wellenfunktion als Lösung einer einfachen *linearen partiellen Differentialgleichung* aufzufassen, die in ihrer prägnanten mathematischen Fassung sofort das Ausbreitungsgesetz der Materiewellen zum Ausdruck bringt. Diese Differentialgleichung erhalten wir, indem wir beachten, daß für die Funktion

$$\psi = A e^{2\pi i (\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \nu t)}, \tag{57}$$

die einer ebenen fortschreitenden monochromatischen Welle entspricht, die folgenden Beziehungen gelten:

$$\frac{1}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = \sigma_x \psi, \qquad \frac{1}{(2\pi i)^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \sigma_x^2 \psi, \qquad -\frac{1}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nu \psi, \text{ usw.}$$

[1]) P. A. M. DIRAC, Pr. Roy. Soc. **117**, 610 u. **118**, 351. 1928.

Kann daher das Dispersionsgesetz in der Form

$$F(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \nu) = 0$$

geschrieben werden, wo F ein Polynom in σ_x, σ_y, σ_z, ν ist, so genügt ψ der Differentialgleichung:

$$F\left(\frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}, -\frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = 0. \tag{58}$$

In dieser Gleichung ist F ein *Differentialoperator*, der aus dem Polynom F entsteht, indem man die Argumente σ_x, σ_y, σ_z, ν durch

$$\frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \quad \frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}, \quad -\frac{1}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$$

ersetzt. Da (58) eine lineare Differentialgleichung ist, genügt ihr auch jede lineare Kombination von ebenen Wellen, die alle demselben Dispersionsgesetz gehorchen; (58) ist also *die Differentialgleichung der Materiewellen für ein freies Teilchen.*

Da das Dispersionsgesetz aus der Relation zwischen Impuls und Energie der klassischen Mechanik durch Einführung der DE BROGLIEschen Beziehungen (5) ($P_x = h\sigma_x$ usw.) entsteht, kann man (58) auch folgendermaßen formulieren: In der klassischen Relation zwischen Impuls und Energie:

$$\mathscr{H}(P_x, P_y, P_z, E) = 0, \tag{59}$$

wo $\mathscr{H}$ ein Polynom ist, ersetze man im linken Glied die Variablen durch Differentialoperatoren:

$$P_x \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \qquad P_y \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \qquad P_z \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}, \qquad E \to -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}. \tag{60}$$

Die Differentialgleichung der Materiewellen heißt sodann:

$$\mathscr{H}\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}, -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = 0. \tag{61}$$

Nach dieser Vorschrift bekommt, unter Zugrundelegung der vorrelativistischen Formel (12) oder (16), unsere Differentialgleichung die Form:

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \Delta\psi + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0 \quad \text{oder} \quad \Delta\psi + \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0. \tag{62}$$

Legt man aber die relativistische Formel (13) oder (17) zugrunde, so erhält man:

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left[\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}\right] + m^2c^2\psi = 0,$$

oder

$$\Delta\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \left(\frac{2\pi mc}{h}\right)^2\psi = 0. \tag{63}$$

Formel (62) *bezeichnet man als die vorrelativistische oder nicht-relativistische* SCHRÖDINGER*sche Wellengleichung, Formel* (63) *als die relativistische*[1]).

Wünscht man bei Problemen, bei denen die vorrelativistische Behandlung genügende Annäherung gibt, dennoch dem Umstande Rechnung zu tragen, daß

[1]) E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik 81, 112, 133. 1926.

die Energie eines ruhenden freien Teilchens nicht Null, sondern mc^2 ist, so erhält man, unter Berücksichtigung von (14) oder (18), anstatt (62) folgende Gleichung:

$$\Delta\psi + \frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{8\pi^2 m^2 c^2}{h^2}\psi = 0. \tag{64}$$

In allen physikalischen Anwendungen gibt (64) natürlich dieselben Resultate wie (62). Jeder Lösung von (64) entspricht ja eine Lösung von (62), die sich nur um einen Faktor $e^{\frac{2\pi i m c^2}{h}t}$ von ihr unterscheidet. In der Bildung von reellen Ausdrücken wie (47) und (55) fällt dieser Faktor wieder weg.

Betrachten wir zuerst die unrelativistische Wellengleichung etwas näher; als solche wählen wir bequemlichkeitshalber (62). Sie enthält nur den ersten Differentialquotienten von ψ in bezug auf die Zeit, so daß Angabe von ψ zu irgendeiner Anfangszeit genügt, zur Bestimmung von ψ zu einer späteren Zeit, in Übereinstimmung mit den allgemeinen Ausführungen auf S. 20. Zunächst bemerken wir, daß sie wegen des imaginären Faktors von $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ nur durch komplexe Funktionen[1]) gelöst werden kann; der Umstand, daß bei der vorrelativistischen Behandlung eine so einfache Wellengleichung wie (62) möglich ist, wenn man auf das Reellsein verzichtet, bildet eine wichtige Stütze für die auf S. 20 getroffene Wahl einer komplexen Wellenfunktion. Dort geschah sie hauptsächlich ihrer Einfachkeit wegen; die Überlegung, daß dem Absolutwert der Phase keine physikalische Bedeutung zugeschrieben werden kann, spielte aber auch eine wesentliche Rolle. Diese Bedeutungslosigkeit der Phase erhellt aus der Form der Wahrscheinlichkeitsgesetze (47) und (55), welche sich auf die Vorhersage des Resultats physikalischer Messungen beziehen. Daß jede Lösung ψ von (62) mit einem willkürlichen Phasenfaktor e^{ia} multipliziert werden darf, ist ohne weiteres klar.

Die SCHRÖDINGERsche Gleichung (62) gestattet uns in einfachster Weise das Zurechtbestehen der Kontinuitätsgleichung (50) nachzuweisen, in der der Skalar J und der Vektor $\vec{S}$ die bzw. durch (47) und (55) gegebenen Ausdrücke sind. Zu diesem Zwecke multiplizieren wir (62) mit ψ^*:

$$\psi^*\Delta\psi + \frac{4\pi i m}{h}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0 \tag{65}$$

und betrachten den imaginären Teil des linken Gliedes dieser Gleichung. Dazu schreiben wir die Gleichung hin, welche aus (65) entsteht, indem man alle Terme durch die zu ihnen komplex-konjugierten ersetzt, und die offenbar mit (65) äquivalent ist:

$$\psi\Delta\psi^* - \frac{4\pi i m}{h}\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = 0. \tag{66}$$

---

[1]) Als solche bezeichnen wir hier und im folgenden Funktionen, die von reellen Variabeln abhängen, aber im allgemeinen komplexe Werte annehmen.

Subtrahiert man (66) von (65), so findet man:

$$\psi^* \Delta\psi - \psi \Delta\psi^* = \operatorname{div}(\psi^* \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\psi^*) = -\frac{4\pi i m}{h}\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi).$$

Durch Multiplikation mit $\frac{h}{4\pi i m}$ entsteht hieraus eben die in Frage stehende Kontinuitätsgleichung:

$$\operatorname{div}\left(\frac{h}{4\pi i m}(\psi^* \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\psi^*)\right) + \frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = 0\,. \tag{67}$$

An der Hand von (62) kann man auch die Fortpflanzung der Wellengruppen diskutieren in einer Weise, die von der früher benutzten (vgl. S. 25) etwas verschieden ist. Da wir aber im dritten Abschnitt eine ähnliche Diskussion bei Wellengleichungen allgemeinerer Natur durchführen werden (vgl. § 27), begnügen wir uns hier mit einem Hinweis darauf.

Unsere Deutung von $\psi^*\psi$ als Wahrscheinlichkeitsdichte verlangt, daß man nur Lösungen von (62) in Betracht ziehen soll, für die das über den ganzen zur Verfügung stehenden Raum erstreckte Integral $\int \psi^*\psi dV$ endlich, und zwar gleich Eins ist. Solche Lösungen bezeichnet man als *normierte Wellenfunktionen*. Trotzdem gibt es Probleme, bei denen man mit Vorteil von ψ-Funktionen Gebrauch macht, welche dieser Anforderung nicht genügen. Diese Probleme treten auf, wenn es sich um Versuche oder Prozesse handelt, die sich über einen längeren Zeitraum erstrecken und an denen viele Teilchen beteiligt sind, und zwar so, daß die physikalische Situation während der ganzen Zeit dieselbe bleibt. Ein Beispiel liefern die Davisson-Germerschen Interferenzversuche an freien Teilchen, bei denen während eines beliebig langen Zeitraums eine beliebig große Anzahl von Teilchen registriert wird. Wenn in einem solchen Fall die Sachlage es mit sich bringt, daß man sicherlich die Wechselwirkung der einzelnen Teilchen vernachlässigen darf, so ist es erlaubt, nicht-normierte Wellenfunktionen ψ zu benutzen; dabei soll $\psi^*\psi$ als die mittlere Teilchenzahl pro Volumeinheit gedeutet werden und der Vektor $\vec{S}$, der durch (55) definiert war, als die mittlere Anzahl von Teilchen, welche pro Zeiteinheit die Flächeneinheit senkrecht zu $\vec{S}$ durchqueren. Die Richtigkeit dieses Verfahrens ist physikalisch einleuchtend, und läßt sich mit Hilfe der später zu behandelnden Theorie von Teilchen, die in Wechselwirkung miteinander stehen, auch in Einzelheiten begründen. Wir erwähnen hier noch die häufig vorkommende Anwendung, wobei eine ebene monochromatische de-Broglie-Welle (57) gedeutet wird als eine physikalische Situation, bei der gleichmäßig im Raum verteilte Teilchen (mittlere Anzahl pro Volumeinheit $= |A|^2$) mit der Energie $h\nu$ in der Richtung der Wellennormale mit wohldefinierter Geschwindigkeit $\frac{d\nu}{d\sigma}$ fortfliegen.

Wir wollen jetzt die relativistische Wellengleichung (63) untersuchen. Diese ist in Gegensatz zu (62) oder (64) reell, so daß ihr von jeder komplexen Funktion,

die ihr genügt, sowohl der Realteil, wie der Imaginärteil jeder für sich genügen. Andrerseits enthält sie den zweiten Differentialquotienten von ψ nach t, so daß die Angabe von ψ zu einer gegebenen Zeit hier nicht ausreicht zur Bestimmung von ψ zu einem späteren Zeitpunkt. An der Hand der Darstellung der Materiewellen in der Form (27) hatten wir früher geschlossen, daß die alleinige Angabe der Anfangswerte von ψ schon genügte. Diese Diskrepanz rührt daher, daß wir damals angenommen hatten, die Frequenz ν sei eindeutig mittels des Dispersionsgesetzes aus den Wellenzahlen σ_x, σ_y, σ_z bestimmbar. Im Fall der relativistischen Formel (17) führte dies zur Festsetzung (vgl. S. 17), man solle bei gegebenen σ_x, σ_y, σ_z stets nur den positiven ν-Wert in Betracht ziehen. Die Gleichung (63) wird aber ebensogut durch ebene Wellen (57) mit negativem wie mit positivem ν gelöst; ihre allgemeine Lösung, als FOURIER-Integral dargestellt, ist also nicht der einfache Ausdruck (27), sondern die Summe zweier solcher Ausdrücke, bei denen im ersten nur positive, im zweiten nur negative ν gemeint sind. Zwar stellt (27) (mit nur positiven ν) eine Lösung von (63) dar; die besonderen Eigenschaften dieser Lösung, verglichen mit denen der allgemeinen Lösungen, kommen aber prinzipiell nicht zum Ausdruck in den Eigenschaften von ψ zu irgendeinem bestimmten Zeitpunkt.

Man könnte daher meinen, daß man im relativistischen Fall vielleicht lieber auf den Gebrauch einer Differentialgleichung wie (63) verzichten sollte; verschiedene Gründe sprechen aber dafür, sie einstweilen beizubehalten. Erstens wollen wir an die oben erwähnte Schwierigkeit erinnern (vgl. S. 34), der man bei dem Versuch einer vernünftigen Definition des Wahrscheinlichkeitsstroms begegnet. Sodann hat die Entwicklung der Quantenmechanik für nicht-freie Teilchen, die in den späteren Kapiteln behandelt wird, gelehrt, daß die ausschließliche Benutzung von *reellen* Werten für σ_x, σ_y, σ_z, ν, welche der Dispersionsformel genügen, eine Beschränkung darstellt. Zwar läßt diese sich für freie Teilchen formell aufrechterhalten; die Möglichkeit, das Verhalten von Teilchen in Kraftfeldern zu beschreiben, hängt aber eng damit zusammen, daß man sich von dieser Beschränkung befreien muß[1]).

Es kommt z. B. vor, daß man bei der Darstellung der Materiewellen in einem feldfreien Raumteil imaginäre Werte für σ in Betracht ziehen muß. Will man also, den Forderungen der Relativitätstheorie entsprechend, von der Dispersionsformel (17) ausgehen, so hat man mit ν-Werten zu rechnen, die kleiner als $\frac{mc^2}{h}$ sind; damit verschwindet aber die Möglichkeit, gewisse Wertbereiche für ν auszuschließen. Negative ν-Werte, die kleiner sind als $-\frac{mc^2}{h}$, entsprechen nach (17) wieder reellen Wellenzahlen; es wäre also nicht möglich, die Existenz freilaufender

[1]) Das Nichtverschwinden der Wellenfunktion in Gebieten, in denen die kinetische Energie des Teilchens nach der klassischen Theorie negativ ausfallen würde, ist eine deutliche Anzeige dafür. Vgl. S. 62.

Materiewellen, die negativen ν-Werten in der Dispersionsformel entsprechen, auszuschließen. Diese Überlegungen sprechen dafür, bei der relativistischen Beschreibung der Materiewellen tatsächlich die Differentialgleichung (63) als heuristische Grundlage beizubehalten.

Von einer Theorie auf dieser Grundlage ist zu verlangen, daß es möglich sein muß, mittels der Wellenfunktionen, mit denen man die Materiewellen beschreibt, eine reelle positive Wahrscheinlichkeitsdichte J und einen reellen Wahrscheinlichkeitsstrom $\vec{S}$ zu definieren, welche der Kontinuitätsgleichung (50) genügen, und zwar so, daß die Ausdrücke für $\vec{S}$ und J kovariant sind gegenüber einer LORENTZ-Transformation, d. h. S_x, S_y, S_z, J, sollen sich transformieren wie x, y, z, t. Gleichzeitig ist anzunehmen, daß im Grenzfall, wo nur von Energien des Teilchens die Rede ist, die relativ wenig von mc^2 verschieden sind, die Ausdrücke, welche diese Theorie für $\vec{S}$ und J liefert, ihrer Bedeutung nach sich eng an die schon erwähnten vorrelativistischen Ausdrücke (47) und (55) anschließen. Es ist nun nicht möglich, diesen Zweck zu erreichen, wenn man von einer einzigen skalaren komplexen Wellenfunktion ψ auszugehen versucht, welche der Gleichung (63) genügt. Zwar ist es in diesem Fall möglich, folgenden Vierervektor zu bilden[1]):

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \frac{h}{4\pi i m}(\psi^* \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\psi^*) \\ J &= -\frac{h}{4\pi i m c^2}\left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\right). \end{aligned} \tag{68}$$

Indem man (63) mit ψ^* multipliziert und von der so erhaltenen Gleichung, ähnlich wie früher (S. 36), nur den imaginären Teil betrachtet, findet man sofort, daß die so definierten $\vec{S}$ und J der Kontinuitätsgleichung genügen. Weiter ist der Ausdruck für $\vec{S}$ mit (55) identisch, während der Ausdruck für J in (47) übergeht, wenn man annimmt, daß die Frequenzen, die in der FOURIER-Zerlegung von ψ auftreten, praktisch alle gleich $\frac{mc^2}{h}$ sind, d. h. daß ψ die Zeit praktisch nur in der Form eines Faktors $e^{-\frac{2\pi i m c^2}{h} t}$ enthält. Trotzdem sind die Ausdrücke (68) abzulehnen und zwar aus dem Grunde, weil J seiner physikalischen Deutung nach, wie gesagt, immer positiv sein soll, während man im allgemeinen nicht verhindern kann, daß das rechte Glied der zweiten Gleichung (68) sowohl negative wie positive Werte annimmt. Wir wollen die Richtigkeit dieser letzteren Behauptung hier nicht näher untersuchen; sie leuchtet ohne weiteres ein, wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß man sowohl ψ wie $\frac{\partial \psi}{\partial t}$ zu einem gegebenen Zeitpunkt beliebig vorschreiben darf.

---

[1]) Diese Ausdrücke wurden ungefähr gleichzeitig vorgeschlagen von O. KLEIN, Z. Physik **41**, 414. 1927; E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **82**, 267. 1927 und W. GORDON, Z. Physik **40**, 121. 1927.

DIRAC hat nun in seiner S. 34 erwähnten Theorie gezeigt, daß man den physikalischen Anforderungen in einfachster Weise gerecht wird, indem man die Materiewellen eines Teilchens mittels *vier* komplexer Wellenfunktionen beschreibt. Diese Funktionen genügen vier simultanen Differentialgleichungen erster Ordnung in $\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial y}$, $\frac{\partial}{\partial z}$, $\frac{\partial}{\partial t}$, so daß ihre Angabe zu einer gewissen Zeit zur Vorausbestimmung ihrer Werte zu einem späteren Zeitpunkt genügt[1]). Bei einer LORENTZ-Transformation transformieren sie sich in bestimmter Weise linear untereinander, und bei ihrer Anwendung auf den Fall, daß äußere Kräfte herrschen, führen sie automatisch — wie schon S. 34 erwähnt — zu einer Erklärung des Elektronenspins.

Auf die Einzelheiten der DIRACschen Theorie kommen wir im sechsten Abschnitt zurück. Hier mögen nur noch zwei Bemerkungen Platz finden. Der erste betrifft den S. 38 erwähnten Umstand, daß man bei der relativistischen Behandlung das Auftreten negativer Schwingungsfrequenzen ν nicht vermeiden kann. Nach den DE BROGLIEschen Beziehungen (5) bedeutet dies, man hätte im Prinzip mit der Möglichkeit zu rechnen, ein freies Teilchen mit einer Energie kleiner als $-mc^2$ anzutreffen. Ein solches Auftreten von „Teilchen mit negativer Masse", wie man zu sagen pflegt, scheint zunächst mit den empirischen Befunden unvereinbar. Daß wir es hier mit einer reellen Schwierigkeit der Theorie zu tun haben, geht allerdings erst aus der Diskussion des Verhaltens eines Teilchens unter dem Einfluß äußerer Kraftwirkungen hervor. Wie die Schwierigkeit zu lösen sei, ist in dem Augenblick, in dem dies geschrieben wird, noch nicht bekannt. Sie hängt allem Anschein nach zusammen mit der bisher gemachten Annahme, daß dem Massenpunkt unendlich kleine Dimensionen zugeschrieben werden dürfen, d. h., daß der Schärfe, mit der ein Teilchen als in Raum und Zeit lokalisierbar angesehen werden darf, im Prinzip keine Grenzen gesetzt sind. Die Berechtigung

---

[1]) Bezeichnen wir die vier Funktionen mit ζ_1, ζ_2, ψ_1^*, ψ_2^*, so lauten die DIRACschen Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z}+\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\zeta_1+\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)\zeta_2-\frac{2\pi imc}{h}\psi_2^*=0,$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial z}-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\zeta_2-\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\zeta_1-\frac{2\pi imc}{h}\psi_1^*=0,$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial z}+\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi_1^*+\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_2^*+\frac{2\pi imc}{h}\zeta_2=0,$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial z}-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi_2^*-\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_1^*+\frac{2\pi imc}{h}\zeta_1=0.$$

Jede der vier Funktionen für sich genügt der Differentialgleichung (63).

Die zugehörigen Ausdrücke für Wahrscheinlichkeitsdichte und -Strom lauten:

$$J=\zeta_1^*\zeta_1+\zeta_2^*\zeta_2+\psi_1^*\psi_1+\psi_2^*\psi_2$$
$$S_x+iS_y=2(\zeta_1\zeta_2^*+\psi_1\psi_2^*)$$
$$S_z=\zeta_1^*\zeta_1-\zeta_2^*\zeta_2+\psi_1^*\psi_1-\psi_2^*\psi_2.$$

dieser Annahme erscheint fraglich, wenn man bedenkt, daß die klassische Theorie von der elektromagnetischen Masse kleiner geladener Teilchen (wie z. B. Protonen und Elektronen) eine im Prinzip endliche räumliche Ausdehnung dieser Teilchen fordert. Da alle Körper aus kleinen Teilchen bestehen, wird dadurch zu gleicher Zeit die theoretische Definitionsmöglichkeit eines raum-zeitlichen Koordinatensystems mittels der Abstraktion idealer Uhren und starrer Körper in Frage gestellt.

Die zweite Bemerkung lehnt sich eng an das soeben Gesagte an. Bisher hatten wir uns in diesem Abschnitt nur mit Massenteilchen im allgemeinen beschäftigt, ohne auf Elektronen oder dergleichen zu spezialisieren. Das Streben nach einer möglichst konsequenten relativistischen Behandlung hat nun auf dem von DIRAC angegebenen Weg dazu geführt, den Teilchen Spineigenschaften beizulegen. Diese sind tatsächlich bei den kleinsten bekannten Teilchen, Proton und Elektron, vorhanden; bei anderen Teilchen, z. B. Heliumkernen oder Heliumatomen, mit denen man auch Interferenzversuche ausführen kann, aber nicht. Dies bedeutet, daß wir vorläufig für die strenge relativistische Behandlung solcher Teilchen überhaupt keine befriedigende Theorie besitzen. Da diese Teilchen vermutlich immer eine kompliziertere Struktur und größere lineare Dimensionen wie Proton und Elektron haben, ist bei ihnen die unvollkommene Lokalisierbarkeit in Zeit und Raum noch mehr ausgeprägt als beim Proton und Elektron; sobald es sich um feinere Einzelheiten handelt, wäre das Problem solcher Teilchen vielmehr als ein Mehrkörperproblem aufzufassen, und eine einfache Beschreibung wäre daher nicht zu verlangen.

§ 9. Die Quantentheorie freier Teilchen und das Prinzip von der Erhaltung von Impuls und Energie.

Im folgenden mögen noch einige Bemerkungen Platz finden bezüglich der Beziehung zwischen der Beschreibung der Eigenschaften freier Teilchen mittels Wellenfelder und des Impuls-Energieprinzips. In der klassischen Physik war die Einführung der Begriffe Energie und Impuls eines Teilchens unlöslich verknüpft mit dem Zurechtbestehen der Erhaltungssätze dieser Größen. Die fundamentale Rolle, welche Energie und Impuls in der Formulierung der Gesetze der Quantentheorie freier Teilchen spielen, hängt ebenfalls eng damit zusammen, daß auch in der Quantenmechanik die Erhaltungssätze als ein prinzipieller Zug aller physikalischen Erscheinungen an die Spitze der Theorie gestellt werden. Bisher haben wir aber nur Versuche in Betracht gezogen, an denen entweder nur ein Teilchen, oder eine Anzahl von Teilchen, die sich gegenseitig nicht beeinflussen, beteiligt sind. Die wesentliche Rolle, welche die Erhaltungssätze spielen, konnte deshalb gar nicht zu ihrem Recht kommen; nur bei der Diskussion der Fortpflanzung der Wellenpakete konnten wir an der Hand der komplementären

Beziehung zwischen der Definitionsmöglichkeit des Impulses einerseits und des Ortes anderseits die begrenzte Gültigkeit des Trägheitsprinzips nachweisen.

Wie man in der Quantenmechanik der allgemeinen Gültigkeit der Erhaltungssätze gerecht wird, ist ja auch den Ausführungen der folgenden Abschnitte vorbehalten, wo von der Beschreibung von Teilchen in Wechselwirkung miteinander die Rede sein wird. Immerhin ist es wichtig, sich zu überlegen, wie die Beschreibung der Eigenschaften eines freien Teilchens, wie sie im Vorhergehenden gegeben wurde, sich zu den Erhaltungssätzen verhält, weil ein wesentlicher Zug der quantentheoretischen Naturbeschreibung dadurch klargelegt wird. Wir denken an einen Versuch, bei dem Teilchen mit wohldefinierter Energie aus einer weit entfernten Quelle gegen eine feste Wand mit einem Loch oder mehreren Löchern geschossen werden. Ursprünglich hatte jedes Teilchen einen wohldefinierten Impuls; nachdem sie aber durch die Löcher hindurchgeschlüpft sind, ist das nicht mehr der Fall; der Anwesenheit aller Wellenvektoren in der FOURIER-Zerlegung des durchgeschlüpften Pakets entsprechend, ist die Definitionsmöglichkeit eines scharfen Impulses verloren gegangen. Besitzt die Wand z. B. parallele äquidistante Spalte, so bringt die Gitterwirkung mit sich(vgl. S. 31), daß man die Wahl hat zwischen einer Anzahl verschiedener Fortpflanzungsrichtungen des Teilchens, verschiedenen möglichen Impulsvektoren des Teilchens entsprechend. Fängt man das Teilchen nun durch eine geeignete Vorrichtung auf, so wird dasselbe schließlich nur in einer dieser Richtungen zur Beobachtung gelangen. Es könnte nun den Anschein haben, als ob der Impulssatz bei einem solchen Versuch im allgemeinen durchbrochen werde. Dieser Schluß ist aber nicht gerechtfertigt; die Abbeugung des Teilchens hatte ja ihre Ursache in der Beeinflussung des Teilchens durch das Gitter, und man begegnet keinem Widerspruch, wenn man annimmt, daß die Reaktion des Teilchens auf die Wand in einer Impulsabgabe bestanden hat, welche die Änderung des Teilchenimpulses gerade kompensiert. Die Impulsänderung des Gitters wird man aber in unserem Fall prinzipiell nicht beobachten können, weil wir das Gitter als einen idealisierten starren ruhenden Körper angesehen haben, d. h. als einen Körper, der die geometrischen Verhältnisse des Versuches in idealer Weise zu präzisieren imstande ist und eben deshalb unendlich große Masse besitzt. Rein klassisch bedeutet das schon, daß endliche Impulsänderungen unbeobachtbar sind (vgl. die Bemerkung auf S. 8). Nach Ablauf des Versuches darf man also ungestraft annehmen, daß ein wohldefinierter Impulsaustausch zwischen Teilchen und Gitter stattgefunden hat. Dem BOHRschen Komplementaritätsbegriff gemäß (vgl. S. 2) ist aber eine genauere raum-zeitliche Beschreibung, d. h. ein physikalisches Bild dieser Wechselwirkung ausgeschlossen, denn es hat keinen Sinn, danach zu fragen, durch welches Gitterloch das Teilchen hindurch geschlüpft ist und wo (und wann) der Impulsumsatz stattgefunden hat. Wir haben hier ein Beispiel vor uns des für die Quantentheorie typischen „irrationellen" Zuges der Wechselwirkung zwischen Beobachtungsmittel und Objekt (vgl. S. 5).

2. Die unrelativistische Quantentheorie des nicht-freien Massenteilchens.

§ 10. Das nicht-freie Massenteilchen in der klassischen Physik.

In der klassischen Physik ist der einfachste Fall von nicht-freien Massenteilchen der eines einzelnen Massenpunktes unter dem Einfluß äußerer Kräfte. Werden die Komponenten der jeweils resultierenden Kraft mit X, Y, Z bezeichnet, so gelten für dieses Problem die Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} m\ddot{x} &= \dot{P}_x = X \\ m\ddot{y} &= \dot{P}_y = Y \\ m\ddot{z} &= \dot{P}_z = Z. \end{aligned} \tag{1}$$

Wir haben uns dabei offenbar auf die vorrelativistische Mechanik beschränkt.

Wir stellen uns nun die Frage, ob und in welcher Weise dieses Prob'em auch in der Quantentheorie einer sinnvollen Behandlung fähig ist. In Anschluß an die Theorie des freien Teilchens wollen wir annehmen, daß die physikalische Situation in jedem Augenblick durch eine komplexe Wellenfunktion beschrieben wird und daß die Kenntnis der wirksamen Kraft in eindeutiger Weise die Änderung dieser Funktion mit der Zeit zu berechnen gestattet. Man wird da im Hinblick auf das Korrespondenzprinzip (S. 19) verlangen, daß die Anwendung dieser Rechenvorschrift auf einen Anfangszustand, bei dem man ein spezielles Wellenpaket (Wellengruppe) vor sich hat (vgl. S. 18), in erster Näherung folgendes Resultat ergibt: das Wellenpaket als ganzes pflanzt sich in solcher Weise im Raume fort, daß seine jeweilige Beschleunigung der durch die NEWTONschen Formeln (1) vorgeschriebenen Beschleunigung gleich ist. Ist die Kraft Null, so gilt für den klassischen Massenpunkt das GALILEIsche Trägheitsgesetz. Wie in § 6 des Abschnittes 1 auseinandergesetzt wurde, kommt diesem Gesetz in der Quantentheorie nur eine asymptotische Bedeutung zu, der Unbestimmtheit in der Definition der Geschwindigkeit des (zerfließenden) Wellenpakets entsprechend. Analog wird in der Quantentheorie dem NEWTONschen Gesetz: Kraft = Masse × Beschleunigung, nur die Bedeutung eines Grenzgesetzes beizulegen sein, der Unbestimmtheit in der Definition der Beschleunigung entsprechend.

Im Falle, und *nur* im Falle[1]), daß die äußere Kraft von einer räumlichen, eventuell zeitlich variabelen, Potentialfunktion abgeleitet werden kann, ist es möglich, in einfacher und praktisch eindeutiger Weise diesen Anforderungen zu genügen, und zwar durch Aufstellung der „SCHRÖDINGER-Gleichung", welche die zeitliche Änderung der Wellenfunktion beschreiben soll. In diesem Fall gilt, wenn $U\ (x, y, z, t)$ die Potentialfunktion vorstellt:

$$X = -\frac{\partial U}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial U}{\partial z}, \tag{2}$$

[1]) Dieser Umstand zeigt an, welche fundamentale Bedeutung in der Quantenmechanik dem Prinzip der Erhaltung der Energie von Anfang an beigelegt wird.

und die klassischen Bewegungsgleichungen lassen sich in der kanonischen Form anschreiben:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (k = 1, 2, 3), \tag{3}$$

wo:

$$\begin{aligned} q_1 &= x, \quad q_2 = y, \quad q_3 = z \\ p_1 &= P_x, \quad p_2 = P_y, \quad p_3 = P_z \\ H(p_k, q_k) &= T + U, \quad T = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2). \end{aligned} \tag{4}$$

§ 11. Die Schrödinger-Gleichung und ihr Zusammenhang mit der Hamiltonschen Gleichung.

Wir bilden nun aus der HAMILTONschen Energiefunktion:

$$H(p_k, q_k, t) \equiv H(P_x, P_y, P_z, x, y, z, t)$$

mittels der Vorschrift (vgl. (1.60)):

$$p_k \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k} \quad (k = 1, 2, 3) \tag{5}$$

den sog. *Energieoperator*:

$$H_{\text{op}} \equiv H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}, \; q_k, \; t\right) \equiv H\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \; \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y}, \; \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}, \; x, y, z, t\right). \tag{6}$$

Bezeichnen wir wieder die (im allgemeinen komplexe) Wellenfunktion, die von x, y, z, t abhängt, mit ψ, so stellt die homogene lineare Differentialgleichung:

$$H_{\text{op}}\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{7}$$

die SCHRÖDINGER-Gleichung unseres Problems dar.

Explizite hingeschrieben lautet sie (vgl. (4)):

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \Delta\psi + U\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t}. \tag{8}$$

Zur Diskussion dieser Gleichung bemerken wir zuerst, daß sie in die SCHRÖDINGER-Gleichung für das freie Massenteilchen (vgl. (1.62)) übergeht, wenn das Potential U gleich Null gesetzt wird. Sodann sieht man aber auch, daß sie sich der Behandlung des freien Teilchens anschließt im Fall, daß das Potential U in einem gegebenen Raumbereich zwar räumlich und zeitlich konstant, aber von Null verschieden ist. In diesem Fall ist es ja leicht, die Überlegungen des Abschnittes 1, § 8, zu verallgemeinern. Da das Teilchen sich im gegebenen Bereich wie frei verhält, wird man annehmen, daß die Wellenfunktion sich hier wieder aus ebenen monochromatischen Wellen der Form (1.57) aufbauen läßt. Das Dispersionsgesetz für diese Wellen hat jetzt aber nicht mehr die Form (1.16); die

Energie des Teilchens ist nämlich jetzt gleich der kinetischen Energie vermehrt um den konstanten Betrag U und die Gl. (1. 12, 16) nehmen die Form an:

$$E_v = \frac{1}{2m}(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + U \tag{9}$$

$$\nu_v = \frac{1}{2m}(\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2) + \frac{U}{h}. \tag{10}$$

Das Verfahren (1. 60), (1. 61), um aus der Beziehung zwischen Impulskomponenten und Energie die Differentialgleichung für die Wellenfunktion abzuleiten, führt, wenn auf (9) angewandt, sofort auf (8). Zu gleicher Zeit bemerkt man, daß die Verallgemeinerung von konstantem auf veränderliches Potential in denkbar einfachster Weise vollzogen wird, indem man (8), der für den ersteren Fall gilt, auch für den letzteren als gültig erklärt.

Das Verfahren (5) und (7), mittels dessen aus der HAMILTONschen Energiefunktion die SCHRÖDINGER-Gleichung gebildet wird, deckt sich fast vollkommen mit dem soeben erwähnten Verfahren (1. 60), (1. 61), das bei freien Teilchen besprochen wurde. In beiden wird ein Polynom in den Impulskomponenten als Operator aufgefaßt, und zwar so, daß jede Komponente als Vorschrift zur partiellen Differentiation nach der kanonisch konjugierten Raumkoordinate (samt Multiplikation mit $h/2\pi i$) aufgefaßt wird. Ein Unterschied besteht noch darin, daß in Abschnitt 1 die Energie explizite als $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$ gedeutet werden konnte (d. h. die Zeit wurde in ähnlicher Weise wie die Raumkoordinaten behandelt, und zwar erschien die negative Energie als der zur Zeit kanonisch konjugierte Impuls). Durch eine geringfügige formale Modifikation der kanonischen Gleichungen (3) und (4) kann man indessen erreichen, daß dieser Unterschied ganz verschwindet. Man führe ein viertes Paar kanonisch konjugierter Variabeln q_0, p_0 ein, wo q_0 die Zeit bedeutet, und man schreibe die Bewegungsgleichungen

$$\frac{dq_k}{d\tau} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k}, \qquad \frac{dp_k}{d\tau} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \qquad (k = 0, 1, 2, 3) \tag{11}$$

hin, wo

$$\mathcal{H} = H + p_0,$$

und wo das in H eventuell explizite auftretende Argument t durch q_0 ersetzt wird. Aus $\frac{dq_0}{d\tau} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_0} = 1$ erkennt man, daß der neue Parameter τ bis auf eine belanglose additive Konstante mit q_0, d. h. mit der Zeitkoordinate, zusammenfällt. Die Gleichungen (11) sind also für $k = 1, 2, 3$ ihrer Bedeutung nach identisch mit (3). Die Bedeutung von p_0, dessen Variation mit der Zeit durch

$$\dot{p}_0 = \frac{dp_0}{d\tau} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_0} = -\frac{\partial H}{\partial t}$$

gegeben ist, geht am einfachsten aus der Überlegung hervor, daß nach (11) der Betrag von $\mathcal{H}$ nicht abhängt von τ, also auch nicht von der Zeit. Für die Beschrei-

bung der Bewegung spielt der absolute Betrag von $\mathscr{H}$ offenbar keine Rolle, und wir können ihn immer gleich Null wählen; dies entspricht einer Festsetzung der unbestimmten additiven Konstante in p_0, und zwar so, daß immer gilt: $p_0 = -H$, d. h. der zur Zeit q_0 konjugierte Impuls p_0 ist seinem Wert nach immer gleich dem negativen Wert der Energiefunktion.

Man drückt sich nun so aus: die Bewegungsgleichungen des Systems werden aufgestellt an der Hand einer „HAMILTONschen Gleichung" (anstatt wie früher, einer HAMILTONschen Energiefunktion):

$$\mathscr{H}(q_k, p_k) \equiv H + p_0 = 0 \qquad (k = 0, 1, 2, 3) \tag{12}$$

und besitzen die kanonische Form (11). Die negative Energie p_0 und die Zeit q_0 erscheinen dabei als formal gleichberechtigt zu den anderen Paaren kanonischer Variabeln.

Besonders im Hinblick auf die relativistische Behandlung mechanischer Probleme sei noch folgendes bemerkt: Wenn $\mathscr{H} = 0$ als Konsequenz mit sich führt $\mathscr{H}' = 0$, wo $\mathscr{H}'$ eine von $\mathscr{H}$ verschiedene Funktion ist (d. h.: im $p_0, p_1 \ldots q_3$-Raum gilt $\mathscr{H}' = 0$ überall wo $\mathscr{H} = 0$ ist: einfache Beispiele $\mathscr{H}' = \mathscr{H}^2$, $\mathscr{H}' = \mathscr{H}$. $\mathscr{G}[\mathscr{G}$ willkürlich]), so sind die Gleichungen (11) gleichbedeutend mit den Gleichungen

$$\frac{dq_k}{d\tau'} = \frac{\partial \mathscr{H}'}{\partial p_k}, \qquad \frac{dp_k}{d\tau'} = -\frac{\partial \mathscr{H}'}{\partial q_k}. \qquad (k = 0, 1, 2, 3) \tag{11'}$$

Der Parameter τ' hat eine von τ (d. h. von t) verschiedene Bedeutung, die von der Wahl von $\mathscr{H}'$ abhängt.

Man beweist diese Behauptung z. B. mittels der Bemerkung, daß die Gl. (11) befriedigt werden durch die Lösung des folgenden Variationsproblems:

Auf der Hyperfläche $\mathscr{H} = 0$ im $p_0, \ldots q_3$-Raum seien diejenigen Kurven zu bestimmen, welche das Integral $\int \sum_k p_k dq_k$ zwischen Endpunkten mit festgehaltenen q_k-Werten zu einem Extrem machen. Diese Kurven werden offenbar auch den Gleichungen (11') genügen.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung (7) kann man jetzt offenbar auch durch folgende Vorschrift gewinnen: man bilde aus der linken Seite der HAMILTONschen Gleichung (12) einen Operator $\mathscr{H}_{\text{op}}$ mittels der allgemeinen Festsetzung:

$$p_k \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}, \qquad (k = 0, 1, 2, 3) \tag{13}$$

also im besonderen ($k = 0$):

$$p_0 \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_0}, \qquad \text{d. h. } E \to -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$$

und verlange von der Wellenfunktion ψ, daß sie der Gleichung:

$$\mathscr{H}\psi = 0 \tag{14}$$

genüge.

Man sieht ohne weiteres ein, daß diese Ableitung der SCHRÖDINGER-Gleichung formal genau mit dem Verfahren auf S. 35 im vorigen Abschnitt übereinstimmt; die dort benutzte Relation (1. 59) zwischen Impuls und Energie war nichts anderes als die HAMILTONsche Gleichung für ein freies Teilchen.

§ 12. Die Bewegung der Wellengruppen in einem äußeren Kraftfelde.

Wir wollen jetzt zeigen, daß unter Zugrundelegung von (8) die Fortbewegung von Wellengruppen sich in asymptotischer Weise dem NEWTONschen Gesetz für die Bewegung eines Massenpunkts anschließt. Wir beschreiben genau so wie auf S. 20 die Form der Wellenfunktion zur Zeit $t = 0$ durch die Formel:

$$\psi_0 = C\,(x, y, z)\, e^{2\pi i (\sigma_x^0 x + \sigma_y^0 y + \sigma_z^0 z)}, \tag{15}$$

wo die Funktion C eine glatte Raumfunktion ist, die nur in der Umgebung u eines Punktes x_0, y_0, z_0 merklich von Null verschieden ist. Sodann bemerken wir, daß, wenn das Potential U innerhalb u konstant und gleich U_0 wäre, das Teilchen sich als frei verhalten würde, so daß in erster Näherung das Resultat (1.42) gültig wäre. Dies bedeutet, daß nach einer kurzen Zeit Δt die Wellengruppe sich über einen Abstand $\vec{v}\,\Delta t$ ($\vec{v}$ = klassische Geschwindigkeit eines Teilchens mit Impulskomponenten $h\sigma_x^0$, $h\sigma_y^0$, $h\sigma_z^0$) verschoben hat und jetzt durch:

$$\psi'_{\Delta t} = C\,(x - v_x \Delta t,\ y - v_y \Delta t,\ z - v_z \Delta t)\, e^{2\pi i [(\sigma_x^0 x + \sigma_y^0 y + \sigma_z^0 z) - \nu^0 \Delta t]} \tag{16}$$

dargestellt wird, wo $h\nu^0 - U_0$ der klassischen kinetischen Energie gleich ist. Ist nun U innerhalb u räumlich variabel, so entwickeln wir:

$$U - U_0 = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_0 (x - x_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_0 (y - y_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_0 (z - z_0), \tag{17}$$

wo $U_0 = U\,(x_0, y_0, z_0)$, und wir nehmen an, daß die angeschriebenen Terme zur Darstellung von U innerhalb u genügen.

Nach (8) wird man jetzt für die Wellenfunktion zur Zeit Δt schreiben müssen:

$$\psi_{\Delta t} = \psi'_{\Delta t} - \frac{2\pi i}{h}\,(U - U_0)\,\psi_0 \Delta t.$$

Der Faktor i im zweiten Term rechts bedeutet, daß der Unterschied zwischen $\psi_{\Delta t}$ und $\psi'_{\Delta t}$ als eine Änderung der Phase von $\psi'_{\Delta t}$ beschrieben werden kann, und zwar so, daß gilt:

$$\psi_{\Delta t} = \psi'_{\Delta t}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(U - U_0)\Delta t}.$$

Da $U - U_0$, ebenso wie die Phase von $\psi'_{\Delta t}$, linear in x, y, z ist, gilt dasselbe für die Phase von $\psi_{\Delta t}$. Die von x, y, z abhängigen Terme heißen offenbar:

$$2\pi i \left\{\left[\sigma_x^0 - \frac{1}{h}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_0 \Delta t\right] x + \left[\sigma_y^0 - \frac{1}{h}\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_0 \Delta t\right] y + \left[\sigma_z^0 - \frac{1}{h}\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_0 \Delta t\right] z\right\}.$$

Im Hinblick auf die quantentheoretische Deutung der Phase bedeutet dies aber, daß die (annäherungsweise definierten) Impulskomponenten des Wellenpakets sich um

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_0 \Delta t, \quad -\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)_0 \Delta t, \quad -\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_0 \Delta t$$

vermehrt haben, d. h. gerade um die Beträge, die klassisch der Kraftwirkung des Potentialfeldes auf ein Teilchen in x_0, y_0, z_0 entspricht. In einem folgenden Zeit-

intervall $\Delta t \to 2\Delta t$ hat man folglich auch mit einem entsprechend veränderten Wert der Wellengruppengeschwindigkeit zu rechnen, und die Gruppe wird bei ihrer Fortpflanzung die klassische Beschleunigung aufweisen, insofern diese Fortpflanzung definiert ist.

Hängt U nicht explizite von der Zeit ab, so ist ν_0 in (16) gleich der klassischen zeitlich konstanten Energie dividiert durch h. Die zeitliche Variation der Wellenfunktion wird also im Laufe der Zeit der Hauptsache nach immer durch den Exponentialfaktor $e^{-2\pi i \nu_0 t}$ beschrieben, jedenfalls an denjenigen Stellen, wo sie merklich von Null verschieden ist.

§ 13. Die physikalische Deutung der Wellenfunktion.

Wir schreiten jetzt zur wichtigen Frage der physikalischen Deutung der Wellenfunktion ψ. Die Sachlage ist folgende. Aus physikalischen Messungen und daran anschließenden theoretischen Erörterungen hat man die Auffassung entwickelt, es liege in einem gegebenen Fall ein physikalisches System vor, das klassisch als ein Massenpunkt in einem Kraftfelde zu beschreiben ist (Beispiel: das Wasserstoffatom, aufgefaßt als ein Elektron im elektrischen Felde des Kerns). Klassisch ist die physikalische Situation in einem solchen System in jedem Augenblick vollkommen beschreibbar durch sechs Bestimmungsstücke, etwa durch die Werte der drei Raumkoordinaten und der drei Impulskomponenten, oder auch von sechs geeigneten Funktionen dieser sechs Variabeln; und zwar so, daß das kausale Kraftgesetz uns prinzipiell ermöglicht, aus der Angabe dieser Größen zu einem Zeitpunkt ihre Werte zu irgendeinem andren Zeitpunkt zu bestimmen. Schon aus den Ausführungen über das freie Teilchen sieht man nun, daß in der Quantentheorie die Möglichkeit einer solchen scharfen Definition der sechs in Frage stehenden Werte zu einem gegebenen Zeitpunkt aufgegeben werden muß. Trotzdem ist zu bemerken, daß bei der Deutung irgendeines Versuches, der zur Erforschung der Eigenschaften des Systems ausgeführt wird, die Wechselwirkung, welche zwischen Versuchsapparatur und System stattfindet, sich nur mit Hilfe von klassischen Begriffen charakterisieren läßt. Im besonderen hat man sich dabei etwa auf den Ort oder auf den Impuls (oder auf die Geschwindigkeit, oder auf das Impulsmoment oder dergleichen) des Teilchens im Kraftfelde zu berufen; andere Attribute des Systems stehen uns überhaupt nicht zur Verfügung.

Im allgemeinen erstreckt sich die Wechselwirkung zwischen System und Versuchsapparat über eine endliche Zeitspanne, und die Beschreibung dieser Wechselwirkung würde rein klassisch schon die explizite Hineinbeziehung des im System herrschenden Potentialfeldes und der Wechselwirkungskräfte erfordern. Nach der Art physikalischer Abstraktion darf man aber Gedankenversuche betrachten, welche zur Erforschung und Definition des physikalischen Zustands des Systems zu einem ganz bestimmten Zeitpunkt geeignet sind. Als Beispiel denken wir an den schon S. 30 erörterten akademischen Versuch, bei dem plötzlich

ein Raumteil durch feste Wände umgeben wird, und nachgeschaut wird, ob das Teilchen sich drinnen befindet. Ein andres Beispiel wäre, daß plötzlich das Kraftfeld des Systems aufgehoben wird, um so eine nachfolgende Geschwindigkeits- oder Impulsmessung zu ermöglichen. Sieht man solche „Instantanversuche" auch in der Quantentheorie als berechtigt an — im entgegengesetzten Falle hätte man sich näher zu überlegen, welcher Sinn der Behauptung: „das System besteht aus einem Massenpunkt in einem Kraftfeld" beizulegen wäre — so gelangt man im Hinblick auf das prinzipielle Auftreten von Wahrscheinlichkeitsgesetzen in der Quantentheorie und auf die Deutung der Wellenfunktion bei freien Teilchen zur folgenden Auffassung: *die physikalische Situation in einem mechanischen System soll durch eine Wellenfunktion ψ derart charakterisiert sein, daß diese Funktion uns in den Stand setzt, quantitative Wahrscheinlichkeitsgesetze für die Verteilung irgendeiner mechanischen Größe über ihre möglichen Werte anzugeben.* Unter mechanischer Größe ist dabei gemeint eine Größe, welche im entsprechenden klassischen mechanischen Problem bedeutungsvoll ist und im allgemeinen als Funktion der Raumkoordinaten und Impulskomponenten dargestellt wird.

Bei Beschränkung auf eine nicht-relativistische Behandlungsweise hat es sich in der Tat als möglich erwiesen, die Theorie so zu entwickeln, daß die Wellenfunktion, welche der SCHRÖDINGER-Gleichung genügt, im oben gemeinten Sinn die instantane physikalische Situation in erschöpfender Weise charakterisiert, d. h. daß sie auf alle klassisch sinnvollen Fragen betreffs dieser Situation eine Antwort im Sinne einer Wahrscheinlichkeitsaussage gestattet. Die allgemeine Behandlung dieses Problems ist dem vierten Abschnitt vorbehalten; dort werden wir auch sehen, wie man sich von der Beschränkung auf die instantane Situation befreien kann (Abschn. 4, § 43). An dieser Stelle wollen wir nur die Wahrscheinlichkeitsfunktionen untersuchen, die sich auf den Ort und auf den Impuls des Teilchens beziehen.

§ 14. Wahrscheinlichkeitsdichte und Wahrscheinlichkeitsstrom.

Zuerst fragen wir nach einer Wahrscheinlichkeitsfunktion $J(x, y, z)$, die als „Wahrscheinlichkeitsdichte" aufgefaßt werden kann, d. h. genau so wie beim freien Teilchen (vgl. S. 29) soll $J\,dV$ die Wahrscheinlichkeit dafür bedeuten, daß das Teilchen sich zur Zeit t im Raumelement $dV = dx\,dy\,dz$ befindet. Die Anforderungen, welchen J genügen soll, werden wiederum befriedigt durch den einfachen Ansatz:

$$J = \psi^*\psi = |\psi|^2. \tag{18}$$

Erstens ist J immer positiv; sodann verlangt die Bedeutung von J das Zurechtbestehen der Normierungsbedingung:

$$\int J\,dV = \int \psi^*\psi\,dV = 1, \tag{19}$$

wobei das Integral über den ganzen Raum erstreckt ist. Mittels der SCHRÖDINGER-Gleichung (8) beweist man nun einfach, daß das Integral $\int J\,dV$, falls es konvergiert,

zeitlich konstant ist, so daß (19) automatisch für alle Zeiten erfüllt ist, wenn es nur für einen Zeitpunkt gilt.

Der Beweis verläuft genau so, wie auf S. 36, indem man den Imaginärteil der mit ψ^* multiplizierten SCHRÖDINGER-Gleichung (8) betrachtet:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi^* \Delta\psi + U\psi^*\psi = -\frac{h}{2\pi i}\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial t}.$$

Subtraktion der konjugierten Gleichung:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\psi\Delta\psi^* + U\psi\psi^* = +\frac{h}{2\pi i}\psi\frac{\partial\psi^*}{\partial t}$$

ergibt nach Multiplikation mit $\frac{2\pi i}{h}$:

$$\frac{h}{4\pi i m}(\psi^*\Delta\psi - \psi\Delta\psi^*) = \operatorname{div}\frac{h}{4\pi i m}(\psi^* \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\psi^*) = -\frac{\partial}{\partial t}(\psi\psi^*)$$

oder:

$$\operatorname{div}\vec{S} + \frac{\partial J}{\partial t} = 0, \tag{20}$$

wenn $\vec{S}$, genau so wie in (1.55), den Vektor

$$\vec{S} = \frac{h}{4\pi i m}(\psi^* \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\psi^*) \tag{21}$$

darstellt.

Integriert man (20) über den ganzen Raum, so folgt, daß $\int J\,dV$ konstant bleibt, falls dieses Integral konvergiert und [vgl. (1.51)] zu gleicher Zeit $\vec{S}$ im Unendlichen genügend schnell nach Null geht.

Das Zurechtbestehen der Kontinuitätsgleichung (20) führt uns, unter Berufung auf die Ausführungen beim freien Teilchen (S. 32) sofort auf die physikalische Deutung des Vektors $\vec{S}$ als Wahrscheinlichkeitsstrom, d. h. $(\vec{S}\cdot\vec{df})dt$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Teilchen innerhalb des Zeitelements dt das Flächenelement $\vec{df}$ in positiver Richtung durchquert, vermindert um die Wahrscheinlichkeit für Durchquerung in die entgegengesetzte Richtung.

Ein Gedankenversuch, der geeignet wäre, eine solche Durchquerung festzustellen, gehört streng genommen nicht zu den „Instantanversuchen", von denen auf S. 48 die Rede war, denn ein solcher Versuch muß ja prinzipiell eine gewisse, wenn auch sehr kleine Zeit, dauern. Daß trotzdem nur der Instantanwert von ψ in (21) auftritt und das Kraftfeld keine Rolle spielt, hängt offenbar damit zusammen, daß klassisch die Geschwindigkeit des Teilchens nur vom instantanen Impuls und nicht von der Kraft abhängt. Für die allgemeine korrespondenzmäßige Behandlung des Wahrscheinlichkeitsstroms vgl. S. 165.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte J wird oft auch folgendermaßen interpretiert: das Teilchen ist nicht mehr wie früher jeweils in einem wohldefinierten Raumpunkte lokalisiert, sondern es ist sozusagen über den ganzen Raum gemäß der Dichtefunktion J ausgedehnt. Besitzt es eine Ladung e, so sagt man, diese Ladung sei über den Raum in bestimmter Weise „verschmiert", und man spricht von einer kontinuierlichen *Ladungswolke*, in der die *Ladungsdichte* eJ und die *Stromdichte* $e\vec{S}$ herrschen. Obgleich dieses anschauliche Bild sich einerseits bei vielen

Anwendungen in natürlicher Weise an die mathematische Berechnung der Wirkung des Teilchens auf fremde Teilchen oder Systeme anschließt (vgl. Abschn. 5 § 52), so verführt es andrerseits leicht zu einer allzu simplistischen, quasi-anschaulichen Auffassung der Quantenmechanik, die ihrem Wesen nicht gerecht wird. Im besondern sei gewarnt vor der Ansicht, die korpuskulare Natur der Elementarteilchen sei abgetan, und sei nach der Quantentheorie zu ersetzen durch eine Theorie, wo nur von einer stetigen Ladungs- und Stromverteilung die Rede ist.

§ 15. Das Wahrscheinlichkeitsverteilungsgesetz der Impulskomponenten.

Wir wollen jetzt nach der Wahrscheinlichkeitsfunktion fragen, welche quantitativ zum Ausdruck bringt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich die Impulskomponenten des Teilchens in einem gegebenen Augenblick zwischen den Grenzen $P_x \to P_x + dP_x$, $P_y \to P_y + dP_y$, $P_z \to P_z + dP_z$ befinden. Heuristisch bietet sich eine äußerst einfache Lösung dieses Problems dar, eine Lösung, die sich bei der Entwicklung der Theorie vollkommen bewährt hat. Wir betrachten wiederum die Auflösung der Wellenfunktion $\psi_0\,(x, y, z)$ zur Zeit $t = 0$ in ebene Sinuswellen nach der Art eines FOURIER-Integrals:

$$\psi_0 = \int A(\sigma_x \sigma_y \sigma_z) e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z, \tag{22}$$

wobei die Integration über den ganzen Wellenzahlenraum $\sigma_x \sigma_y \sigma_z$ erstreckt ist. Es gilt dann [vgl. (1.28) und (1.48)]:

$$A = \int \psi_0 e^{-2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}\, dx\, dy\, dz \tag{23}$$

und

$$\int \psi^* \psi\, dx\, dy\, dz = \int A^* A\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z = 1. \tag{24}$$

Wird zur Zeit $t = 0$ das Kraftfeld plötzlich zum Verschwinden gebracht, so hat man für $t = 0$ also mit einem freien Teilchen zu tun, an dem man mittels (oft unter gleichen Umständen wiederholter) Interferenzversuche Messungen der Wellenzahlen ausgeführt denken kann. Aus der Anwesenheit von Wellenzahlen mit bestimmten Werten $\sigma_x \sigma_y \sigma_z$ wird man da auf das Vorkommen von entsprechenden Impulskomponenten $P_x = h\sigma_x$ usw. schließen. Nach (22) wird man aber allerhand Werte für die Wellenzahlen feststellen können; ihr relatives Vorkommen, also auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Impulskomponenten, ist durch die Amplitudenfunktion $A\,(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ bestimmt. Wegen (24) und in Analogie zum klassischen physikalischen Problem von der Energieverteilung einer Wellenbewegung über die Wellenlängen ist der einzig mögliche Ansatz, daß:

$$A^* A\, d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z = \frac{|A|^2}{h^3}\, dP_x\, dP_y\, dP_z \tag{25}$$

die Wahrscheinlichkeit vorstellt, daß die Impulskomponenten innerhalb $P_x \to P_x + dP_x$ usw. liegen. Die Funktion A ist dabei unmittelbar mittels (23) aus der Wellenfunktion zu berechnen. Andre Möglichkeiten sind ausgeschlossen, weil A — abgesehen von (24) — vollkommen willkürlich ist. Überdies führt eine

nähere Analyse von den erwähnten Interferenzversuchen an Hand der Gesetze für freie Teilchen eindeutig zu (25); mathematisch unterscheidet diese Analyse sich nicht von den Überlegungen, mittels derer man etwa in der Lichttheorie die physikalische Bedeutung von der Verteilung der Lichtenergie über verschiedene Wellenlängen klarlegt.

Versuche, aus denen sich etwas über die instantanen Werte der Impulse ableiten läßt, kann man sich auch im Prinzip derart ausgeführt denken, daß gegen das Massenteilchen ein anderes Teilchen (eventuell ein Lichtquantum) geschossen wird. Wenn es gelingt, die Zeitdauer des Zusammenstoßes genügend kurz zu machen, während der Impuls des zweiten Teilchens vor und nach dem Stoß genügend genau bestimmbar ist, so wird die Heranziehung der Erhaltungssätze bei der Deutung der Resultate der oft unter gleichen Vorbedingungen ausgeführten Versuche uns Daten über den ursprünglichen Impuls des ersten Teilchens liefern. Solche Versuche (wir wollen hier nicht genauer auf ihre Analyse eingehen) sind einerseits weniger akademisch als der oben erwähnte Gedankenversuch, wo das Potentialfeld plötzlich zum Verschwinden gebracht wird. Andrerseits sind sie aber viel indirekter und außerdem prinzipiell nicht verschiedenartig, jedenfalls nicht vom Standpunkte der heutigen, hier in Rede stehenden allgemeinen nichtrelativistischen Quantenmechanik.

Im Falle eines freien Teilchens ist die Funktion A, also auch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Impulswerte, zeitlich konstant; beim Teilchen im Kraftfelde ist sie aber im allgemeinen zeitveränderlich. Dies entspricht bei der klassischen Bewegung der Aussage, daß der Impuls im ersten Fall konstant, im zweiten aber veränderlich ist.

§ 16. Die Unbestimmtheitsrelationen. Die Definierbarkeit der Energie.

Was die Güte betrifft, mit der gleichzeitig die Koordinaten und Impulskomponenten des Massenteilchens im günstigsten Falle definierbar wären, so ist die Sachlage offenbar nicht verschieden von der beim freien Teilchen. Besitzt z. B. $|\psi_0|^2$ nur in einem kleinen Δx-Bereich der x-Koordinate merklich von Null verschiedene Werte, d. h. ist der Wert dieser Koordinate bis auf eine Größe der Ordnung Δx definiert, so muß die Unbestimmtheit ΔP_x, mit der die Angabe des Wertes der Impulskomponente P_x behaftet ist, mindestens von der Ordnung $\frac{h}{\Delta x}$ sein. Kurzum, es gelten für die Koordinaten und Impulse die in Abschn. 1, § 5 besprochenen HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelationen (1.41).

Mit der vierten Unbestimmtheitsrelation (1.46) liegt die Sache aber etwas anders. Diese brachte die Reziprozität zwischen der Definition der Energie und Zeitkoordinate zum Ausdruck:

$$\Delta E \cdot \Delta t \gtrsim h. \tag{26}$$

Bei freien Teilchen, bei denen die Energie nur vom Impuls abhängt, konnte diese Relation als einfache Konsequenz der drei ersten Unbestimmtheitsrelationen

aufgefaßt werden, und Δt war etwa die Unbestimmtheit im Zeitpunkt, in dem das Teilchen eine gegebene Fläche passiert (vgl. S. 26). Sobald ein Kraftfeld vorhanden ist, bleibt eine so einfache Deutung von (26) nur noch möglich, wenn man unter ΔE die Unbestimmtheit ΔT in der kinetischen Energie T versteht und außerdem nur so kleine Werte von Δt zuläßt, daß innerhalb Δt die Kraft keinen merklichen Einfluß auf T hat. Trotzdem kann (26) in der Quantenmechanik eine allgemeine Bedeutung zugeschrieben werden, die eng zusammenhängt mit der allgemeinen Gültigkeit des Energiesatzes. Die Ansätze der quantenmechanischen Behandlung von freien Massenpunkten verallgemeinernd und im Hinblick auf die Überlegungen in § 12 führen wir die quantentheoretische Grundanschauung ein, daß *die Definitionsmöglichkeit der Energie irgendeines Systems immer gemäß* $E = h\nu$ *mit der Definitionsmöglichkeit der Frequenz eines Wellenvorgangs verknüpft ist.* Aus dieser Anschauung folgt formal, daß, wenn bei irgendeinem Problem die physikalische Situation eines Systems nur während eines endlichen Zeitverlaufes Δt „in Betracht kommt" oder „ins Auge gefaßt wird" (vgl. Abschn. 3, § 33), die Angabe der Frequenz irgendeines Wellenvorgangs, der sich auf dieses System bezieht, mit einer Unschärfe der Größenordnung $\frac{1}{\Delta t}$ behaftet ist[1]). Die Energieangabe kann daher nur mit einer Unschärfe

$$\Delta E = h\Delta\nu = \frac{h}{\Delta t}$$

erfolgen. Der physikalische Sinn dieser Relation besteht darin, daß, *wenn bei der Deutung irgendeines Vorganges einem System zur Zeit t die Energie E beigelegt wird, das Produkt der Unschärfen in den Wertangaben von t und E mindestens von der Größenordnung h ist*[2]).

§ 17. Energieeigenwerte und Eigenfunktionen.

Fragen wir jetzt im besonderen nach der Energie des Systems: ein Massenteilchen in einem Kraftfelde, unter Zugrundelegung des Quantenpostulats $E = h\nu$. Soll eine physikalische Situation dieses Systems einem Zustand wohldefinierter Energie entsprechen, so werden wir nach diesem Postulat erwarten, daß die Wellenfunktion ψ rein harmonisch in der Zeit ist mit einer Frequenz $\nu = \frac{E}{h}$. Wir machen den Ansatz:

$$\psi(x, y, z, t) = \varphi(x, y, z)\, e^{-\frac{2\pi i E}{h} t}. \tag{27}$$

[1]) Dies entspricht dem mathematischen Satz, daß in der FOURIER-Integraldarstellung von $C(t)e^{-2\pi i\nu t}$, wo $C(t)$ eine glatte Funktion ist, die nur für $t_0 < t < t_0 + \Delta t$ merklich von Null verschieden ist, nur Frequenzen in einem Bereich um ν herum von der Größenordnung $\Delta\nu = \frac{1}{\Delta t}$ merklich vertreten sind. Vgl. die Ausführungen auf S. 122.

[2]) Im besonderen folgt daraus, daß der Zeitpunkt, an dem ein System durch Wechselwirkung mit einem anderen eine gewisse Energieänderung erfährt, desto schlechter definierbar sein soll, je besser der Betrag des Energieumsatzes definiert ist.

Der zeitabhängige Exponentialfaktor ist nicht nur in Übereinstimmung mit der Weise, in der die Zeit bei der Beschreibung eines freien Teilchens mittels einer Wellenfunktion auftrat [vgl. (1. 27), (1. 57)], sondern auch mit der approximativen Beschreibung der Fortpflanzung eines Wellenpakets in einem Kraftfelde, von der in § 12 die Rede war [vgl. (16)]. Setzen wir diese Lösung in die SCHRÖDINGER-Gleichung (8) ein, so erhalten wir eine Differentialgleichung für die zeitunabhängige Funktion φ:

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \Delta\varphi + U\varphi = E\varphi$$

oder:

$$\Delta\varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\varphi = 0. \tag{28}$$

Diese Differentialgleichung hat offenbar nur einen Sinn, wenn die Potentialfunktion U die Zeit nicht enthält, d. h. wenn das Kraftfeld zeitlich konstant ist. Sie wird bezeichnet als die *zeitfreie* SCHRÖDINGER*sche Differentialgleichung* und wurde von SCHRÖDINGER in seiner ersten Abhandlung über die Wellenmechanik aufgestellt[1]), während die Aufstellung der zeitabhängigen Gleichung (8) erst später erfolgte[2]).

Die Gleichung (28) kann für willkürliches U nicht allgemein mittels Quadraturen gelöst werden; sie stellt uns daher in den meisten Fällen vor ein außerordentlich schwieriges mathematisches Problem. Für gewisse Typen von U-Funktionen kann man sich aber eine allgemeine Einsicht in die Natur der Lösungen verschaffen, und es gelten da Besonderheiten, welche für die Quantentheorie von weittragender Bedeutung sind. Zunächst hat sich herausgestellt, daß *in einem vorgelegten Fall fast immer nur einer kleinen Gruppe unter allen möglichen mathematischen Lösungen physikalischer Sinn beigelegt werden kann, und zwar so, daß physikalisch bedeutungsvolle Lösungen nur für bestimmte Werte oder Wertbereiche von E existieren. Diese Werte nennt man die „Eigenwerte der Energie" und die entsprechenden Lösungen die zu diesen Eigenwerten gehörigen „*SCHRÖDINGER*schen Eigenfunktionen"*.

Ein Kriterium dafür, daß eine Lösung von (28) als physikalisch bedeutungsvoll erscheint, bietet sich sofort dar. Man wird ja fordern, daß die Wellenfunktion

$$\psi = \varphi e^{-\frac{2\pi i E}{h}t}$$

der Normierungsbedingung

$$\int|\psi|^2 dV = \int|\varphi|^2 dV = 1 \tag{29}$$

genügen soll, denn nur in diesem Fall wird ψ, seiner Deutung nach, die physikalische Situation eines Teilchens in einem Kraftfelde charakterisieren. Findet man für einen gegebenen E-Wert eine Lösung derart, daß $\int|\varphi|^2 dV$ zwar endlich ist, aber

[1]) E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **79**, 361. 1926.
[2]) E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **81**, 109. 1926.

nicht gleich Eins, so wird man durch Multiplikation von φ mit einem geeigneten Faktor sofort eine normierte Lösung herstellen können.

Bei den in den tatsächlichen Anwendungen vorkommenden Einteilchenproblemen ist die Sachlage folgende: Die Eigenwerte E, für die (28) quadratisch integrable Lösungen φ besitzt, bilden eine endliche oder unendliche *diskrete* Mannigfaltigkeit, d. h. ist E_0 einer dieser Eigenwerte, so besteht ein endlicher Bereich

$$E_0 - \delta_1 < E < E_0 + \delta_2$$

(δ_1 und δ_2 beide positiv) innerhalb dessen E_0 der einzige Eigenwert der erwähnten Art ist.

An einem einfachen Beispiel wollen wir dies erläutern. Dazu betrachten wir zunächst anstatt der Differentialgleichung (28), die sich auf ein dreidimensionales Problem bezieht, die mathematisch analoge, aber sonst viel einfachere Gleichung des entsprechenden eindimensionalen Problems:

$$\varphi'' + C(E - U)\varphi = 0, \qquad \left(\varphi'' = \frac{d^2\varphi}{dx^2}, \quad C = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\right), \tag{30}$$

wo U eine gegebene „Potentialfunktion" einer einzigen Variabelen x bezeichnet, und die gesuchte φ-Funktion auch nur von x abhängt. C ist eine positive numerische Konstante. Wir brauchen nur reelle φ zu untersuchen, da von einem komplexen φ, das (30) befriedigt, sowohl der Realteil wie der Imaginärteil je für sich (30) befriedigt. Wir fragen nun speziell nach Lösungen, für die $\int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi|^2 dx$ konvergiert.

Es sei im besonderen U eine glatte Funktion mit einem einzigen Minimum; das Minimum liege bei $x = 0$ und es sei $U(0) = 0$. Es strebe U für $|x| \to \infty$ in irgendwelcher Weise nach unendlich. Die Funktion $U = \alpha x^2$ (das Potential eines eindimensionalen Oszillators) liefert ein konkretes Beispiel. Aus

$$\varphi''/\varphi = -C(E - U)$$

sieht man, daß in einem Punkte x, wo $\varphi(x) \neq 0$, die Kurve, die $\varphi(x)$ darstellt, derart gekrümmt ist, daß sie ihre konvexe oder konkave Seite der x-Achse zuwendet, je nachdem $C(E - U)$ negativ oder positiv ist. Wäre $C(E - U)$ konstant und gleich dem negativen Betrag $-a^2$, so hätte (30) die zwei Lösungen $e^{\pm ax}$. Wäre dagegen $C(E - U)$ positiv konstant und zwar gleich $+a^2$, so wären die zwei Lösungen $\cos ax$ und $\sin ax$. Wir führen die Ausdrucksweise ein: in einem Gebiet, wo $E - U < 0$, verhält φ sich „exponentiell", in einem Gebiet, wo $E - U > 0$, verhält φ sich „oszillatorisch". Wenn E irgendeinen positiven Wert hat, so besitzt $E - U$ zwei Nullpunkte, die wir mit x_1 und x_2 bezeichnen wollen ($x_1 < 0 < x_2$, siehe Fig. 1), und die wir die klassischen Umkehrpunkte nennen, weil in dem entsprechenden klassisch-mechanischen Problem ein Teilchen mit dieser Energie E zwischen x_1 und x_2 hin und her pendeln würde. Im Gebiet $-\infty < x < x_1$ (Gebiet I), sowie im Gebiet $x_2 < x < \infty$ (Gebiet III) verhält φ

sich exponentiell, im Gebiet $x_1 < x < x_2$ (Gebiet II) dagegen oszillatorisch. In x_1 und x_2 besitzt die φ-Kurve Wendepunkte. Es sei jetzt in einem willkürlichen Punkt x_0 in I der Wert von $\varphi(x_0)$ und von $\varphi'(x_0)$ willkürlich vorgegeben; damit ist eine ganz bestimmte Lösung von (30) ausgezeichnet. Bei festgehaltenem $\varphi(x_0)$ hängt der Verlauf der φ-Kurve nach links offenbar davon ab, wie groß $\varphi'(x_0)$ gewählt wurde. Ist $\varphi'(x_0)$ negativ oder nicht zu groß positiv, so strebt $\varphi(x)$ für $x \to -\infty$ offenbar nach $+\infty$, ohne jemals negative Werte anzunehmen (Kurven K_1, K_2 in Fig. 1); ist $\varphi'(x_0)$ positiv, und nicht zu klein, so wird die φ-Kurve die x-Achse irgendwo schneiden und für $x \to -\infty$ nach $-\infty$ streben (Kurve K_3 in Fig. 1). Offenbar gibt es einen und nur einen bestimmten $\varphi'(x_0)$-Wert, für den $\varphi(x)$ gerade nach Null strebt, wenn x nach $-\infty$ strebt (Kurve K_4), und nur diese Lösung wird einem quadratisch integrierbaren φ entsprechen können. Jede andere Lösung derselben Art wird sich von der ersten nur um einen konstanten Faktor unterscheiden. Sehen wir jetzt nach, wie die K_4-Kurve sich rechts von x_1 benimmt. In x_1 hat sie einen Wendepunkt, und in II verhält sie sich oszillatorisch. In der Figur ist E so klein gewählt, daß sie in II noch nicht zum Schnitt mit der x-Achse gelangt. In III verhält sich K_4 wieder exponentiell, und zwar so, daß sie für $x \to \infty$ im allgemeinen gegen $+\infty$ oder $-\infty$ strebt; unsere Lösung ist im allgemeinen also doch nicht quadratisch integrabel. In Fig. 1 entspricht K_4 einem so kleinen E-Wert, daß φ in III immer positiv bleibt und gegen $+\infty$ geht. Konstruiert man jetzt die analoge K_4'-Kurve (Fig. 2) für ein etwas größeres E, so liegen die neuen Umkehrpunkte x_1' und x_2' weiter auseinander, die Kurve biegt sich stärker in II, und das φ' in x_2' ist jetzt kleiner, als es vorher in x_2 war; die gezeichnete Kurve entspricht dem Fall, wo in III das φ durch Null geht und für $x \to \infty$ nach $-\infty$ strebt. Offenbar liegt zwischen E und E' ein Wert E'' derart, daß die entsprechende K_4''-Kurve gerade in III gegen Null geht für $x \to \infty$. Für diesen E-Wert haben wir offensichtlich eine quadratisch-integrable Lösung vor uns, denn wenn U für $x \to \infty$ nach unendlich geht, fällt eine Lösung, die

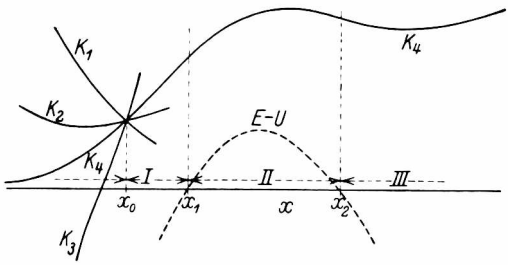


Fig. 1. Die Lösungen $\varphi(x)$ der zeitfreien SCHRÖDINGER-Gleichung bei vorgegebenem $\varphi(x_0)$.

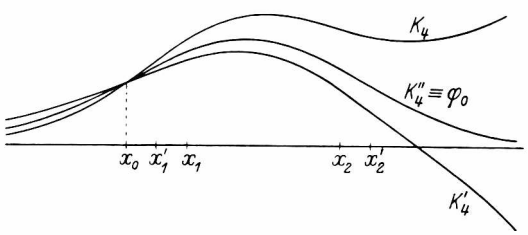


Fig. 2. Konstruktion einer quadratisch integrablen Lösung φ_0 der SCHRÖDINGER-Gleichung.

dabei nach Null geht, offenbar nach der Art einer exponentiellen Funktion sehr schnell ab.

Wir haben somit in qualitativer Weise das Vorhandensein eines diskreten Eigenwertes E und seiner zugehörigen Eigenfunktion erkannt. Man sieht leicht, daß es keine kleineren Eigenwerte gibt. Daß es größere gibt, und zwar in unendlicher Anzahl, erkennt man, indem man sich die zu K_4 analogen Lösungen von (30) für anwachsende Werte von E konstruiert denkt. Da wird es zunächst einen E-Wert geben, für den die φ-Kurve im II-Gebiet so stark nach der x-Achse zurück krümmt, daß sie diese sogar schneidet, durch ein Minimum geht, beim zweiten Umkehrpunkt aber noch immer negativ ist, und zwar so, daß sie in III negativ bleibt und sich der x-Achse asymptotisch anschließt. So entsteht eine

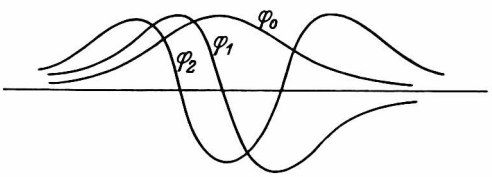


Fig. 3. Eigenfunktionen mit 0, 1, 2 Nullpunkten im Endlichen.

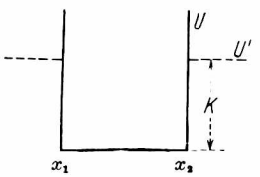


Fig. 4. Potentialfeld eines Teilchens zwischen idealreflektierenden Wänden.

Eigenfunktion mit einem Nullpunkt in II. In analoger Weise erkennt man sodann das Vorhandensein von Eigenwerten, wofür die zugehörige Lösung 2, 3, ..., n Nullpunkte in II besitzt (Fig. 3). Diese Anzahl können wir als Index benutzen, derart, daß die zum Eigenwert E_n gehörigen Eigenfunktion φ_n gerade n Nullpunkte zwischen den Umkehrpunkten besitzt. Es gilt offenbar $E_0 < E_1 < E_2 \ldots$, und die Eigenwerte streben mit wachsendem n gegen unendlich.

In unserem Beispiel hatte die U-Funktion nur ein einziges Minimum; unter Benutzung unseres qualitativen Konstruktionsverfahrens sieht man aber leicht, daß bei beliebigem für $x \to \infty$ und $x \to -\infty$ nach unendlich strebendem U eine Reihe diskreter und ins Unendliche wachsender Eigenwerte E_n existiert, wobei der Index wiederum die Anzahl der Nullpunkte (im Endlichen) des zugehörigen φ-Wertes bedeutet.

Ein besonders einfacher Spezialfall ist der, wo U die in Fig. 4 angegebene Form hat, d. h. $U = \infty$ für $x < x_1$ und $x > x_2$ und $U = 0$ für $x_1 < x < x_2$. Betrachten wir diesen Fall als Grenzfall einer Funktion U', die für $x_1 < x < x_2$ auch $= 0$ ist, für $x < x_1$ und $x > x_2$ aber einer Konstanten K gleich ist, die nach unendlich streben soll. In den drei Gebieten I, II, III, ist die Wellengleichung (30) exakt lösbar; an den Stellen x_1 und x_2 sind φ und φ' kontinuierlich, während φ'' offenbar einen Sprung erleidet. Es gilt in I: $\varphi = A e^{x\sqrt{C(K-E)}}$, woraus folgt

$$\frac{\varphi'(x_1)}{\varphi(x_1)} = \sqrt{C(K-E)}.$$

Damit φ in II endliche Werte erhält, muß also im Grenzfall $K \to \infty$ der Funktionswert $\varphi(x_1)$ gleich Null werden. Im klassischen eindimensionalen Problem entspricht U der Anwesenheit einer idealisierten festen Wand in x_1 und einer in x_2 derart, daß ein freies Teilchen zwischen den zwei Wänden hin und her reflektiert wird. In dem formal entsprechenden quantenmechanischen Problem ist die mathematische Aufgabe also: eine Lösung der Wellengleichung des freien Teilchens zu finden, welche an den Stellen x_1 und x_2 den Grenzbedingungen $\varphi(x_1) = \varphi(x_2) = 0$ genügt[1]). Dieses Problem ist identisch mit dem klassischen Problem der stationären Schwingungszustände einer homogenen Saite, die an ihren Endpunkten x_1 und x_2 festgehalten wird. Setzen wir $x_1 = 0$, $x_2 = a$, so lautet die Lösung offenbar:

$$\varphi_n = A \sin \frac{\pi n x}{a} \quad (n = 1, 2, \ldots). \tag{31}$$

Die Wellenzahl hat also den Wert:

$$\sigma = \frac{n}{2a},$$

und die Eigenwerte der Energie sind gegeben durch:

$$E = \frac{h^2 \sigma^2}{2m} = \frac{h^2}{8 m a^2} n^2. \tag{32}$$

Der Index n ist so gewählt, daß sie die Anzahl der Nullpunkte von φ_n zwischen den Umkehrpunkten um Eins übertrifft.

Als zweites Beispiel behandeln wir den sogenannten „eindimensionalen harmonischen Oszillator". Für diesen besitzt die Potentialfunktion die einfache Form:

$$U = \alpha x^2,$$

wo α eine positive Konstante ist und (30) nimmt die Form

$$\varphi'' + C(E - \alpha x^2)\varphi = 0$$

an. Eine leichte Rechnung[2]) zeigt, daß diese Gleichung folgende Lösungen besitzt:

$$\varphi_n = e^{+\frac{1}{2}\xi^2} \left(\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2} = H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \quad \xi = x \sqrt[4]{C\alpha}$$

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2}) \sqrt{\frac{4\alpha}{C}}, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{33}$$

Diese Funktionen φ_n besitzen, wie man leicht bestätigt, eben die Eigenschaften, welche Eigenfunktionen zukommen: für $|x| \to \infty$ gehen sie nach Null und sie

[1]) In analoger Weise sieht man leicht ein, daß beim Problem des freien Teilchens die Anwesenheit starrer Körper bedeutet: Die SCHRÖDINGER-Gleichung soll gelöst werden unter der Nebenbedingung, daß die Wellenfunktion an der Oberfläche der Körper verschwindet.

[2]) Setze $\frac{d}{d\xi} = D$. Man findet: $D^{n+2} e^{-\xi^2} = D^{n+1}(-2\xi e^{-\xi^2}) = -2\xi D^{n+1} e^{-\xi^2} - (2n+2) D^n e^{-\xi^2}$. Wird $D^n e^{-\xi^2} = \chi$ gesetzt, so ist diese Gleichung identisch mit: $e^{\frac{1}{2}\xi^2}(D^2\chi + 2\xi D\chi + (\xi^2 + 1)\chi) + e^{\frac{1}{2}\xi^2}(2n + 1 - \xi^2)\chi = 0$, oder $D^2(e^{\frac{1}{2}\xi^2}\chi) + (2n + 1 - \xi^2)(e^{\frac{1}{2}\xi^2}\chi) = 0$, d. h. $\frac{\varphi''}{\sqrt{C\alpha}} + (2n + 1 - x^2\sqrt{C\alpha})\varphi = 0$.

besitzen n Nullpunkte im Endlichen. Die Kurve $e^{-\xi^2}$ besitzt im Endlichen keinen Nullpunkt, die Kurve $\frac{d}{d\xi}(e^{-\xi^2})$ einen, die Kurve $\frac{d^2}{d\xi^2}(e^{-\xi^2})$ zwei Nullpunkte, usw. Wertet man den n-ten Differentialquotienten von $e^{-\xi^2}$ explizite aus, so erhält man die φ_n in der Form $H_n(\xi)e^{-1/2\,\xi^2}$, wo $H_n(\xi)$ ein Polynom n-ten Grades in ξ ist, mit nur geraden oder mit nur ungeraden Potenzen. Es sind dies die sogenannten „Polynome von HERMITE". Die Eigenwerte E_n liegen äquidistant $\left(\text{Abstand } \sqrt{\frac{4\alpha}{C}}\right)$.

Nach der klassischen Mechanik führt ein Teilchen mit Masse m im Kraftfelde αx^2 eine harmonische Schwingung aus, deren Frequenz ω nicht von der Amplitude abhängt und gleich $\sqrt{2\alpha/m}/2\pi$ ist. Setzt man für C seinen Wert $8\pi^2 m/h^2$ ein, so findet man also

$$\xi = 2\pi x \sqrt{\frac{\omega m}{h}}, \qquad E_n = (n + \tfrac{1}{2})\, h\omega. \tag{34}$$

Mittels der vorhergehenden Betrachtungen können wir nun auch leicht die Existenz von Eigenwerten und Eigenfunktionen bei gewissen dreidimensionalen Problemen erkennen. Wir betrachten den Fall, in dem die potentielle Energie U sich als Summe von drei Funktionen schreiben läßt, die je für sich von einer einzigen Koordinate abhängen:

$$U = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z).$$

Die Gleichung (28) läßt sich jetzt lösen unter Anwendung des Kunstgriffes der sogenannten „Separation von Koordinaten"; wir setzen eine Lösung an in der Form:

$$\varphi = \varphi^{(1)}(x) \cdot \varphi^{(2)}(y) \cdot \varphi^{(3)}(z),$$

und finden sofort[1]), daß jeder Faktor für sich allein einer gewöhnlichen Differentialgleichung genügt:

$$\begin{aligned} &\varphi^{(1)\prime\prime} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E^{(1)} - U^{(1)})\varphi^{(1)} = 0, \\ &\varphi^{(2)\prime\prime} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E^{(2)} - U^{(2)})\varphi^{(2)} = 0, \quad E = E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} \\ &\varphi^{(3)\prime\prime} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E^{(3)} - U^{(3)})\varphi^{(3)} = 0. \end{aligned} \tag{35}$$

Wenn nun jede der U-Funktionen für anwachsenden Absolutwert ihres Arguments nach unendlich strebt, sonst aber endlich bleibt, so besitzt jede der drei Gleichungen (35) eine unendliche Reihe von diskreten Eigenwerten und zugehörigen Eigenfunktionen. Es seien diese bezeichnet mit $E_k^{(1)}, E_l^{(2)}, E_m^{(3)}$ bzw. $\varphi_k^{(1)}, \varphi_l^{(2)}, \varphi_m^{(3)}$.

[1]) Einsetzen in (28) und Teilung durch φ gibt:

$$\left(\frac{\varphi^{(1)\prime\prime}}{\varphi^{(1)}} - \frac{8\pi^2 m}{h^2} U_1\right) + (\ldots.) + (\ldots.) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E = 0.$$

Diese Gleichung ist nur zu befriedigen, indem man jeden eingeklammerten Ausdruck einer Konstanten gleich setzt.

Eine quadratisch integrable Lösung von (28), also eine Eigenfunktion, ist jetzt durch:

$$\varphi_{k,\,l,\,m} = \varphi_k^{(1)}(x)\,\varphi_l^{(2)}(y)\,\varphi_m^{(3)}(z) \tag{36}$$

gegeben. Ihr entspricht der Eigenwert:

$$E_{k,\,l,\,m} = E_k^{(1)} + E_l^{(2)} + E_m^{(3)}. \tag{37}$$

Die Zahlen k, l und m in (36) können unabhängig voneinander alle Werte von 0 bis ∞ annehmen.

Als einfachen Spezialfall betrachten wir das Problem eines Teilchens, das sich in einem potentialfreien Raum innerhalb eines rechteckigen parallelepipedischen Kastens mit festen Wänden befindet. Es sind Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung für das freie Teilchen zu finden, welche an den Wänden verschwinden. Die Kantenlängen seien a, b und c. Unter Benutzung von (31), (32), (36), (37) findet man sofort, daß die (nicht-normierten) Eigenfunktionen durch:

$$\varphi = \sin\frac{\pi k x}{a}\sin\frac{\pi l y}{b}\sin\frac{\pi m z}{c}, \tag{38}$$

und die Eigenwerte durch:

$$E = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{b^2} + \frac{m^2}{c^2}\right) \tag{39}$$

gegeben sind.

§ 18. Die stationären Zustände.

Eine physikalische Situation, die durch eine Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung vom Typus $\psi = \varphi e^{-\frac{2\pi i E}{h}t}$ charakterisiert wird ($|\psi|^2$ ist integrabel) und die — dem allgemeinen Postulate $E = h\nu$ nach — einem wohldefinierten Energieinhalt des betrachteten Systems entspricht, bezeichnet man als einen *stationären Zustand des Systems*. Dieser Name wurde von BOHR 1913 eingeführt, als er zur Erklärung der Linienspektren seine berühmten Grundpostulate aufstellte. Nach dem ersten dieser Postulate wird für ein Atomsystem die Existenz einer Reihe von diskreten, d. h. um endliche Energiebeträge voneinander verschiedenen, Zuständen angenommen, derart, daß dem System in jedem solchen stationären Zustand ein bestimmter Energieinhalt beizulegen ist und daß jede Energieänderung des Systems einem Prozeß entspricht, bei dem ein vollständiger Übergang von einem stationären Zustand nach einem andren stattfindet. Das zweite BOHRsche Postulat bezog sich auf den Fall, in dem ein solcher Prozeß mit der Emission oder Absorption elektromagnetischer Strahlung verknüpft ist, und besagte, daß die emittierte oder absorbierte Strahlung monochromatisch ist, und daß ihre Frequenz, multipliziert mit dem PLANCKschen Wirkungsquantum, dem Betrage gleich ist, um den der Energieinhalt des Atoms beim Prozeß sich geändert hat. Die Quantenmechanik erlaubt nun eine nähere quantitative Deutung und Beschreibung der BOHRschen stationären Zustände; die

obigen Ausführungen zeigen, wie diese Beschreibung sich gestaltet im Falle eines Massenteilchens in einem Potentialfelde.

Vor der Entwicklung der Quantenmechanik wurde in Anschluß an BOHRS ursprüngliche Untersuchungen versucht, die stationären Zustände durch klassisch-mechanische Bewegungszustände des Systems qualitativ und quantitativ zu illustrieren. Durch die Aufstellung von sogenannten *Quantenbedingungen* schien es möglich, unter der kontinuierlichen Mannigfaltigkeit von mechanisch-möglichen Bewegungszuständen eine diskrete Reihe von Zuständen auszuzeichnen, welche als Bilder der stationären Zustände angesehen werden dürften. Besonders beim Wasserstoffatom hatte diese Methode großen Erfolg. Ganz abgesehen von den physikalisch dunklen Punkten, die ihrer Anwendung anhafteten, wurde es jedoch allmählich klar, daß sie in quantitativer Hinsicht zur Behandlung von verwickelten Atomsystemen ungeeignet war; und auch bei feineren Fragestellungen bezüglich des Wasserstoffatoms erwies sie sich als mangelhaft.

DE BROGLIE hat schon in seinen ersten Ausführungen über die Wellentheorie der Materie (1924)[1]) auf die enge Analogie zwischen den Quantenbedingungen der BOHRschen Atomtheorie und den Interferenzbedingungen bei Wellenerscheinungen hingewiesen. Im besonderen zeigte er, daß die Aussage der älteren Quantentheorie: „Unter allen mechanisch möglichen Kreisbahnen eines Massenteilchens in einem zentralen Kraftfelde entsprechen diejenigen Bahnen, in welchen das Impulsmoment einem ganzen Multiplum von $h/2\pi$ gleich ist, stationären Zuständen des Systems", äquivalent ist mit der Aussage, daß in den stationären Zuständen die Bahnlänge, d. h. der Umfang der Bahn, einem ganzen Multiplum der zum klassischen Impulse gehörigen Wellenlänge ist[2]).

SCHRÖDINGER verdanken wir die Entdeckung der Wellengleichung (28). Diese ist imstande den Wellenvorgang, welcher einem stationären Zustand entspricht, quantitativ zu charakterisieren und läßt die soeben erwähnte DE BROGLIE-sche Überlegung als eine grundsätzlich richtige, aber skizzenhafte Andeutung erscheinen. Im Fall des Wasserstoffatoms konnte er in seiner ersten Arbeit (1926)[3]) zeigen, daß die Gleichung (28) tatsächlich diskrete Eigenwerte E besitzt; diese sind genau den von der BOHRschen Spektraltheorie geforderten Energiewerten des Wasserstoffatoms gleich; die Illustration der entsprechenden stationären Zustände durch klassisch mechanische Bahnen erscheint aber als physikalisch unzutreffend und der quantitative Erfolg der älteren Quantenbedingungen mehr oder weniger als eine mathematische Kontingenz.

Die Anwendung der SCHRÖDINGER-Gleichung auf das Wasserstoffatom und andre spezielle Einteilchen-Probleme, sowie auch der mathematische Zusammen-

[1]) DE BROGLIE, loc. cit. S. 11.

[2]) Impulsmoment = Impuls × Radius = $n \times \frac{h}{2\pi}$ ist äquivalent mit: Umfang = $2\pi \times$ Radius = $n \times$ Wellenlänge = $n \times \frac{h}{\text{Impuls}}$.

[3]) E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **79**, 361. 1926. Vgl. auch § 46.

hang zwischen der quantenmechanischen Bestimmung der stationären Zustände einerseits und der älteren Anwendung von Quantenbedingungen auf klassisch-mechanische Bahnen andrerseits werden in einem späteren Abschnitt näher behandelt. Hier war es uns zunächst nur um den Nachweis zu tun, wieso das DE BROGLIEsche Grundpostulat der Wellennatur des materiellen Teilchens — nach SCHRÖDINGERS Vorgang verschärft zu einem quantitativen Gesetz für die Wellenausbreitung — in ungezwungener Weise zu dem für die frühere Entwicklung der Quantentheorie des Atoms so außerordentlich wichtigen Begriff des stationären Zustandes führt.

Wir wollen an dieser Stelle auf zwei Konsequenzen der wellenmechanischen Auffassung der stationären Zustände aufmerksam machen, welche den typischen Unterschied der älteren Beschreibung gegenüber näher illustrieren. Wir knüpfen an das auf S. 55 ff. behandelte Beispiel an, in dem die Wellenfunktionen in qualitativer Weise durch die Kurven $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2 \ldots$ (vgl. Fig. 2, 3) wiedergegeben wurden. Zunächst bemerken wir, daß diese Funktionen im ganzen x-Gebiet von Null verschieden sind, also auch im Gebiete außerhalb der klassischen Umkehrpunkte ($x < x_1$, $x > x_2$), wo $E - U$ negativ ausfällt. Nach der physikalischen Deutung der Wellenfunktion bedeutet dies, daß eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, das Teilchen auch an solchen Stellen anzutreffen, die es nach der klassischen Beschreibung niemals erreichen kann, wenn bei seiner Bewegung das System die Energie des betreffenden stationären Zustandes besitzt (die kinetische Energie wäre negativ). Allerdings ist wegen des exponentiellen Abfalls von φ diese Wahrscheinlichkeit nicht groß; sie wird desto kleiner, je größer die Anzahl der Nullpunkte ist. Beim ersten Anblick scheint hier eine Verletzung des Energieprinzips vorzuliegen. Man soll jedoch beachten, daß man bei der Deutung eines etwaigen Versuches, der die Anwesenheit des Teilchens an einer solchen Stelle nachzuweisen imstande wäre, auf die Definierbarkeit des Impulses, und daher auch der kinetischen Energie, verzichten muß, und zwar derart, daß das Eingreifen des Versuchsapparates von einem unkontrollierbaren Energieaustausch mit dem System begleitet wird.

Eine andere Besonderheit, zu der die klassische mechanische Beschreibung keine Analogie aufweist, folgt aus dem Auftreten von Nullpunkten bei den Wellenfunktionen $\varphi_1, \varphi_2 \ldots$. An diesen Stellen wird nach der Quantenmechanik das Teilchen niemals zu finden sein, während klassisch jede Stelle zwischen den Umkehrpunkten erreicht wird.

Als notwendige Ergänzung zu dem obigen historischen Exkurs sei noch bemerkt, daß HEISENBERG[1]) im Jahre 1925 unabhängig von DE BROGLIE und von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, einen Weg zur heutigen Quantenmechanik anbahnte. HEISENBERG knüpfte an die BOHRschen Grundpostulate und an das BOHRsche Korrespondenzprinzip an, machte aber bewußt keine Annahme bezüglich der Beschreibbarkeit der stationären Zustände mittels klassisch-mechanischer Bahnen. Er gelangte zu einer Behandlungsweise von Atomproblemen, die dann bald darauf — besonders durch eine Arbeit von BORN und JORDAN[2]) — zu einer mehr oder weniger abgeschlossenen Disziplin entwickelt wurde. Es hatte ursprünglich den Anschein, daß diese Disziplin — die man in Hinblick auf die prinzipielle Heranziehung der mathematischen Matrizenrechnung oft als Matrizen-

[1]) W. HEISENBERG, Z. Physik **33**, 879. 1925.

[2]) M. BORN und P. JORDAN, Z. Physik **34**, 858. 1925.

mechanik des Atoms bezeichnete — sich fremdartig verhielt gegenüber SCHRÖDINGERS wellenmechanischer Behandlung von Atomproblemen. Die formale Äquivalenz beider Methoden wurde sodann bald von SCHRÖDINGER[1]) selbst aufgedeckt; in der allgemeinen heutigen Quantenmechanik kommen beide zu ihrem Recht. In unserer Darstellung der Theorie werden wir auf die Matrizenmethode an späterer Stelle näher eingehen (Abschn. 4, § 43).

§ 19. Das Superpositionsprinzip in der Quantenmechanik.

Eine willkürlich herausgegriffene Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (8), wie man sie z. B. erhält, wenn man ψ zum Zeitpunkt $t = 0$ willkürlich vorschreibt, wird offenbar im allgemeinen nicht einem stationären Zustand vom Typus (27) entsprechen. Betrachten wir solche allgemeinere Lösungen etwas näher. Zunächst sei auf eine fundamentale Eigenschaft der Lösungen von (8) hingewiesen; wenn ψ_1 und ψ_2 zwei verschiedene Lösungen bezeichnen, so ist eine beliebige lineare Kombination von beiden, $\psi_3 = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$, wo a_1 und a_2 willkürliche komplexe Zahlen sind, wiederum eine Lösung; dies ist offenbar eine Folge davon, daß (8) eine lineare homogene Differentialgleichung ist. Sind ψ_1, ψ_2 und ψ_3 alle drei normiert, so kann man diese Tatsache folgendermaßen ausdrücken: *die physikalische Situation, die ψ_3 entspricht, wird durch Zusammensetzung oder „Superposition" der physikalischen Situationen ψ_1 und ψ_2 gebildet*[2]). Offenbar können nicht nur zwei, sondern auch eine größere Anzahl, eventuell sogar unendlich viele Situationen des Systems zu einer neuen Situation zusammengesetzt werden.

Beim freien Teilchen lag diese Superponierbarkeit schon den elementarsten Anwendungen der DE BROGLIEschen Theorie zugrunde; sie ist aber überhaupt ein tiefer Zug des ganzen Systems der heutigen Quantenmechanik und besitzt ihrer physikalischen Bedeutung nach keine Analogie in der Naturbeschreibung der klassischen Physik.

In mathematischer Hinsicht ist das Superpositionsprinzip, das klassisch auf Wellenvorgänge in materiellen Medien oder im leeren Raum Anwendung findet, offenbar äquivalent mit dem Prinzip, von dem hier die Rede ist; die Deutung der dort auftretenden Wellenfunktion hat aber nichts mit irgendeiner Undefiniertheit der physikalischen Bestimmungsstücke des Systems zu tun.

Betrachten wir insbesondere die physikalische Situation, die aus der Superposition zweier stationärer Zustände hervorgeht. Es seien die zwei normierten

[1]) E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **79**, 734. 1926. Vgl. auch C. ECKART, Phys. Rev. **28**, 711. 1926.

[2]) P. A. M. DIRAC in seinem Buche: The principles of quantum mechanics, Oxford 1930 stellt "the principle of superposition of states" an die Spitze seiner Ausführungen. Was DIRAC einfach "state" nennt, haben wir immer als „physikalische Situation" bezeichnet, und nicht einfacher als „Zustand", weil es sich um einen in bezug auf die klassischen Theorien neuartigen Begriff handelt. Die Bezeichnung „stationärer Zustand" haben wir jedoch aus historischen Gründen beibehalten.

Eigenfunktionen bzw. Energiewerte, mit φ_1 und φ_2, bzw. E_1 und E_2 bezeichnet, und es gelte $E_1 \neq E_2$. Die durch Superposition entstandene Wellenfunktion heißt:

$$\psi_3 = c_1 \varphi_1 e^{-\frac{2\pi i E_1}{h} t} + c_2 \varphi_2 e^{-\frac{2\pi i E_2}{h} t}. \tag{40}$$

Damit ψ_3 normiert sei, sind die zwei Zahlen c_1 und c_2 nicht ganz willkürlich wählbar, sondern müssen einer gewissen Relation genügen. Die einfache Rechnung ergibt:

$$1 = \int |\psi_3|^2 dV = |c_1|^2 \int |\varphi_1|^2 dV + |c_2|^2 \int |\varphi_2|^2 dV$$
$$+ \Re\mathrm{e} \left\{ c_1 c_2^* e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_1 - E_2) t} \int \varphi_1 \varphi_2^* dV \right\}, \tag{41}$$

wo $\Re\mathrm{e}$ den Realteil bezeichnet. Wegen (19) ist die Bedingung (41) erfüllt zu allen Zeiten, sobald sie für *einen* Zeitpunkt gilt. Da infolge Voraussetzung $E_1 \neq E_2$ ist, muß also das letzte Integral in (41) verschwinden:

$$\int \varphi_1 \varphi_2^* dV = 0. \tag{42}$$

Im mathematischen Sprachgebrauch drückt man das so aus: die zwei Raumfunktionen φ_1 und φ_2 sind „orthogonal" zueinander[1]).

Weil φ_1 und φ_2 beide normiert angenommen sind, gilt nach (41):

$$|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \tag{43}$$

Die durch (40) beschriebene physikalische Situation ist offenbar kein stationärer Zustand; im Hinblick auf das Quantenpostulat $E = h\nu$ ist sowohl die Energie E_1 wie E_2 in ihr „vertreten". Analog der früheren Diskussion der physikalischen Bestimmungsstücke des Systems (Ort und Impuls des Teilchens) fragen wir nach der *Wahrscheinlichkeit*, mit der E_1 bzw. E_2 als die Energie des Systems angesehen werden darf. Die Summe dieser zwei Wahrscheinlichkeiten soll 1 sein. Es liegt daher nahe, im Hinblick auf (43), diese Wahrscheinlichkeiten

---

[1]) Diese Orthogonalität beweist man folgendermaßen sofort mittels Gl. (28). Es gilt ja:

$$\Delta\varphi_1 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_1 - U)\varphi_1 = 0,$$
$$\Delta\varphi_2 + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_2 - U)\varphi_2 = 0.$$

Multipliziert man die erste Gleichung mit φ_2^* und die zur zweiten komplex-konjugierte Gleichung mit φ_1, so erhält man durch Subtraktion:

$$\varphi_2^* \Delta\varphi_1 - \varphi_1 \Delta\varphi_2^* = \mathrm{div}\,(\varphi_2^* \,\mathrm{grad}\, \varphi_1 - \varphi_1 \,\mathrm{grad}\, \varphi_2^*) = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_2 - E_1)\, \varphi_2^* \varphi_1.$$

Integration über ein endliches Volumen ergibt:

$$\oint (\varphi_2^* \,\mathrm{grad}\, \varphi_1 - \varphi_2 \,\mathrm{grad}\, \varphi_2^*)\, \vec{df} = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E_2 - E_1) \int \varphi_2^* \varphi_1 dV,$$

wobei $\oint \vec{df}$ Integration über die Oberfläche des betrachteten Volums bedeutet. Dehnt sich das Volumen über den ganzen Raum aus, so darf man annehmen, daß die Funktionen φ_1 und φ_2 so schnell im Unendlichen verschwinden, daß das erste Glied nach Null geht; hieraus folgt aber sofort die Orthogonalität von φ_2 und φ_1.

gleich $|c_1|^2$, bzw. $|c_2|^2$ zu setzen. Dieser Ansatz hat sich tatsächlich bewährt; wir werden ihm in Abschnitt 4 im allgemeineren Zusammenhang wieder begegnen.

Physikalisch bedeutet das Auftreten der zwei Energiewerte, daß man bei irgendeinem Versuche, dessen Deutung die explizite Heranziehung des Energieprinzips involviert — es stoße z. B. mit dem System ein freies Teilchen zusammen, dessen Energie vor und nach dem Stoß analysiert wird —, entweder auf eine Energie E_1 oder auf eine Energie E_2 des Systems vor dem Stoß schließen wird. Dabei soll — im Hinblick auf die Unbestimmtheitsrelation für die Energie — die Zeitdauer des Stoßes genügend groß (oder der Zeitpunkt des Stoßes genügend schlecht definiert) sein, damit der eine oder der andere der erwähnten Werte genügend genau aus dem Versuchsresultat bestimmt werden kann. Die genauere Analyse eines solchen Versuches kann erst erfolgen, nachdem die quantenmechanische Behandlung von mehreren Teilchen in Wechselwirkung miteinander näher präzisiert ist und damit zu gleicher Zeit die Gültigkeit des Energiesatzes ins Licht gestellt worden ist.

In der vor-quantenmechanischen Periode der Entwicklung der Quantentheorie gab der Begriff des stationären Zustandes zu gewissen Schwierigkeiten Anlaß. Es wurde gewöhnlich stillschweigend angenommen, die Energie eines Atomsystems in irgendeiner Situation soll immer — in Analogie zur klassischen Auffassung — wohldefiniert sein. Die Folge davon war, daß die Wechselwirkungsprozesse, bei denen das System seine Energie ändert, ohne weiteres als klassisch unbeschreibbar hingestellt werden mußten, wenn auch die Erfolge des Korrespondenzprinzips gewisse Züge dieser Prozesse als analog zur klassischen Wechselwirkung erscheinen ließen. Die in Rede stehende Auffassung, daß die Energie eines Systems nicht immer definiert ist, bedeutet eine Befreiung aus dieser Schwierigkeit; sie bahnt den Weg zu der einheitlichen quantentheoretischen Behandlung atomarer Erscheinungen, oder besser, sie bildet ein unentbehrliches Glied in derselben.

§ 20. Die Darstellung einer allgemeinen physikalischen Situation als Superposition von stationären Zuständen.

Die vorangehenden Überlegungen führen zur folgenden Fragestellung: *Kann eine willkürlich vorgegebene physikalische Situation eines Einteilchensystems immer als eine Superposition von stationären Zuständen aufgefaßt werden?* Diese Frage hat offenbar nur einen Sinn, wenn das Potentialfeld zeitlich konstant ist, denn sonst existieren — wie auf S. 54 erwähnt — keine stationären Zustände. Diese zeitliche Konstanz wollen wir daher wieder voraussetzen.

Nehmen wir zunächst an, die gestellte Frage sei für ein vorgelegtes System bejahend zu beantworten. Es seien die diskreten Energiewerte des Systems in irgendeiner Numerierung mit $E_1, E_2, \ldots E_k \ldots$ bezeichnet. Laut Voraussetzung

kann man nun die Wellenfunktion einer willkürlich gewählten physikalischen Situation des Systems in der Form:

$$\psi = \sum_k c_k \varphi_k e^{-\frac{2\pi i}{h} E_k t} \tag{44}$$

darstellen, wo φ_k eine normierte Eigenfunktion ist, welche zum Eigenwert E_k gehört, und wo ψ die Normierungsbedingung (19) erfüllt. An dem Beispiel auf S. 57 haben wir gesehen, daß es unendlich viele Eigenwerte geben kann: im allgemeinen werden wir uns daher das rechte Glied von (44) als eine unendliche Reihe vorstellen. Speziell denken wir uns ψ so gewählt, daß ψ zur Zeit $t = 0$ einer normierten, aber sonst willkürlich vorgegebenen Raumfunktion ψ_0 gleich ist. Für $t = 0$ geht (44) also über in:

$$\psi_0 = \sum_k c_k \varphi_k . \tag{45}$$

Diese Gleichung besagt aber: *es kann eine willkürliche Raumfunktion nach Eigenfunktionen der zeitfreien* SCHRÖDINGER*-Gleichung „entwickelt" werden.* Die (im allgemeinen) komplexen Zahlen c_k sind die Koeffizienten dieser Entwicklung.

Multipliziert man beide Glieder von (45) mit ihrem komplex konjugierten Wert, und integriert man über den ganzen Raum, so erhält man unter der Annahme, daß Summation und Integration ohne Gefahr vertauscht werden können:

$$\int |\psi_0|^2 dV = \sum_k |c_k|^2 \int |\varphi_k|^2 dV + \sum_{k \neq l} \sum c_k c_l^* \int \varphi_k \varphi_l^* dV .$$

Wegen der Orthogonalitätsrelation (42) und wegen der Normierung von ψ_0 und φ folgt hieraus:

$$\sum_k |c_k|^2 = 1. \tag{46}$$

Analog zur Deutung von (43) wird man dieser Gleichung folgenden Sinn beilegen: In der vorgelegten physikalischen Situation sind alle Energiewerte E_k vertreten und $|c_k|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dem System der Energieinhalt E_k zugeschrieben werden darf.

Damit diese Deutung physikalisch sinnvoll ist, muß man offenbar verlangen, daß die c_k-Werte eindeutig bestimmt sind, d. h., daß die Entwicklung (45) wesentlich nur in einer einzigen Weise möglich ist. Die einzige Freiheit, die in (45) zulässig ist, besteht darin, daß jedes φ_k mit einem willkürlichen Phasenfaktor $e^{i\alpha_k}$ und der entsprechende Koeffizient c_k mit $e^{-i\alpha_k}$ multipliziert wird. Weder an dem Normiertsein der Eigenfunktionen, noch an dem Absolutwert von c_k wird dadurch etwas geändert.

Es lassen sich die c_k durch einfache Integralformeln aus der Funktion ψ_0 bestimmen. Um dies einzusehen, nehmen wir zunächst an, es bestehe für jeden Eigenwert E_k nur eine einzige (bis auf einen Phasenfaktor wohldefinierte) normierte Eigenfunktion. In dem auf S. 55 ff. diskutierten Beispiel eines Teilchens in einem eindimensionalen Kraftfeld ist diese Voraussetzung offenbar zutreffend.

Wir multiplizieren sodann beide Glieder von (45) mit der zur l-ten Eigenfunktion komplex-konjugierten Funktion φ_l^* und integrieren über den ganzen Raum:

$$\int \varphi_l^* \psi_0 dV = \sum_k c_k \int \varphi_l^* \varphi_k dV. \tag{47}$$

Auf der rechten Seite ist für $k = l$ das Integral gleich eins, alle anderen Integrale verschwinden wegen (42), und wir finden:

$$c_l = \int \varphi_l^* \psi_0 dV. \tag{48}$$

§ 21. Entartete stationäre Zustände; Entartungsgrad.

Es kann in Gegensatz zur Annahme in § 20 vorkommen, daß für einen bestimmten Eigenwert E_k eine Anzahl von quadratisch-integrablen Lösungen der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung (28) existiert, welche sich nicht nur um einen konstanten Zahlenfaktor unterscheiden. Ein Beispiel dafür kann uns der auf S. 59 behandelte Fall liefern, bei dem das räumliche Potentialfeld U als Summe: $U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$ dargestellt wird. Eine Eigenfunktion konnte hier in der Form $\varphi_k^{(1)}(x)\, \varphi_l^{(2)}(y)\, \varphi_m^{(3)}(z)$ angegeben werden; der zugehörige Eigenwert war gleich $E_k^{(1)} + E_l^{(2)} + E_m^{(3)}$. Es kann nun sehr wohl vorkommen, daß für zwei Zahlentripel k, l, m und k', l', m' diese Summe gleich groß ist. Sodann sind aber $\varphi_k^{(1)} \varphi_l^{(2)} \varphi_m^{(3)}$ und $\varphi_{k'}^{(1)} \varphi_{l'}^{(2)} \varphi_{m'}^{(3)}$, zwei wesentlich verschiedene Eigenfunktionen, die zum selben Eigenwert gehören. Man sagt in einem solchen Fall, der in Rede stehende Eigenwert — oder auch: der betreffende stationäre Zustand — sei *entartet*, im Gegensatz zum Fall von *Nichtentartung*, der auftritt, wenn zum betrachteten Eigenwert nur eine Eigenfunktion gehört.

Es seien φ_1 und φ_2 zwei wesentlich verschiedene Eigenfunktionen, die zum gleichen Eigenwert E_k gehören. Da sie beide derselben linearen homogenen Differentialgleichung (28) genügen, wird auch jede lineare Kombination von φ_1 und φ_2 mit willkürlichen Zahlenkoeffizienten:

$$\varphi_k = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 \tag{49}$$

derselben Gleichung genügen. Auf diese Weise kann man also eine unendliche Anzahl von Eigenfunktionen φ aufbauen; greift man aber drei willkürliche Funktionen heraus, $\varphi_{k_1}, \varphi_{k_2}$ und φ_{k_3}, so existiert zwischen diesen drei immer eine lineare Beziehung von der Form:

$$c_{k_1} \varphi_{k_1} + c_{k_2} \varphi_{k_2} + c_{k_3} \varphi_k = 0.$$

Es gibt nun zwei Möglichkeiten: entweder sind außer den Funktionen (49) keine anderen Funktionen da, die (28) für denselben E-Wert genügen, oder auch es gibt noch solche. Im ersteren Fall sagt man: der betreffende Eigenwert — oder auch der betreffende stationäre Zustand — ist *zweifach entartet*. Im zweiten Fall verfahren wir folgendermaßen: es sei φ_3 eine nicht in (49) enthaltene Eigenfunktion; sodann wird jede aus φ_1, φ_2 und φ_3 linear aufgebaute Funktion:

$$\varphi_k = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2 + c_3 \varphi_3 \tag{50}$$

wieder eine Eigenfunktion von (28) sein und es besteht immer eine lineare Beziehung zwischen vier aus (50) herausgegriffenen Funktionen:

$$c_{k_1}\varphi_{k_1} + c_{k_2}\varphi_{k_2} + c_{k_3}\varphi_{k_3} + c_{k_4}\varphi_{k_4} = 0.$$

Wiederum gibt es zwei Möglichkeiten: entweder sind alle Eigenfunktionen, die dem betrachteten Eigenwert angehören, in (50) enthalten oder nicht. Im ersteren Fall nennen wir den Eigenwert *dreifach entartet*, im zweiten wird der Grad der Entartung höher sein. Im allgemeinen ist in dieser Weise ein Eigenwert durch einen Entartungsgrad g gekennzeichnet, derart, daß zwischen $g+1$ willkürlich herausgegriffenen Eigenfunktionen immer eine lineare Beziehung:

$$\sum_{s=1}^{s=g+1} c_{k_s}\varphi_{k_s} = 0 \tag{51}$$

existiert, während eine ähnliche Beziehung zwischen einer geringeren Anzahl von φ im allgemeinen nicht besteht. Der Entartungsgrad eines nicht-entarteten Eigenwertes ist offenbar gleich eins.

Im obigen Beispiel einer Entartung ist der Entartungsgrad gleich g, wenn es g Zahlentripel k, l, m gibt, für die $E_k^{(1)} + E_l^{(2)} + E_m^{(3)}$ gleich groß ist. Wären im besonderen die drei Funktionen $U^{(1)}$, $U^{(2)}$ und $U^{(3)}$ identisch, so gilt $E_k^{(1)} = E_k^{(2)} = E_k^{(3)}$ und ein Eigenwert, für den k, l und m drei verschiedene Zahlen sind, ist (mindestens) sechsfach entartet, den sechs Permutationen von k, l, m entsprechend. (Es gilt ja: $E_k^{(1)} + E_l^{(2)} + E_m^{(3)} = E_l^{(1)} + E_k^{(2)} + E_m^{(3)}$ usw.)

Der Fall, wo der Entartungsgrad unendlich groß wäre, kommt bei stationären Zuständen eines Einteilchensystems nicht vor.

Kehren wir jetzt zurück zur Frage nach den Koeffizienten c_k in der Entwicklung (45) einer willkürlichen Raumfunktion nach Eigenfunktionen. Infolge Voraussetzung sollte die Entwicklung möglich sein; die Funktionen φ_k, nach denen entwickelt werden soll, sind aber nicht bekannt, sobald die zugehörigen Eigenwerte E_k entartet sind. Es sei im besonderen der E_k-Eigenwert g_k-fach entartet. Das bedeutet, daß die zugehörige Eigenfunktion durch:

$$\varphi_k = \sum_{s=1}^{g_k} c_{k_s}\varphi_{k_s} \tag{52}$$

dargestellt wird, wo die φ_{k_s} eine Reihe von g linear unabhängigen, aber übrigens willkürlichen Eigenfunktionen bilden. Man kann diese φ_{k_s} nun immer, und zwar in unendlich vielfacher Weise so wählen, daß sie jede für sich normiert und untereinander orthogonal sind (d. h. φ_{k_s} ist orthogonal zu $\varphi_{k_{s'}}$, wo $s \neq s'$). Wenn ein vorgelegtes System von φ_{k_s} diese Eigenschaften nicht besitzt, kann man nämlich nach einem einfachen wohlbekannten mathematischen Verfahren ein System von g Funktionen φ'_{k_s} bilden, die linear in den φ_{k_s} sind und diese Eigenschaften tatsächlich besitzen; diese können sodann an der Stelle der alten φ_{k_s} treten, um im allgemeinen φ_k darzustellen.

Wir bilden zunächst ein System von untereinander orthogonalen Eigenfunktionen φ''_{k_s} die noch nicht normiert zu sein brauchen, mittels:

$$\varphi''_{k_1} = \varphi_{k_1} \qquad (\alpha)$$
$$\varphi''_{k_2} = \varphi_{k_2} - a\,\varphi''_{k_1} \qquad (\beta)$$
$$\varphi''_{k_3} = \varphi_{k_3} - b\,\varphi''_{k_1} - c\,\varphi''_{k_2} \qquad (\gamma)$$

usw. In (β) ist a so zu bestimmen, daß φ''_{k_1} orthogonal zu φ''_{k_2} ist, d. h. es soll:

$$\int \varphi''^{*}_{k_1} \varphi_{k_2}\, dV - a \int \varphi''^{*}_{k_1} \varphi''_{k_1} dV$$

gleich Null sein. In (γ) sind b und c so zu bestimmen, daß φ''_{k_1} und φ''_{k_2} orthogonal zu φ''_{k_3} sind, d. h. es sollen $\int \varphi''^{*}_{k_1} \varphi_{k_3} dV - b \int \varphi''^{*}_{k_1} \varphi''_{k_1} dV$ und $\int \varphi''^{*}_{k_2} \varphi_{k_3} dV - c \int \varphi''^{*}_{k_2} \varphi''_{k_2} dV$ gleich Null sein. Dieses Verfahren läßt sich offenbar beliebig fortsetzen. Durch Multiplikation mit geeigneten Faktoren erhält man aus den φ''_{k_s} Funktionen φ'_{k_s}, die nicht nur orthogonal, sondern auch normiert sind.

Damit φ_k in (52) selbst auch eine normierte Eigenfunktion ist, wird man von den Koeffizienten c noch verlangen, daß sie der Bedingung $\sum_{s=1}^{g_k} |c_{k_s}|^2 = 1$ genügen. Anstatt der Entwicklung (45) nach unbekannten Eigenfunktionen kann man mittels (52) jetzt eine Entwicklung nach bekannten Eigenfunktionen hinschreiben:

$$\psi_0 = \sum_k c_k \sum_{s=1}^{g_k} c_{k_s} \varphi_{k_s}. \qquad (53)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c_k c_{k_s}$ in (53) kann man sofort finden, indem man — analog dem Verfahren (47) — beide Glieder von (53) mit der zu irgendeiner der Eigenfunktionen φ_{k_s} komplex konjugierten Funktion multipliziert und über den Raum integriert. Man erhält da, analog zu (48):

$$c_k c_{k_s} = \int \varphi^{*}_{k_s} \psi_0 dV. \qquad (54)$$

Die Größe $|c_k|^2$, welche im Hinblick auf (46) als die Wahrscheinlichkeit für einen Energieinhalt E_k angesehen wurde, bekommt man sofort, indem man die Quadrate der Absolutwerte der $c_k c_{k_s}$ bei festem k über alle s-Werte summiert:

$$\sum_{s=1}^{g_k} |c_k c_{k_s}|^2 = |c_k^2| \sum_s |c_{k_s}|^2 = |c_k|^2.$$

In Übereinstimmung mit unserer physikalischen Forderung sieht man, daß die Entwicklungskoeffizienten (48), oder allgemeiner (54), bis auf belanglose Phasenfaktoren eindeutig bestimmt sind. Wären sie es nicht, d. h. bestände neben (45) noch eine zweite Entwicklungsmöglichkeit $\psi_0 = \Sigma c'_l \varphi_l$, so würde man durch Subtraktion finden: $\sum_l (c'_l - c_l)\varphi_l = 0$, d. h. es bestände eine lineare Beziehung zwischen den φ_k. Wegen der allgemeinen Orthogonalität der φ_k ist eine solche Beziehung aber unmöglich[1]).

[1]) Multiplikation mit $\varphi^{*}_{l'}$ und Integration über den Raum liefert sofort $c'_l - c_l = 0$ für jedes l.

§ 22. Uneigentliche stationäre Zustände im feldfreien Raum.

Das Vorhergehende galt unter der Voraussetzung, daß die in Rede stehende Entwicklung (45) einer willkürlichen Raumfunktion nach Eigenfunktionen tatsächlich möglich ist. Wenn dem so ist, wollen wir sagen, daß die Eigenfunktionen ein vollständiges (normiertes) Orthogonalsystem bilden. In gewissen einfachen Fällen darf man annehmen, daß dies zutrifft, z. B. für den auf S. 55 besprochenen eindimensionalen Fall, wo die Potentialfunktion ins Unendliche strebt für $|x| \to \infty$. Es ist aber leicht ein Beispiel zu finden, wo die in Rede stehende Entwicklung bestimmt nicht möglich ist. Betrachten wir hierzu den Fall eines freien Teilchens. Hier gibt es überhaupt keine stationären Zustände in dem auf S. 60 definierten Sinne, d. h. die zeitfreie SCHRÖDINGER-Gleichung (28), die hier die einfache Form:

$$\Delta\varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\varphi = 0 \tag{55}$$

annimmt, besitzt keine Lösungen, für die φ quadratisch integrabel wäre. Eine einfache Lösung von (55) für positives E ist ja durch:

$$\varphi = e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}, \tag{56}$$

$$\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 = \frac{2mE}{h^2} \tag{57}$$

gegeben und entspricht eben einer DE BROGLIEschen Planwelle für ein Teilchen mit der Energie E, falls — wie wir annehmen wollen — die drei σ reell sind:

$$\psi = e^{2\pi i\left(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z - \frac{E}{h} t\right)}. \tag{58}$$

Eine viel allgemeinere Lösung von (55) bekommt man durch Superposition von Lösungen des Typus (56):

$$\varphi = \int a\,(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)\, e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}\, d\omega, \tag{59}$$

wo $d\omega$ ein Flächenelement der Kugel (57) im σ_x-, σ_y-, σ_z-Raume darstellt. Wenn a nicht überall Null ist, divergiert aber das Integral von $|\varphi|^2$ über den ganzen Raum[1]). Besondere Lösungen von der Art (56), die aus (59) durch einen Grenzübergang entstehen können, haben dieselbe Eigenschaft.

Trotzdem ist es möglich, Lösungen von der Art (56) oder (59) eine gewisse physikalische Bedeutung beizulegen. Wir können z. B. an eine Situation denken, wo zur Zeit $t = 0$ die normierte Wellenfunktion innerhalb einer Kugel vom Volum V gleich $V^{-3/2}\, e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}$ ist, außerhalb V aber gleich Null. Wenn

---

[1]) Beweis: Es sei $A\,(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ eine Funktion, die überall gleich Null ist, außer innerhalb einer dünnen Kugelschale der Dicke Δ und mit dem Radius $\sigma = \sqrt{\frac{2mE}{h^2}}$; hier gelte: $A = \frac{a}{\Delta}$. Anstatt (59) kann man da schreiben $\varphi = \underset{\Delta \to 0}{\text{Limes}} \int A e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)} d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z$. Ein schon früher benutzter Satz gibt sodann:

$$\int |\varphi|^2 dV = \underset{\Delta \to 0}{\text{Limes}} \int |A|^2\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z = \underset{\Delta \to 0}{\text{Limes}} \frac{1}{\Delta} \int |a|^2 d\omega \to \infty.$$

V sehr groß ist und nach unendlich strebt, haben wir offenbar ein Wellenpaket vor uns, für das der Impuls, und folglich auch die Energie, besser und besser definiert ist und dessen zeitliches Verhalten innerhalb der Kugel für längere und längere Zeiten durch (58) (nach Multiplikation des rechten Gliedes mit $V^{-1/2}$) dargestellt wird. Wir wollen daher im Falle (58) von einem *uneigentlichen stationären Zustand* sprechen, und (56) als eine *uneigentliche Eigenfunktion* der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung bezeichnen, die zum *uneigentlichen Eigenwert* E gehört. Im gleichen Sinne ist auch (59) eine uneigentliche Eigenfunktion der SCHRÖDINGER-Gleichung (55).

Eine willkürliche Raumfunktion kann nun immer als eine Superposition von uneigentlichen Eigenfunktionen vom Typus (59) aufgefaßt werden. Diese Behauptung ist sofort einleuchtend, wenn man sich an die Betrachtungen des Abschnittes 1 erinnert (S. 20, Formeln (1.27) und (1.28)), nach welchen eine willkürliche Raumfunktion immer als eine Superposition von Wellenfeldern des Typus (56) darstellbar ist; zwar nicht nach der Art einer Summe, sondern als Integral:

$$\psi_0 = \iiint A\,(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)\, e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z, \tag{60}$$

wo A durch (1.28) gegeben ist. Die Integration in (60) denken wir uns nun derart ausgeführt, daß zunächst für festes $\sigma = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2}$ über die Oberfläche der Kugel (57) integriert wird, und sodann über σ, oder E, von 0 bis ∞:

$$\psi_0 = \int_0^\infty \left\{\frac{d\sigma}{dE} \iint d\omega\, A e^{2\pi i(\sigma_x x + \sigma_y y + \sigma_z z)}\right\} dE = \int_0^\infty \varphi\,(x, y, z, E)\, dE\,. \tag{61}$$

Wegen $\sigma^2 = 2mE/h^2$ gilt:

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{m}{h^2 \sigma} = \sqrt{\frac{m}{2h^2}}\, E^{-1/2}. \tag{62}$$

Der Ausdruck zwischen geschweiften Klammern im zweiten Glied von (61) ist eine Funktion der Raumkoordinaten x, y, z, die überdies vom kontinuierlichen Parameter E abhängt. Diese Funktion, die wir im letzten Glied von (61) mit $\varphi\,(x, y, z, E)$ bezeichnet haben, hat eben die Form (59) einer uneigentlichen Eigenfunktion. Der Wert der Wellenfunktion zu einem willkürlichen Zeitpunkt ist jetzt durch:

$$\psi = \int_0^\infty \varphi\,(x, y, z, E)\, e^{-\frac{2\pi i E t}{h}}\, dE \tag{63}$$

gegeben. Diese Formel ist äquivalent mit (1.27) und bringt zum Ausdruck, daß beim freien Teilchen *eine willkürliche physikalische Situation immer als eine Superposition von uneigentlichen stationären Zuständen darstellbar ist.* Sie ist das Gegenstück von Formel (44), die sich auf die analoge Darstellung als Superposition von eigentlichen stationären Zuständen bezog.

Es mögen hier noch einige allgemeine Bemerkungen Platz finden. Erstens sei darauf hingewiesen, daß unter allen möglichen Lösungen von (55) die un-

eigentlichen Eigenfunktionen nur eine kleine Gruppe bilden. Sie konnten alle mittels Funktionen vom einfachen Typus (56) dargestellt werden: in dieser Formel wurden aber — wie ausdrücklich betont — nur reelle Werte der Zahlen σ_x, σ_y, σ_z in Betracht gezogen. Für nicht-reelle Werte stellt (56) noch immer eine Lösung von (55) dar, wenn (57) nur erfüllt ist; die so entstehende Funktion findet aber keine Verwendung bei der Entwicklung einer willkürlichen normierten Raumfunktion. Der Grund dafür liegt offenbar in dem Umstand, daß φ in (56) in irgendeiner Raumrichtung exponentiell ins Unendliche strebt, sobald irgendeine der Größen σ einen nicht verschwindenden Imaginärteil besitzt. Die uneigentlichen Eigenfunktionen sind offenbar unter allen Lösungen von (55) dadurch ausgezeichnet, daß sie überall im Raum endlich bleiben.

Die zweite Bemerkung betrifft die Eigenwerte E. Der physikalischen Bedeutung der Energie nach wurden diese stillschweigend immer als reell angenommen. Dazu kommt aber, daß sich nach (57) mit reellen σ-Werten nur positive reelle E-Werte vertragen. Die Mannigfaltigkeit der uneigentlichen Eigenwerte bildet also ein Kontinuum; dieses Kontinuum enthält aber nur einen *Teil* des Kontinuums aller reellen Zahlen.

Drittens sehen wir, daß die uneigentlichen Eigenwerte E entartet sind in dem Sinne, daß zu jedem positiven E unendlich viele linear unabhängige Eigenfunktionen gehören, der unendlichen Mannigfaltigkeit von Punkten auf der Kugel (57) entsprechend. Nur der Eigenwert $E = 0$ ist nicht entartet; ihm entspricht die (uneigentliche) Eigenfunktion $\varphi =$ konstant.

Die vierte Bemerkung bezieht sich auf die Frage nach der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie in einer vorgegebenen physikalischen Situation. Bei der früheren Behandlung auf S. 66 der Analyse in eigentliche stationäre Zustände an Hand der Entwicklung einer willkürlichen Raumfunktion nach normierten eigentlichen Eigenfunktionen konnten wir die Formel (46) ableiten, und diese mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie in Verbindung setzen. Eine analoge Rechnung und Betrachtung kann auch hier durchgeführt werden; nur enthält sie eine neuartige mathematische Komplikation, für deren prinzipielle Darlegung der vorliegende Fall des freien Teilchens im dreidimensionalen Raum wegen der soeben erwähnten Entartung nicht besonders geeignet ist. Die gesuchte Verteilungsfunktion erhält man übrigens leicht an der Hand der Gleichung (24). Das Integral im zweiten Glied dieser Gleichung läßt sich, analog zum Übergang von (60) auf (61), als ein Integral über die Kugel (57) schreiben, das selbst wieder über den Absolutwert σ des Wellenvektors integriert wird:

$$1 = \int |A|^2 d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z = \int_0^\infty dE \left\{ \frac{d\sigma}{dE} \iint |A|^2 d\omega \right\} = \int_0^\infty W(E) dE. \qquad (64)$$

Der Ausdruck zwischen geschweiften Klammern im dritten Glied, den wir im vierten Glied einfach mit $W(E)$ bezeichnet haben, hängt nur ab von demjenigen Anteil der Wellenfunktion, der sich gemäß (61) auf das Vorkommen des Eigen-

wertes $E = \frac{h^2\sigma^2}{2m}$ bezieht; es darf also $W(E)dE$ als die Wahrscheinlichkeit angesehen werden, damit die Energie des Teilchens zwischen E und $E + dE$ liegt.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß man die quadratisch nicht-integrablen Wellenfunktionen $\psi = \varphi \cdot e^{-\frac{2\pi i E}{h}t}$, wo φ durch (59) gegeben ist, auch folgendermaßen deuten kann: es bezieht sich diese Funktion auf eine zeitlich stationäre physikalische Situation, an der eine unendliche Anzahl von freien Massenpunkten beteiligt ist. Jedes Teilchen besitzt genau die Energie E, und den entsprechenden Totalimpuls $h\sigma$; die Wahrscheinlichkeit eines dieser Teilchen im Raumelement dV anzutreffen ist $|\psi|^2 dV$; die Wahrscheinlichkeit, daß der Impulsvektor eines Teilchens im Raumwinkel $d\omega$ liegt, ist proportional $|a|^2 d\omega$. Diese Deutung, die eine Verallgemeinerung des Beispiels auf S. 37 darstellt, hat nur dann einen Sinn, wenn die mittlere Dichte der Teilchen im Raum so klein ist, daß man ihre Wechselwirkung vernachlässigen darf.

§ 23. Uneigentliche stationäre Zustände in einem äußeren Kraftfelde.

Es wird sich jetzt darum handeln, das Vorhandensein analoger uneigentlicher Eigenwerte und Eigenfunktionen bei Systemen mit nicht verschwindendem Kraftfelde zu untersuchen. Wir wollen dazu wiederum die „eindimensionale SCHRÖDINGER-Gleichung" (30) betrachten, diesmal aber Funktionentypen U zugrunde legen, die von dem in § 17 untersuchten Typus wesentlich verschieden sind.

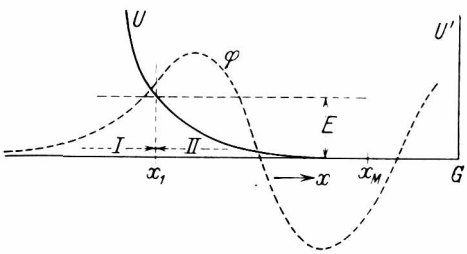


Fig. 5.
Beispiel eines Potentialfeldes U, bei dem nur uneigentliche Eigenfunktionen φ auftreten.

Es sei zunächst U eine glatte, monoton abnehmende Funktion, die für $x \to \infty$ nach null strebt, für $x \to -\infty$ aber nach unendlich (Fig. 5). Für einen willkürlichen positiven Wert von E hätte man im analogen klassischen Problem mit einem Teilchen zu tun, das sich nur aufhalten kann im Gebiete II, wo $E - U$ positiv ist. Das Teilchen kommt mit einer bestimmten Geschwindigkeit aus dem Unendlichen, kehrt am Punkte x_1, wo $E - U = 0$ ist, und verschwindet schließlich wieder ins Unendliche.

Unter Berufung auf das in § 17 Gesagte können wir uns immer bei vorgegebenem E-Wert eine reelle Lösung $\varphi(x, E)$ von (30) konstruiert denken derart, daß $\varphi(x, E)$ sich im Gebiete I „exponentiell" verhält und für $x \to -\infty$ gegen Null geht. Im Gebiete II, das sich bis $x \to \infty$ erstreckt, hat $\varphi(x)$ oszillatorischen Charakter. Nehmen wir einfachheitshalber an, daß U im Gebiete $x > x_M$ streng

gleich Null ist, so lautet die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung in diesem Gebiete:

$$\varphi = A \sin (x\sqrt{CE} + \alpha), \tag{65}$$

wo α von der Form der U-Funktion und vom E-Wert abhängt, während der Wert von A wegen des linear-homogenen Charakters von (30) belanglos ist. Die so erhaltene Lösung von (30) zeichnet sich unter allen möglichen Lösungen, die demselben E-Wert entsprechen, dadurch aus, daß sie überall endlich bleibt; sie ist aber, wie man unmittelbar aus (65) erkennt, nicht quadratisch integrabel, und es existieren offenbar überhaupt keine stationären Zustände im eigentlichen Sinne.

Die in Rede stehenden Lösungen dürfen wir in Analogie zum in § 22 behandelten Fall als die uneigentlichen Eigenfunktionen des betrachteten Systems bezeichnen. Zu jedem positiven E-Wert gehört eine und nur eine solche Eigenfunktion; wir haben also einen kontinuierlichen Bereich von uneigentlichen, nicht-entarteten Energieeigenwerten vor uns.

Indem wir die Betrachtung eines eindimensionalen Problems als physikalisch berechtigt annehmen, ist der physikalische Sinn der uneigentlichen stationären Zustände, welche unseren Eigenfunktionen entsprechen, darin zu erblicken, daß man jeden unter ihnen als Grenzfall einer physikalischen Situation des Systems auffassen kann. Es sei eine Situation zur Zeit $t = 0$ durch eine Wellenfunktion ψ_0 gekennzeichnet, die in einem Gebiete $-\infty < x < G$ mit einer uneigentlichen Eigenfunktion $\varphi\ (x,\ E)$ zusammenfällt, wobei G einen großen positiven Wert darstellt; im Gebiete $x > G$ soll ψ_0 aber für $x \to \infty$ in irgendeiner Weise so schnell nach Null konvergieren, daß $|\psi_0|^2$ integrabel ist. In einem Gebiete $-\infty < x < G_0$, wo G_0 einen festen Wert kleiner als G bezeichnet, wird die Wellenfunktion offenbar für nicht zu lange Zeiten annähernd durch $\psi_0 e^{-\frac{2\pi i E}{h} t}$ dargestellt, und wenn G nach $+\infty$ strebt, wird diese Formel besser und besser für längere und längere Zeiten gültig sein. Eine andere Art, die Lösung $\varphi\ (x,\ E)$ als Grenzfall zu behandeln, besteht darin, daß man das vorgelegte Kraftfeld als Grenzfall eines Kraftfeldes auffaßt, dessen Potential U' im Gebiete $-\infty < x < G$ mit U zusammenfällt, während es im Gebiet $x > G$ unendlich große Werte annimmt (Fig. 5). Dieses Kraftfeld entspricht der Einführung einer festen elastischen Wand in großem Abstand G vom Nullpunkt.

Das Potential U' gehört nun aber zum Typus der in § 17 betrachteten eindimensionalen Kraftfelder: ihm entspricht eine unendliche Reihe diskreter stationärer Zustände; die zugehörigen Eigenfunktionen im Gebiete $-\infty < x < G$ gewinnt man aus den oben definierten überall endlichen Funktionen $\varphi\ (x,\ E)$, indem man einfach E so wählt, daß $\varphi\ (G,\ E)$ gleich Null wird (Randbedingung bei unendlich-hoher Potentialwand). Ist G größer als x_M, so sind die zugehörigen Energieeigenwerte die Lösungen von:

$$G\sqrt{CE_n} + \alpha(E_n) = n\pi \tag{66}$$

(n ganzzahlig). Wird G größer und größer, so drängen sich die E_n offenbar dichter und dichter zusammen; im Limes $G \to \infty$ erhält man die uneigentlichen Eigenfunktionen.

Der soeben behandelte Grenzübergang gestattet uns eine einfache Diskussion der Frage nach der Entwickelbarkeit einer willkürlichen Funktion nach uneigentlichen Eigenfunktionen. Im Falle der Potentialfunktion U' kann ja eine willkürliche im Intervall $-\infty < x < G$ definierte quadratisch integrable Funktion, die für $x > G$ verschwindet, nach den eigentlichen Eigenfunktionen $\varphi(x, E_n)$ entwickelt werden:

$$\psi_0(x) = \sum_n c_n \varphi(x, E_n). \tag{67}$$

Fragen wir danach, was aus dieser unendlichen Reihe wird, wenn G nach ∞ strebt, so liegt es nahe, anzunehmen, daß wir im Grenzfall mit einer mathematisch sinnvollen Integraldarstellung von $\psi_0(x)$ rechnen dürfen:

$$\psi_0(x) = \int c(E)\varphi(x,E)dE. \tag{68}$$

Diesen Grenzübergang, welcher eine natürliche Verallgemeinerung darstellt des wohlbekannten formalen Übergangs einer FOURIER-Reihe auf ein FOURIER-Integral, wollen wir etwas näher in Einzelheiten verfolgen.

Zunächst nehmen wir an, daß die Funktionen $\varphi(x, E_n)$ in (67) nicht normiert gewählt werden, sondern, daß sie immer im Gebiete $-\infty < x < G$ den einmal für alle nach irgendeiner Regel festgelegten uneigentlichen Eigenfunktionen $\varphi(x, E)$, gleichgesetzt sind. Diese Regel bezieht sich offenbar nur auf die Festlegung der multiplikativen Konstante, bis auf welche die Funktionen $\varphi(x, E)$ ihrer Definition nach für jeden E-Wert bestimmt waren; die Regel könnte etwa heißen, daß A in (65) immer gleich eins gewählt wird. Die normierten Eigenfunktionen, die einem gegebenen E_n-Wert entsprechen, kann man offenbar darstellen durch:

$$F_n^{-1/2}\varphi(x,E_n),$$

wo F eine Funktion von E ist, gegeben durch:

$$\int_{-\infty}^{G}[\varphi(x,E)]^2 dx = F_G(E). \tag{69}$$

Mit G strebt offenbar auch F nach unendlich und zwar in linearer Weise. Wir führen jetzt eine Funktion $c_G(E)$ ein, gemäß

$$c_G(E) = \int_{-\infty}^{G}\varphi(x,E)\psi_0(x)dx, \tag{70}$$

und nehmen an, daß $c_G(E)$ für $G \to \infty$ gleichmäßig gegen eine Funktion $c_\infty(E)$ konvergiert. Die Entwicklung (67) läßt sich sodann darstellen in der Form:

$$\psi_0(x) = \sum_n \frac{c_G(E_n)}{F_G(E_n)}\varphi(x, E_n). \tag{71}$$

Wenn G sehr groß ist, liegen aufeinanderfolgende Eigenwerte E_n sehr nahe zusammen. Indem wir den Unterschied $E_{n+1} - E_n$ allgemein mit ΔE bezeichnen und annehmen, daß $F_G(E)\Delta E$ für $G \to \infty$ gegen eine Funktion $K(E)$ von E konvergiert, so geht im Grenzfall $G \to \infty$ die Darstellung (71) über in die Integraldarstellung:

$$\psi_0(x) = \int_0^\infty \frac{c_\infty(E)}{K(E)} \varphi(x, E)\, dE = \int_0^\infty c(E)\, \varphi(x, E)\, dE, \tag{72}$$

wobei

$$c(E) = \frac{c_\infty(E)}{K(E)}$$

gesetzt ist. Die Existenz der Funktion K sieht man folgenderweise ein: Einerseits folgt aus (69) und aus der Darstellung (65) von φ für große x-Werte, daß für G sehr groß:

$$F_G(E) \sim \tfrac{1}{2} A^2 G$$

gilt. Andrerseits ergibt Differentiation von (66) folgenden angenäherten Ausdruck für ΔE, wenn G groß ist:

$$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{C}{E}}\,\Delta E \cdot G \sim \pi.$$

Hieraus finden wir für $F(E)\Delta E$ den Grenzwert für $G \to \infty$:

$$F_G(E)\Delta E_{G\to\infty} = K(E) = \pi A^2 \sqrt{\frac{E}{C}}. \tag{73}$$

Die Funktion hängt also noch vom Normierungsfaktor A ab, der bisher als Funktion von E noch frei wählbar war. Wählen wir speziell:

$$A^2 = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{C}{E}}, \tag{74}$$

so wird K gleich eins, und es gelten die Integraldarstellungen (vgl. (70) und (72)):

$$\begin{aligned} \psi_0(x) &= \int_0^\infty c(E)\varphi(x,E)\,dE, \\ c(E) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x,E)\,\psi_0(x)\,dx. \end{aligned} \tag{75}$$

Obgleich φ bisher reell gewählt wurde, haben wir dennoch in der zweiten Gleichung (75) φ^* geschrieben; die Formeln (75) bleiben alsdann auch gültig, wenn man φ (x, E) noch mit einem willkürlichen komplexen Phasenfaktor $e^{i\alpha}$ multipliziert. Unser Verfahren, den Faktor A gemäß (74) so zu bestimmen, daß im ersten Glied von (75) (vgl. (72)) kein Faktor K (E) mehr vorkommt, nennen wir *die Normierung der uneigentlichen Eigenfunktionen.*

Infolge dieser Normierung, welche bis auf einen belanglosen komplexen Phasenfaktor eindeutig bestimmt ist, besitzen die Formeln (75) die denkbar einfachste Analogie zu den Formeln (45) und (48), welche für den Fall diskreter Eigenwerte gültig waren.

Das Zurechtbestehen von (75) hängt eng zusammen mit dem, was man als eine „uneigentliche Orthogonalität" der uneigentlichen Eigenfunktionen bezeichnen könnte. Wir setzen den Ausdruck für $\psi_0(x)$ aus der ersten der Gleichungen (75) in die zweite ein, und vertauschen formal die Integrationsreihenfolge:

$$c(E) = \int_0^{\infty} dE' \cdot c(E') \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot \varphi^*(x, E)\, \varphi(x, E').$$

Hieraus erkennt man, daß man das Integral

$$f(E, E') = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot \varphi^*(x, E)\, \varphi(x, E') \tag{76}$$

formal als eine Funktion von E und E' auffassen kann, derart, daß f den Grenzfall für $\varepsilon \to 0$ ist einer Funktion f', die nur im Intervall $E - \varepsilon < E' < E + \varepsilon$ von Null verschieden ist, dort etwa immer positiv ist, und zwar so, daß $\int_{E-\varepsilon}^{E+\varepsilon} f'(E, E')\, dE'$ immer gleich 1 ist (DIRACsche δ-Funktion"; vgl. S. 105). Direkte Ausrechnung des Integrals (76) zwischen den Grenzen x_1 und x_2, nach der Art der Rechnung auf S. 64, ergibt:

$$\frac{1}{C(E'-E)} \Big| \varphi^*(x, E)\, \varphi'(x, E') - \varphi'^*(x, E)\, \varphi(x, E') \Big|_{x_1}^{x_2}.$$

Der Ausdruck $|\ldots.|$ wird in unserem speziellen Fall zwar gleich Null für $x_1 \to -\infty$, er bleibt aber für große Werte von x_2 im allgemeinen endlich, und zwar nach der Art einer oszillierenden Funktion. In unserer obigen Ableitung der Formeln (75), wo an einer Stelle mit großem x-Wert $x = x_2 = G$ eine feste Wand angenommen wurde, hatten wir eben den Fall vor uns, wo $\varphi(x, E)$ und $\varphi(x, E')$ für $x = x_2$ verschwinden und wo also immer mit streng orthogonalen Funktionen gerechnet wurde.

In mathematischer Hinsicht läßt sich die Sachlage noch näher präzisieren durch Einführung des sogenannten Eigendifferentials, worauf wir hier aber nicht näher eingehen wollen (vgl. S. 129).

Wenn die physikalische Situation unseres Einteilchenproblems dadurch definiert ist, daß die Wellenfunktion zur Zeit $t = 0$ gleich $\psi_0(x)$ ist, so ist sie zu einer willkürlichen Zeit offenbar gegeben durch:

$$\psi(x,t) = \int_0^{\infty} c(E) \varphi(x,E) e^{-\frac{2\pi i E t}{h}} dE. \tag{77}$$

Der Integrand stellt die Wellenfunktion eines uneigentlichen stationären Zustandes mit der Energie E dar; die Formel bringt zum Ausdruck, daß die in Rede stehende Situation als eine Superposition solcher Zustände aufgefaßt werden darf.

Wir fragen jetzt nach einer Funktion $W(E)$ derart, daß $W(E)\,dE$ die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, daß die Energie zwischen E und $E + dE$ liegt. Dazu berechnen wir unter Verwendung von (75) das Integral:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2\, dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0|^2\, dx = \int_0^{\infty} dE \cdot c(E) \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot \psi_0^*\, \varphi(x,E) = \int_0^{\infty} dE \cdot c(E) c^*(E). \tag{78}$$

Nehmen wir, wie früher, die Wellenfunktion ψ als normiert an, so ist das erste Glied dieser Gleichung gleich eins, und wir erhalten die zu (46) analoge Formel:

$$\int_0^{\infty} |c|^2\, dE = 1. \tag{79}$$

Analog zur Deutung von (43), (46) und (64) wird $|c|^2$ die gefragte Funktion $W(E)$ darstellen.

Qualitativ würde sich am behandelten Beispiel nichts ändern, wenn die Potentialfunktion, anstatt monoton zu sein, zwar immer positiv ist, aber noch in willkürlicher Weise eine endliche Anzahl von Maxima und Minima besitzt (vgl. Fig. 6).

Wir wollen jetzt noch kurz einige andere Typen der in der eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung (30) auftretenden Potentialfunktion U untersuchen. Es sei (vgl. Fig. 7) U eine monoton abnehmende glatte Funktion, welche für $x \to -\infty$ nach einem

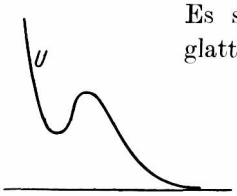


Fig. 6. Allgemeine Form eines Potentialfeldes, bei dem nur uneigentliche, nicht-entartete Energieeigenwerte auftreten.

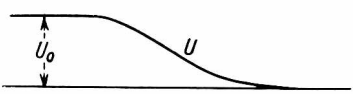


Fig. 7. Potentialfeld, bei dem sowohl nicht-entartete wie zweifach entartete uneigentliche Energieeigenwerte auftreten.

positiven Wert U_0 konvergiert und die für $x \to +\infty$ nach Null geht. Eine reelle Lösung von (30) für $0 < E < U_0$ kann nur in *einer* Weise so konstruiert werden, daß sie für $x \to -\infty$ nicht nach unendlich geht: für solche E-Werte erhalten wir uneigentliche Eigenfunktionen vom selben Typus, wie sie beim ersten Beispiel auftraten. Für $E > U_0$ sieht man aber, daß *jede* Lösung von (30) im ganzen Gebiet oszillatorischen Charakter besitzt; für einen gegebenen E-Wert kann man also zwei linear unabhängige Lösungen konstruieren, die beide überall endlich sind und als uneigentliche Eigenfunktionen betrachtet werden müssen. In diesem Fall, der klassisch einer Bewegung des Teilchens von $-\infty$ nach $+\infty$ oder von $+\infty$ nach $-\infty$ entspricht, ist jeder E-Wert also zweifach entartet, während jeder E-Wert, für den $0 \leq E < U_0$ (klassisch: Reflexion eines Teilchens), einfach entartet ist. Im Grenzfall $U_0 = 0$, d. h. U überall gleich Null, haben wir ein eindimensionales freies Teilchen vor uns und kann man für die Eigenfunktionen einfach $\cos 2\pi\sigma x$ und $\sin 2\pi\sigma x$ wählen, wo E gleich $h^2\sigma^2/2m$ ist.

Eine willkürliche, quadratisch integrierbare Funktion $\psi_0(x)$ darf man, sowie im vorigen Beispiel, als nach Eigenfunktionen $\varphi(x,E)$ entwickelbar annehmen:

$$\psi_0(x) = \int_0^\infty c(E)\varphi(x,E)dE. \tag{80}$$

Für $E > U_0$ sind die $\varphi(x,E)$ aber nicht eindeutig bestimmt, sondern wegen der Entartung von der allgemeinen Form:

$$\varphi(x,E) = c_1(E)\varphi_1(x,E) + c_2(E)\varphi_2(x,E), \tag{81}$$

wo $\varphi_1(x,E)$ und $\varphi_2(x,E)$ zwei nach irgendeiner Vorschrift konstruierte linear unabhängige Eigenfunktionen bezeichnen, während c_1 und c_2 im allgemeinen ein nicht-reelles Verhältnis haben werden, so daß $\varphi(x,E)$ eine wesentlich nicht-reelle Funktion sein kann. Durch geschickte Wahl dieser Vorschrift kann man es immer so einrichten, daß die Koeffizienten c durch die zur zweiten Gleichung (75) analogen Formeln:

$$\begin{aligned} c(E) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi^*(x,E)\,\psi_0(x)\,dx, \quad 0 \leqq E < U_0 \\ c(E)c_s(E) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_s^*(x,E)\,\psi_0(x)\,dx, \quad U_0 < E, \quad s = 1,2 \end{aligned} \tag{82}$$

gegeben sind.

Beständen diese Formeln nicht zu Recht, sondern hätte man anstatt der zweiten Formel allgemeiner:

$$\int \varphi_s^*\,\psi_0\,dx = c(E)\sum_r K_{sr}(E)\,c_r(E) \qquad (s,r = 1,2), \tag{83}$$

wo die Determinante der K_{sr} nicht verschwindet, wenn die φ_s linear unabhängig sind, so würde man durch eine veränderte Wahl der φ_s:

$$\varphi_s = \sum_r L_{sr}(E)\,\varphi_r',$$

den gewünschten Zweck erreichen, wenn nur:

$$\sum_t L_{st}^*\,L_{rt} = K_{sr}.$$

Dieser Bedingung kann man immer genügen, wenn K_{sr} eine „hermitesche Matrix" mit positiven Eigenwerten ist (vgl. Abschn. 4, § 37, wo Eigenwert- und Eigenfunktionenprobleme ausführlich behandelt werden); daß dem so ist, folgt aber aus der Formel:

$$\int |\psi_0|^2 dx = \int \Big(\sum_{s,r} c_s^*\,K_{sr}\,c_r\Big)\,|c|^2 dE,$$

die man aus Gl. (80), (81) und (83) nach einer zu Gl. (78) analogen Rechnung erhält und die für jedes ψ_0 gültig ist.

Gilt (82), so sagt man, daß alle auftretenden Eigenfunktionen normiert und orthogonal sind. Insbesondere sind $\varphi_1(x,E)$ und $\varphi_2(x,E)$ orthogonal zueinander im uneigentlichen Sinn. Wählt man besonders die c_s derart, daß immer $|c_1|^2+|c_2|^2=1$ ist, so erscheint (81) selbst als normierte Eigenfunktion, und es stellt $|c(E)|^2$, wo $c(E)$ die in (80) auftretende Funktion ist, die Verteilungsfunktion für die Energie des Systems dar.

Wir hätten das vorliegende Problem nach der Behandlungsart des ersten Beispiels als einen Grenzfall eines Systems mit diskreten Eigenwerten auffassen können, indem wir bei $x = +G$ und $x = -G$ unendlich hohe Potentialwände einführten und sodann G nach unendlich gehen ließen. Ein großer Nachteil dieses Grenzübergangs bestände aber darin, daß für jedes G die Eigenwerte streng nicht-entartet gewesen wären, während im Grenzfall die in Rede stehende doppelte Entartung der Eigenwerte auftritt.

Qualitativ würde sich an dem soeben betrachteten Beispiel nichts ändern, wenn die Funktion U, anstatt monoton von U_0 nach Null abnehmend, im Endlichen

zwar immer nicht-negativ und endlich ist, aber im übrigen in willkürlicher Weise eine endliche Anzahl Maxima und Minima besitzt (vgl. Fig. 8).

Ein neuer Fall tritt auf, wenn U für $x \to -\infty$ nach unendlich und für $x \to +\infty$ nach Null konvergiert und bei einem gewissen x-Wert ein einziges Minimum besitzt, an dem U den negativen Wert $-U_0$ annimmt (Fig. 9). Bei unserem qualitativen Konstruktionsverfahren der Eigenfunktionen haben wir jetzt die Fälle $E < 0$ und $E > 0$ zu unterscheiden. Für $E < -U_0$ würde jede Lösung von (30) überall exponentiellen Charakter besitzen, und so stark ins Unendliche wachsen, daß sie niemals einem stationären Zustand entsprechen kann. Für $-U_0 < E < 0$ (E' in Fig. 9) ist die Sachlage genau so wie beim in § 17

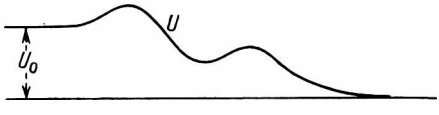


Fig. 8. Allgemeineres Beispiel einer Potentialfunktion, bei der sowohl nicht-entartete wie zweifach entartete uneigentliche Eigenwerte auftreten.

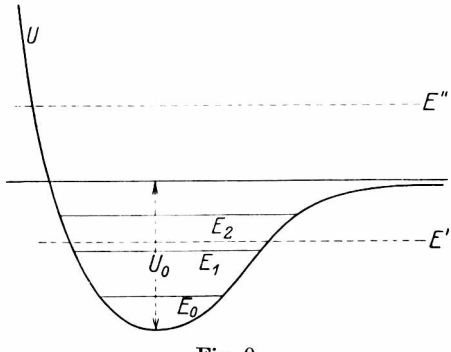


Fig. 9.
Beispiel einer Potentialfunktion, bei der eigentliche (diskrete) und uneigentliche (kontinuierliche) Eigenwerte auftreten.

dieses Abschnitts behandelten Problem; es existieren zwei klassische Umkehrpunkte x_1 und x_2, für die $E - U$ verschwindet, und man wird eventuell diskrete Werte E_0, E_1, E_2 usw. finden können, für die die SCHRÖDINGER-Gleichung Lösungen φ_0, φ_1, φ_2 usw. besitzt, welche für $|x| \to \infty$ nach Null gehen und im endlichen 0, 1, 2 usw. Nullpunkte aufweisen. Es wird von dem genaueren Verlauf von U abhängen, ob die Anzahl dieser eigentlichen Eigenwerte Null, endlich, oder unendlich groß ist. Für $E > 0$ (E'' in Fig. 9) ist die Sachlage genau so wie beim ersten Beispiel dieses Paragraphen (vgl. Fig. 5): es existiert nur ein Umkehrpunkt und für jeden E-Wert gibt es eine einzige überall endliche Lösung $\varphi(x, E)$ von (30), welche einem uneigentlichen stationären Zustand entspricht. Wir dürfen annehmen, daß jede quadratisch integrierbare Funktion ψ_0 eine Entwicklung nach der Gesamtheit der eigentlichen und uneigentlichen Eigenfunktionen zuläßt:

$$\psi_0(x) = \sum_k c_k \varphi_k(x) + \int_0^\infty c(E)\, \varphi(x, E)\, dE. \tag{84}$$

Die auftretende Reihe kann im allgemeinen endlich oder unendlich sein, je nach der Anzahl der diskreten Eigenwerte. Man kann (84) als Grenzfall für $G \to \infty$ auffassen einer Reihenentwicklung, die sich auf ein Problem bezieht, wo an der Stelle $x = G$ noch eine unendlich hohe Potentialwand vorhanden ist.

Sind die φ_k normiert und gibt man den $\varphi\ (x, E)$ die richtige Normierung, so wird gelten:

$$c_k = \int \varphi_k^* \psi_0 d\,x$$
$$c(E) = \int \varphi^*(x, E)\, \psi_0 d\,x \tag{85}$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_0|^2 d\,x = \sum_k |c_k|^2 + \int_0^{\infty} |c(E)|^2 dE.$$

Für eine physikalische Situation, die zur Zeit $t = 0$ durch ψ_0 gekennzeichnet ist, werden beide Glieder der letzten Gleichung gleich eins, und $|c_k|^2$ ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Energie E_k, während die Wahrscheinlichkeit, daß die Energie zwischen E und $E + dE$ liegt $(E > 0)$, durch $|c(E)|^2 dE$ gegeben ist.

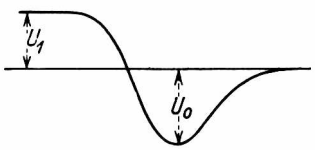


Fig. 10. Potentialfunktion, bei der sowohl diskrete wie kontinuierliche Eigenwerte auftreten; letztere sind teilweise einfach, teilweise zweifach entartet.

Ein ähnlicher Fall, bei dem diskrete und kontinuierliche Eigenwerte nebeneinander auftreten, bei dem man es aber auch noch mit der Entartungskomplikation zu tun hat, tritt auf, wenn U [in (30)] die in Fig. 10 angegebene Form besitzt; U konvergiert für $x \to -\infty$ nach $U_1 > 0$, besitzt irgendwo den negativen Minimalwert $-U_0$ und geht für $x \to +\infty$ nach Null. Hier haben wir diskrete nicht-entartete Eigenwerte für $-U_0 < E < 0$, kontinuierliche nicht-entartete Eigenwerte für $0 < E < U_1$ und kontinuierliche zweifach entartete Eigenwerte für $U_1 < E$.

§ 24. Allgemeines zur Theorie der Eigenwerte und Eigenfunktionen.

Die Gesamtheit der Eigenwerte, eigentliche und uneigentliche, die einer SCHRÖDINGER-Gleichung entsprechen, pflegt man als das *Eigenwertspektrum* zu bezeichnen, und aus dem obigen ersehen wir, daß dieses Spektrum sowohl diskrete „Linien" wie „kontinuierliche Teile" besitzen kann. An der Hand der oben gegebenen Beispiele kann man leicht dreidimensionale Einteilchenprobleme konstruieren mit allerhand Eigenwertspektren. Die einfachste Methode besteht darin, daß man — genau so wie in § 17 — eine Potentialfunktion $U\ (x, y, z)$ betrachtet, die sich als Summe $U_1\ (x) + U_2\ (y) + U_3\ (z)$ schreiben läßt. Die Eigenwerte sind sodann als Summe (37) von den Eigenwerten von drei eindimensionalen Problemen zu schreiben, und das Eigenwertspektrum kann eventuell als eine komplizierte Überlagerung von kontinuierlichen Teilen und diskreten Linien erscheinen. Die Eigenfunktionen sind wiederum jeweils Produkte von drei eindimensionalen Eigenfunktionen, und eine willkürliche quadratisch integrable Raumfunktion $\psi_0\ (x, y, z)$ kann nach diesen Eigenfunktionen in eindeutiger Weise

entwickelt werden[1]); das bedeutet aber, daß eine willkürliche physikalische Situation des Systems immer als eine Superposition von (eigentlichen und uneigentlichen) stationären Zustanden aufgefaßt werden kann.

Bei den tatsächlichen Anwendungen kommt es oft vor, daß die Potentialfunktion $U(x, y, z)$ sich zwar nicht in der Form $U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$ darstellen läßt, aber trotzdem so beschaffen ist, daß die SCHRÖDINGER-Gleichung (28) gelöst werden kann durch Produkte der Form:

$$\varphi = \varphi^{(1)}(q_1)\,\varphi^{(2)}(q_2)\,\varphi^{(3)}(q_3). \tag{86}$$

Dabei sind die drei q neue Raumkoordinaten, die durch gewisse Funktionen der kartesischen Koordinaten x, y, z dargestellt werden, und jedes $\varphi^{(k)}$ genügt einer linearen homogenen Differentialgleichung zweiter Ordnung. Man sagt in einem solchen Fall, daß die SCHRÖDINGER-Gleichung sich mittels *Separation nach den Variabeln* q lösen läßt.

Besonders wichtig ist der Fall, daß eine Separation nach Polarkoordinaten möglich ist; dieser tritt ein, wenn die Potentialfunktion U nur vom Abstand r vom Koordinatennullpunkt abhängt. Das entsprechende Eigenwertproblem, das auch die Theorie des Wasserstoffspektrums in sich schließt, werden wir ausführlich in Abschnitt 4, § 46 besprechen. Separation nach Polarkoordinaten und die oben besprochene Separation nach kartesischen Koordinaten bilden Sonderfälle der Separation nach sogenannten elliptischen Koordinaten, die wohl die allgemeinste Separationsmöglichkeit bei einem Einteilchenproblem darstellt.

Die eindimensionalen Eigenwertprobleme, zu denen das Separationsverfahren Anlaß gibt, weisen, im Vergleich zu den in diesem Abschnitt behandelten Eigenwertproblemen, oft neuartige Züge auf, die eng zusammenhängen mit den Eigentümlichkeiten der jeweiligen Separationsvariabeln. Beispielen davon werden wir später noch mehrmals begegnen. An dieser Stelle wollen wir nur den wichtigen allgemeinen Fall betrachten, daß die Potentialfunktion U zylindrische Symmetrie um die z-Achse besitzt, d. h. nur von z und $\varrho = \sqrt{x^2 + y^2}$ abhängt. In diesem Fall führt man mittels $y = x \operatorname{tg} \zeta$ den Azimutwinkel ζ ein, und es läßt sich bei der Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung dieser Winkel „abseparieren", d. h. es bestehen Lösungen von der Form:

$$\varphi = f(z, \varrho)\, g(\zeta), \tag{87}$$

wobei, wie eine leichte Rechnung zeigt, $g(\zeta)$ und $f(z, \varrho)$ den Differentialgleichungen:

$$\frac{d^2 g}{d\zeta^2} - K g = 0, \tag{88}$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial}{\partial \varrho}\right) f + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - U + \frac{h^2 K}{8\pi^2 m \varrho^2}\right) f = 0 \tag{89}$$

genügen.

[1]) Man entwickle zuerst $\psi_0(x, y, z)$ nach den Eigenfunktionen der x-Koordinate; die Koeffizienten hängen sodann von y, z ab und können nach den Eigenfunktionen in y entwickelt werden; die Koeffizienten in diesen Entwicklungen hängen wieder von z ab und erlauben jeweils eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen in z.

Es gilt

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial}{\partial \varrho} + \frac{1}{\varrho^2}\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2},$$

und die Gleichung

$$\Delta \varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\varphi = 0$$

geht durch Einsetzen von (87) und Division durch φ über in:

$$\frac{1}{f}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial f}{\partial \varrho} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U)\right) + \frac{1}{g\varrho^2}\frac{d^2 g}{d\zeta^2} = 0.$$

Hieraus folgt $\frac{1}{g}\frac{d^2 g}{d\zeta^2} = \text{konst.} = K$ und f genügt der „zweidimensionalen" Gleichung (89).

Die allgemeine Lösung der Gleichung (88) heißt:

$$g = A e^{i\zeta\sqrt{-K}}. \tag{90}$$

Damit sie einer Eigenfunktion entspricht, soll g seinen Wert nicht ändern, wenn ζ um 2π zunimmt, denn sonst wäre φ nicht eine eindeutige Funktion des Raumpunktes x, y, z. Das bedeutet aber, daß K dem negativen Quadrat einer ganzen Zahl k gleich sein muß:

$$\left.\begin{aligned} K &= -k^2 \\ g &= A e^{ik\zeta} \end{aligned}\right\} \quad k = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots . \tag{91}$$

Die Eigenwerte $K = -k^2$ der Differentialgleichung (88) bilden also eine unendliche diskrete Reihe, und zwar sind sie alle, mit Ausnahme des Falles $k = 0$, zweifach entartet. Das Problem der Eigenwerte und Eigenfunktionen des Systems ist auf das zweidimensionale Problem (89) zurückgeführt. Wie wir später sehen werden (S. 168), entspricht der Einführung der ganzen Zahl k die „Quantisierung" des Impulsmomentes des Teilchens um die z-Achse.

Es mögen hier noch einige allgemeine Bemerkungen zum Problem der Existenz von Eigenwerten und Eigenfunktionen ihren Platz finden. Bei den tatsächlichen Anwendungen wird diese Existenz und die Möglichkeit, eine willkürliche quadratisch integrierbare Funktion in eindeutiger Weise nach Eigenfunktionen zu entwickeln, immer vorausgesetzt. Dies entspricht also der Annahme, daß eine willkürliche physikalische Situation immer als Superposition von stationären Zuständen aufgefaßt werden kann. Beim Gebrauch der Terminologie „Eigenwerte, Eigenfunktionen und stationäre Zustände" bleibt es dabei zunächst dahingestellt, ob es sich um solche im eigentlichen oder im uneigentlichen Sinn handelt. Die Frage nach den Bedingungen, denen die Potentialfunktion U genügen muß, damit die Annahme der in Rede stehenden Existenz und Entwickelbarkeit zulässig ist, bildet ein außerordentlich schwieriges mathematisches Problem. Damit hängt eng zusammen, daß es kein einfaches allgemeines Kriterium dafür gibt, ob eine vorgegebene quadratisch-nicht-integrierbare Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung als eine uneigentliche Eigenfunktion angesehen werden darf oder nicht. Bei den in diesem Abschnitt behandelten Problemen war das Kriterium des Überall-endlich-bleibens immer genügend. Bei den Anwendungen wird stets

angenommen, daß die eigentlichen Eigenwerte eine diskrete, die uneigentlichen eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden; auch die Berechtigung dieser Annahme hängt von der Beschaffenheit des Potentialfeldes ab. So haben v. NEUMANN und WIGNER[1]) ein einfaches Beispiel einer Potentialfunktion angegeben, wo jedem reellen E-Wert nur quadratisch integrierbare Lösungen entsprechen. Es sei jedoch bemerkt, daß die Theorie bei ihrer Entwicklung bisher nicht auf logische Schwierigkeiten gestoßen ist, die in rein mathematischen Komplikationen ihren Ursprung hätten.

Das analytische Problem der Eigenwerte und Entwickelbarkeit nach Eigenfunktionen kann man immer, und zwar in vielfacher Weise als einen Grenzfall eines rein algebraischen Problems auffassen. Ein sehr einfaches Verfahren besteht darin, daß wir die Raumpunkte:

$$x = k\delta,\ y = l\delta,\ z = m\delta \qquad -N \leqq k, l, m \leqq N \tag{92}$$

betrachten, welche sich auf dem Rande und im Innern eines Würfels mit der Kantenlänge $2\,\delta N$ befinden, wobei k, l, m, ganze Zahlen sind.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung (28) faßt man sodann auf als Grenzfall eines Systems von $n = (2N-1)^3$ linearen homogenen Gleichungen in den Variabeln $\varphi_{k,l,m}$:

$$\Delta\varphi_{klm} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - U_{klm})\varphi_{klm} = 0, \tag{93}$$

wo U_{klm} die Potentialfunktion im Raumpunkt k, l, m bedeutet, und wo $\Delta\varphi_{klm}$ eine Abkürzung ist für:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi_{klm} = \frac{1}{\delta^2}(&\varphi_{k+1,l,m} + \varphi_{k,l+1,m} + \varphi_{k,l,m+1} \\ &- 6\varphi_{klm} + \varphi_{k-1,l,m} + \varphi_{k,l-1,m} + \varphi_{k,l,m-1})\end{aligned} \tag{94}$$

und wo die Randbedingung $\varphi_{k,l,m} = 0$ gelten soll, wenn mindestens eine der k, l, m gleich $+N$ oder $-N$ ist. Die Algebra lehrt uns[2]), daß die Gleichung n-ten Grades, der nach (93) E genügen soll, n reelle Wurzeln besitzt, die nicht alle voneinander verschieden zu sein brauchen (Entartung). Jeder Wurzel $E^{(\nu)}$ kann man eine Reihe von Zahlen $\varphi^{(\nu)}_{klm}$ zuordnen ($\nu = 1, 2, \ldots n$), welche für diesen E-Wert der Gleichung (93) genügen, und zwar so, daß gilt:

$$\sum_{lm} \varphi^{*(\nu)}_{klm}\varphi^{(\nu')}_{klm} = \delta_{\nu\nu'} \begin{cases} 1 & (\nu = \nu') \\ 0 & (\nu \neq \nu') \end{cases}. \tag{95}$$

Eine willkürliche Reihe von Zahlen ψ_{0klm}, die derselben Randbedingung wie die φ_{klm} genügen, kann immer durch die Formeln:

$$\psi_{0klm} = \sum_{\nu} c^{(\nu)}\varphi^{(\nu)}_{klm} \tag{96}$$

---

[1]) J. v. NEUMANN u. E. WIGNER, Physikal. Z. **30**, 465. 1929.

[2]) In Abschn. 4, § 37 gehen wir noch ausführlich auf dieses Problem ein.

dargestellt werden, und zwar so, daß die c eindeutig durch:

$$c^{(\nu)} = \sum_{klm} \varphi^{*(\nu)}_{klm} \psi_{0klm} \tag{97}$$

gegeben sind.

Läßt man unter der Bedingung, $N\delta = G =$ konstant, δ nach Null gehen, so geht (93) seiner Bedeutung nach in die zeitfreie SCHRÖDINGER-Gleichung (28) über für ein System, wo im Innern eines würfelförmigen Kastens (Kantenlänge $2G$) mit unendlich hohen Potentialwänden das Potentialfeld $U(x, y, z)$ herrscht; die $\varphi^{(\nu)}_{klm}$ beschreiben im Limes eine diskrete Mannigfaltigkeit zweimal differenzierbarer Eigenfunktionen, während die $E^{(\nu)}$ die zugehörigen Eigenwerte sind. Die Orthogonalität der Eigenfunktionen entspricht (95), während die Entwickelbarkeit einer willkürlichen Funktion den Grenzfall der Gleichung (96) darstellt. Betrachtet man sodann noch den Grenzübergang $G \to \infty$, so dürfte man im Limes die eigentlichen und uneigentlichen Eigenwerte und Eigenfunktionen des vorgelegten Problems erhalten. Es ist klar, daß man in jedem Fall besonders zu untersuchen hat, ob die verschiedenen Grenzübergänge nicht zu etwaigen Schwierigkeiten führen, ob sie etwa ungestraft in verschiedener Reihenfolge ausgeführt werden dürfen, und welchen Einfluß eventuelle Singularitäten in der U-Funktion zur Folge haben.

Das soeben besprochene algebraische Problem (93) wird oft in geometrischer Ausdrucksweise so formuliert: die Zahlen $\varphi_{k,l,m}$ sind die Komponenten eines Vektors in einem n-dimensionalen Raume, dessen Koordinaten durch drei Indizes k, l, m gekennzeichnet sind. Schreibt man (93) in der Form:

$$\sum_{k'l'm'} a_{klm,\,k'l'm'} \varphi_{k'l'm'} = E\,\varphi_{klm}, \tag{98}$$

so definieren die Koeffizienten a[1]) in jenem Raum eine Hyperfläche zweiten Grades[2]), deren Hauptachsen ihrer Richtung nach durch die n Einheitsvektoren $\varphi^{(\nu)}_{klm}$ ($\nu = 1, 2 \ldots . n$) festgelegt sind, während ihre Längen gleich $E^{(\nu)-1/2}$ sind. Die $c^{(\nu)}$ sind die Komponenten eines willkürlichen Vektors, bezogen auf das Koordinatensystem der Hauptachsen.

§ 25. Das geladene Massenteilchen in einem elektromagnetischen Felde.

Wird ein elektrisch geladenes Massenteilchen nicht nur von einem elektrischen, sondern auch von einem magnetischen Kraftfeld beeinflußt, so hat man ein Problem vor sich, das seinem Wesen nach eng mit den Begriffsbildungen der Relativitätstheorie verknüpft ist. Trotzdem ist es möglich, dieses Problem im Rahmen der nicht-relativistischen Physik in einfacher Weise zu behandeln, wenn man nur auf gewisse relativistische Verfeinerungen verzichtet. Aus der klassischen relativistischen Elektrodynamik entnehmen wir folgendes Resultat: der elektrische

---

[1]) $a_{klm,\,klm} = \dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\dfrac{6}{\delta^2} + U_{klm}$; $a_{klm;\,k\pm1,l,m} = a_{klm;\,k,l\pm1,m} = a_{klm;\,k,l,m\pm1}$ $= -\dfrac{h^2}{8\pi^2 m}\dfrac{1}{\delta^2}$, alle anderen a gleich Null.

[2]) $\sum_{klm,\,k'l'm'} a_{klm,\,k'l'm'}\, x_{klm}\, x_{k'l'm'} = 1.$

Vektor $\vec{\mathfrak{E}}$ und der magnetische Vektor $\vec{\mathfrak{H}}$ lassen sich immer mittels eines skalaren Potentials Φ und eines Vektorpotentials $\vec{A}$ beschreiben durch die Formeln:

$$\vec{\mathfrak{E}} = -\operatorname{grad}\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \vec{\mathfrak{H}} = \operatorname{rot}\vec{A}, \tag{99}$$

wo Φ und $\vec{A}$ den Relationen:

$$\Delta\Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2} = \Box\Phi = -4\pi\varrho, \qquad div\,\vec{A} + \frac{1}{c}\frac{\partial\Phi}{\partial t} = 0, \tag{100}$$
$$\Box\vec{A} = -4\pi\varrho\vec{v},$$

genügen (ϱ = Ladungsdichte; $\varrho\vec{v}$ = Stromdichte). Die Bewegungsgleichungen eines geladenen Massenteilchens (Ladung = e, Masse = m) ergeben sich sodann aus einer HAMILTONschen Gleichung (vgl. § 11, s. auch S. 9):

$$\frac{1}{c^2}(E_r - e\Phi)^2 - \left(P_x - \frac{e}{c}A_x\right)^2 - \left(P_y - \frac{e}{c}A_y\right)^2 - \left(P_z - \frac{e}{c}A_z\right)^2 - m^2c^2 = 0, \tag{101}$$

wo E_r und $\vec{P}$ wiederum die (relativistische) Energie und den Impuls des Teilchens bezeichnen. Diese Gleichung entsteht aus (1.13), wenn man E durch $E - e\Phi$, P_x durch $P_x - \frac{e}{c}A_x$ usw. ersetzt; und analog dazu, daß $e\Phi$ als potentielle Energie und $E - e\Phi$ als kinetische Energie bezeichnet wird, kann man $\frac{e}{c}\vec{A}$ den potentiellen Impuls und $\vec{P} - \frac{e}{c}\vec{A}$ den kinetischen Impuls nennen.

Schreibt man wieder $E_r = E_v + mc^2$ (vgl. 1.14) und vernachlässigt man den Term $\frac{(E_v - e\Phi)^2}{c^2}$, so entsteht aus (101):

$$\frac{P^2}{2m} - \frac{e}{cm}(\vec{P}\vec{A}) + \frac{e^2}{2mc^2}A^2 + e\Phi = E_v. \tag{102}$$

Man rechnet leicht nach, daß die HAMILTONschen Gleichungen (3), welche dieser Energiefunktion entsprechen, die mit m multiplizierte Beschleunigung des Teilchens als Summe der elektrischen Kraft $e\vec{\mathfrak{E}}$ und der LORENTZ-Kraft $\frac{e}{c}[\vec{v} \times \vec{\mathfrak{H}}]$ erscheinen lassen.

Genau dieselbe Vorschrift (5), welche wir früher zur Ableitung der Wellengleichung (8) benutzten, können wir jetzt heranziehen, um das linke Glied von (102) als Operator zu deuten[1]), und so eine allgemeine Wellengleichung aus (101)

---

[1]) Die Schwierigkeit, daß man den Term $\frac{e}{cm}(\vec{P}\vec{A})\psi = \frac{e}{cm}(\vec{A}\vec{P})\psi$ sowohl wie $\frac{eh}{2\pi imc}(\vec{\nabla}\vec{A})\psi$ als wie $\frac{eh}{2\pi imc}(\vec{A}\vec{\nabla})\psi$ deuten kann, ist, wie später gezeigt wird, derart zu lösen (vgl. S. 109, 20. Zeile v. o.), daß man die halbe Summe dieser beiden Ausdrücke hinschreibt. Übrigens sei bemerkt, daß ihr Unterschied gleich $\frac{eh}{2\pi imc}\operatorname{div}\vec{A}\cdot\psi = -\frac{eh}{2\pi imc^2}\frac{\partial\Phi}{\partial t}\cdot\psi$ ist; er verschwindet also, wenn das elektromagnetische Feld stationär ist.

abzuleiten. Wir finden, wenn $\vec{\nabla}$ den symbolischen Vektor mit Komponenten $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ bezeichnet:

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \Delta\psi - \frac{eh}{4\pi i c m}\left((\vec{A}\vec{\nabla}) + (\vec{\nabla}\vec{A})\right)\psi + \left(\frac{e^2}{2mc^2}A^2 + e\Phi\right)\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t}. \quad (103)$$

Wir dürfen tatsächlich annehmen, daß (103) in vorrelativistischer Näherung die Änderung der physikalischen Situation mit der Zeit zu beschreiben imstande ist. Daß nach (103) die Fortpflanzung eines Wellenpakets sich wie die Bewegung des Massenpunktes nach der klasssischen Theorie benimmt, folgt am einfachsten aus den Betrachtungen im Abschnitt 3, § 27.

Bei der Deutung von ψ darf weiter $|\psi|^2$ wiederum als die Wahrscheinlichkeitsdichte J aufgefaßt werden; für den Wahrscheinlichkeitsstrom hat man aber, anstatt (21), den allgemeineren Ausdruck:

$$\vec{S} = \left(\frac{h}{2\pi i}\frac{1}{2m}(\psi^* \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\psi^*) - \frac{e}{mc}\vec{A}\psi^*\psi\right) \quad (104)$$

anzusetzen. Man rechnet nämlich leicht nach, indem man beide Glieder von (103) mit ψ^* multipliziert und sodann die Imaginärteile einander gleich setzt, daß nur mit dieser Wahl von $\vec{S}$ der Kontinuitätsbedingung (20) genügt wird[1]).

Wenn $\vec{A}$ und Φ in (103) nicht von der Zeit abhängen, kann man wiederum die zeitlich harmonischen Lösungen der Form (27) untersuchen, um so die stationären Zustände eines geladenen Teilchens in einem stationären elektromagnetischen Felde aufzufinden. In qualitativer Hinsicht ist die Situation hier dieselbe wie beim Teilchen im Potentialfelde, und die Existenz von Eigenwerten und Eigenfunktionen, sowie die Entwickelbarkeit einer willkürlichen Raumfunktion nach Eigenfunktionen kann man plausibel machen in einer Weise, die der Methode des vorigen Paragraphen genau nachgebildet ist.

3. Die unrelativistische Behandlung des Mehrteilchenproblems.

§ 26. Das Problem von zwei freien Teilchen.

Bevor wir auf die allgemeine quantenmechanische Behandlung von Teilchen in Wechselwirkung eingehen, wollen wir in diesem Paragraphen einige Gesichtspunkte, die für diese Behandlung kennzeichnend sind, näher erläutern am Beispiel von zwei freien Teilchen, deren Wechselwirkung als sehr klein angesehen werden darf.

Könnte man bei irgendeinem Versuch, an dem zwei Teilchen beteiligt sind, damit rechnen, daß diese Teilchen in aller Strenge einander nicht beeinflussen, so würde man auf jedes für sich die Betrachtungen der vorhergehenden Abschnitte anwenden können; diese Betrachtungen konnten sogar, wie mehrmals betont, überhaupt nur zu ihrem Recht kommen, wenn man etwa Versuche ins Auge faßt, an denen eine große Anzahl von unabhängigen Partikeln beteiligt ist. Hier wird

[1]) Diese Wahl folgt sofort, wenn man die Vorschrift (4.129) zugrunde legt.

es uns aber darauf ankommen, daß die zwei Teilchen praktisch zwar als frei betrachtet werden können, daß sie aber bei einem gelegentlichen Zusammenstoß einander stark beeinflussen können; wir denken also an eine Situation, der etwa in der kinetischen Gastheorie das Bild der Molekeln in einem idealen Gas entspricht. Wenn man eine solche Situation auf der Grundlage der quantenmechanischen Begriffsbildungen näher erfassen will, wird man vor allem untersuchen müssen, wie und in welchem Umfang es möglich ist, den Erhaltungssätzen von Impuls und Energie in befriedigender Weise Rechnung zu tragen, um so im Geiste des Korrespondenzprinzips zu einer näheren Rechtfertigung des Gebrauches der Begriffe „Energie" und „Impuls" schon bei den Einteilchenproblemen zu gelangen (vgl. Abschn. 1, § 9).

Stellen wir uns vor, daß zwei Teilchen sich einander nähern, und zwar so, daß sie im Laufe der Zeit eventuell einen Zusammenstoß erfahren werden. Klassisch wären Ort und Impuls jedes Teilchens als wohldefinierbar anzusehen. In der Quantenmechanik erreicht man möglichst nahen Anschluß an dieses klassische Bild, indem man jedem Teilchen ein spezielles Wellenpaket (Wellengruppe) zuordnet, und zwar so, daß die Pakete zur Anfangszeit $t = 0$ sich zwar an verschiedenen Raumstellen befinden, dabei aber solche Fortpflanzungsrichtungen haben, daß sie einander nach einiger Zeit ganz oder teilweise überdecken werden. Die Impulse $\vec{p_1}$ und $\vec{p_2}$ der Teilchen sind nur annäherungsweise definiert; findet ein Zusammenstoß statt, so werden die Impulse $\vec{p_1}'$ und $\vec{p_2}'$ nachher von $\vec{p_1}$ und $\vec{p_2}$ sehr verschieden sein können; nach dem Erhaltungssatz wird aber die Summe $\vec{p_1}' + \vec{p_2}'$ der Summe $\vec{p_1} + \vec{p_2}$ gleich sein müssen mit derselben Genauigkeit, mit der letztere Summe überhaupt definiert war. Der Ort, an dem der Zusammenstoß stattgefunden hat, ist unbestimmt im selben Maße wie der Ort, wo die beiden ursprünglichen Pakete einander überdecken; soll aber die Güte, womit die ursprünglichen Impulse definiert waren, zu ihrem vollen Recht kommen, so wird man es so einrichten müssen, daß beide Pakete dieselbe Größe haben (einer gleichgroßen Unbestimmtheit in $\vec{p_1}$ und $\vec{p_2}$ entsprechend) und daß sie während ihres „Zusammenstoßes" dasselbe Raumgebiet einnehmen. Damit erhält man auch den denkbar engsten Anschluß an das klassische Bild des Stoßes.

Wir fragen jetzt, in welcher Weise die physikalische Situation, die nach dem „Zusammenstoß" der Pakete entstanden ist, im Einklang mit der Behandlung eines einzigen Teilchens mathematisch zu beschreiben wäre. Wir dürfen uns vorstellen, daß durch geeignete Apparate (Beugungsgitter) die Impulskomponenten beider Teilchen nach dem Stoße gemessen werden können, ebenso dürfen wir annehmen, daß der Versuch unter genau gleichen Vorbedingungen beliebig oft wiederholt werden kann (unter Benutzung von verschließbaren Blenden wird man die ursprünglichen „Pakete" jeweils reproduzieren können). Wird ein gewisses Tripel von Wellenzahlen $\sigma_{x1}, \sigma_{y1}, \sigma_{z1}$ (Vektor $\vec{\sigma_1}$) für das erste Teilchen gefunden, so wird man für das zweite sicherlich solche Werte $\sigma_{x2}, \sigma_{y2}, \sigma_{z2}$ (Vek-

tor $\vec{\sigma_2}$) finden, daß $h(\vec{\sigma_1} + \vec{\sigma_2})$ annähernd dem totalen Impuls $h\vec{\sigma}$ *vor* dem Stoß gleich ist, während das Energieprinzip[1]) verlangt, daß

$$h^2\left(\frac{\sigma_1^2}{2m_1} + \frac{\sigma_2^2}{2m_2}\right)$$

der Gesamtenergie vor dem Stoß gleich ist. Da man außerdem annehmen darf, daß für das zweite Teilchen mit Hilfe von Einfangeversuchen eine Wahrscheinlichkeitsdichte und Strom ausgemessen wird (indem man jeweils nur die Resultate berücksichtigt, die einem festen gemessenen Impuls $h\vec{\sigma_1}$ des ersten Teilchens entsprechen), so liegt es nahe, die physikalische Situation des zweiten Teilchens durch eine (eventuell noch zu normierende) Wellenfunktion χ_2 darzustellen, die von seinen Koordinaten $x_2\ y_2\ z_2$ (Vektor $\vec{r_2}$) und von der Zeit t_2 abhängt und die die Wellen-Zahlen $\vec{\sigma_1}$ des ersten Teilchens als Parameter enthält:

$$\chi_2(\vec{\sigma_1}; \vec{r_2}, t_2) = \int A_2(\vec{\sigma_1}, \vec{\sigma_2}) e^{2\pi i(\vec{\sigma_2}\cdot\vec{r_2} - \nu_2 t_2)}\, d\sigma_{x2}\, d\sigma_{y2}\, d\sigma_{z2}. \tag{1}$$

Die Funktion A_2 ist hier vorläufig nur bis auf einen von $\vec{\sigma_1}$ abhängigen Faktor definiert. Wir dürfen uns diesen Faktor so gewählt denken, daß $|A_2|^2 d\sigma_{x1} \ldots d\sigma_{z2}$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß die Wellenzahlen der zwei Teilchen zwischen $\sigma_{x1} \to \sigma_{x1} + d\sigma_{x1}$ usw. liegen.

In derselben Weise schließt man, daß bei festgehaltenem Impuls $h\vec{\sigma_2}$, die physikalische Situation des ersten Teilchens durch eine Wellenfunktion:

$$\chi_1(\vec{r_1}, t; \vec{\sigma_2}) = \int A_1(\vec{\sigma_1}, \vec{\sigma_2}) e^{2\pi i(\vec{\sigma_1}\cdot\vec{r_1} - \nu_1 t_1)}\, d\sigma_{x1}\, d\sigma_{y1}\, d\sigma_{z1} \tag{2}$$

beschrieben wird, wobei das Quadrat $|A_2|^2$ des Absolutwertes von A_2 offenbar dieselbe Funktion darstellt wie $|A_1|^2$. Diese Funktion wird nach dem oben Gesagten praktisch nur dann von Null verschieden sein, wenn $h(\vec{\sigma_1} + \vec{\sigma_2})$, bzw. $h^2\left(\frac{\sigma_1^2}{2m_1} + \frac{\sigma_2^2}{2m_2}\right)$, dem totalen Impulse, bzw. der totalen Energie, vor dem Stoße nahe gleich ist.

Es bietet sich nun die naheliegende Annahme dar, daß die Funktionen A_1 und A_2 immer, bis auf einen belanglosen konstanten Phasenfaktor, identisch gewählt werden sollen. Indem wir sie beide gleich A setzen:

$$A_1 \equiv A_2 \equiv A(\vec{\sigma_1}, \vec{\sigma_2}) \tag{3}$$

können wir sodann eine Funktion χ definieren durch:

$$\chi(\vec{r_1}, t_1; \vec{r_2}, t_2) = \int A\, e^{2\pi i(\vec{\sigma_1}\cdot\vec{r_1} + \vec{\sigma_2}\cdot\vec{r_2} - \nu_1 t_1 - \nu_2 t_2)}\, d\sigma_{x1} \ldots d\sigma_{z2}, \tag{4}$$

welche in vollkommener Analogie zur Behandlung der Einteilchenprobleme die physikalische Situation zu kennzeichnen imstande wäre. Diese Funktion ermöglicht eine einfache Beantwortung der Frage, wie groß die prinzipiell durch Messungen bestimmbare Wahrscheinlichkeit dafür sei, daß das erste Teilchen zur Zeit t_1 im Volumelement $dx_1\, dy_1\, dz_1$ und das zweite zur Zeit t_2 im Volum-

[1]) Unter Beschränkung auf die vorrelativistische Mechanik.

element $dx_2\,dy_2\,dz_2$ anwesend sei. Nennen wir diese Wahrscheinlichkeit $J dx_1 \ldots dz_2$, so dürfen wir ja ansetzen

$$J = \chi^* \chi = |\chi|^2, \tag{5}$$

denn aus (4) folgt, gemäß der Theorie der FOURIER-Integrale:

$$\int |\chi|^2 dx_1 \ldots dz_2 = \int |A|^2 d\sigma_{x1} \ldots d\sigma_{z2} = 1, \tag{6}$$

wobei die Integrale über alle Werte der Variabeln von $-\infty$ bis $+\infty$ zu erstrecken sind.

Indem wir uns von den Besonderheiten des obenbetrachteten Beispiels eines Zusammenstoßes zweier Pakete befreien, dürfen wir uns die allgemeinste Situation, die bei Anwesenheit zweier Teilchen vorhanden sein kann, durch Angabe einer willkürlichen (quadratisch integrierbaren und gemäß (6) normierten) Funktion A gekennzeichnet denken. Diese Annahme steht im Einklang mit dem allgemeinen quantenmechanischen Superpositionsprinzip von physikalischen Situationen, von dem im Abschnitt 2, § 19, schon die Rede war: betrachtet man zwei Situationen, die bzw. durch A' (oder zugehörigen χ') und durch A'' (oder χ'') gekennzeichnet seien, so gibt es auch eine physikalische Situation, die der Superposition dieser zwei entspricht, und die mathematisch durch $A''' = \alpha A' + \beta A''$ ($\chi''' = \alpha\chi' + \beta\chi''$) gekennzeichnet wird.

Ein besonderer Fall tritt auf, wenn A sich als ein Produkt $A^{(1)}(\vec{\sigma_1})\,A^{(2)}(\vec{\sigma_2})$ schreiben läßt. Auch χ wird sodann durch ein Produkt $\chi^{(1)}(\vec{r_1}, t_1)\,\chi^{(2)}(\vec{r_2}, t_2)$ dargestellt, und man darf die Teilchen als unabhängig voneinander bezeichnen, denn das Resultat eines Versuches an einem Teilchen ist unabhängig davon, was für das andere gefunden wird. Im obigen Beispiel eines Zusammenstoßes entspricht dieser Fall der Situation vor dem Stoße. Die allgemeinste Situation kann man sich immer aufgebaut denken mittels Superposition solcher speziellen Situationen: im besonderen bringt (4) zum Ausdruck, daß die allgemeine Situation aufgefaßt werden kann als zusammengesetzt aus Situationen, für die jeweils Impuls und Energie jedes Teilchens wohlbestimmt sind.

Physikalisch von großer Wichtigkeit ist der Fall, daß die beiden Teilchen nicht nur dieselbe Masse $m_1 = m_2$ besitzen, sondern überhaupt physikalisch ununterscheidbar sind. Zwei Elektronen, zwei Protonen, zwei α-Teilchen usw. geben Beispiele hierfür ab. Die physikalische Äquivalenz zweier solcher Teilchen hat zur Folge, daß zwei Situationen, die durch Funktionen A' und A'' gekennzeichnet sind, physikalisch nicht zu unterscheiden sind, wenn A' aus A'' hervorgeht durch Vertauschung der analogen Bestimmungsstücke der Teilchen:

$$\begin{aligned} A''(\vec{\sigma_1}, \vec{\sigma_2}) &= A'(\vec{\sigma_2}, \vec{\sigma_1}) \\ \chi''(\vec{r_1}, t_1;\ \vec{r_2}, t_2) &= \chi'(\vec{r_2}, t_2;\ \vec{r_1}, t_1). \end{aligned} \tag{7}$$

Auf die Probleme, die mit der physikalischen Aequivalenz von Teilchen zusammenhängen (PAULIsches Ausschließungsprinzip) kommen wir im siebenten Abschnitt ausführlich zurück.

In der vorrelativistischen Mechanik spielt der Umstand, daß der Gleichzeitigkeit eine absolute Bedeutung zukommt, bekanntlich eine große Rolle. Die

Wechselwirkungskräfte zwischen räumlich getrennten Teilchen dürfen als instantan wirkende Fernwirkungskräfte aufgefaßt werden, welche zur Folge haben, daß der instantane Zustand des Systems sich gesetzmäßig im Laufe der Zeit ändert. Dieser instantane Zustand ist dabei durch Angabe der Orte und Impulse aller Teilchen zu einem gegebenen Zeitpunkt bestimmt. In unserem Beispiel von zwei freien Teilchen wird man in analoger Weise die instantane physikalische Situation dadurch charakterisieren, daß man in der Formel (4) die zwei Zeiten t_1 und t_2 gleich wählt, so daß man eine Wellenfunktion ψ bekommt, die von den räumlichen Koordinaten beider Teilchen und von der (absoluten) Zeit abhängt:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t) = \int A e^{2\pi i (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{r}_1 + \vec{\sigma}_2 \cdot \vec{r}_2 - (\nu_1 + \nu_2) t)} \, d\sigma_{x_1} \ldots d\sigma_{z_2}. \tag{8}$$

Wegen der Relationen:

$$\nu_1 = \frac{h}{2m_1}\sigma_1^2, \qquad \nu_2 = \frac{h}{2m_2}\sigma_2^2, \qquad \nu_1 + \nu_2 = h\left(\frac{\sigma_1^2}{2m_1} + \frac{\sigma_2^2}{2m_2}\right) \tag{9}$$

genügt der Integrand im rechten Glied von (8), und damit auch die Funktion ψ, der linearen homogenen Differentialgleichung:

$$\frac{1}{2m_1}\Delta_1\psi + \frac{1}{2m_2}\Delta_2\psi = -\frac{2\pi i}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t}. \qquad \left(\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right). \tag{10}$$

Diese ist die SCHRÖDINGER*sche Wellengleichung für zwei freie Teilchen.* Sie wird aus der Relation zwischen Gesamtenergie des Systems und den Impulsen der zwei Teilchen:

$$\frac{1}{2m_1}p_1^2 + \frac{1}{2m_2}p_2^2 = E \tag{11}$$

erhalten, indem man beide Glieder dieser Gleichung als Differentialoperatoren auffaßt, nach der Regel:

$$p_{x_1} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_1} \cdot \ldots, \; p_{z_2} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_2}, \qquad E = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t} \tag{12}$$

und sodann die Resultate, zu denen diese Operatoren führen, wenn sie auf eine Funktion ψ wirken, einander gleichsetzt (vgl. S. 46).

Ist die instantane physikalische Situation zur Zeit $t = 0$ durch $\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ gekennzeichnet, so ist sie gemäß (10) für alle folgende Zeiten festgelegt. Im Anschluß an (5) und (6) wird man, wenn $J(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ durch

$$J = \psi^*\psi \tag{13}$$

definiert ist, $J\,dx_1 \ldots dz_2$ als die Wahrscheinlichkeit dafür ansehen dürfen, daß zur Zeit t das erste Teilchen sich im Volumelement $dx_1\,dy_1\,dz_1$ an der Stelle $\vec{r}_1$, das zweite sich in $dx_2\,dy_2\,dz_2$ an der Stelle $\vec{r}_2$ befindet. Notwendige Voraussetzung dabei ist, daß das Integral $\int \psi^*\psi\,dx_1 \ldots dz_2$ zeitlich unveränderlich und zwar gleich eins ist. Seine zeitliche Unveränderlichkeit folgt, falls es konvergiert, aus (6) oder auch sofort aus der Differentialgleichung (10) (Multiplikation mit ψ^*

und Integration des Imaginärteils beider Glieder über alle Koordinaten); durch Normierung kann man ihm sodann immer den Wert 1 erteilen.

Dadurch, daß wir uns auf die Beschreibung der instantanen Situation beider Teilchen beschränkt haben, bietet sich eine einfache Möglichkeit dar, das Verhalten des Systems zu beschreiben, wenn sie fortwährend instantan wirkenden Wechselwirkungskräften unterworfen sind. Es werde das System durch eine Wellenfunktion $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t)$ gekennzeichnet, derart, daß, wenn zur Zeit $t = t_0$ die Kräfte plötzlich verschwänden, die Situation zu allen folgenden Zeitpunkten durch (10), d. h. durch eine Funktion von der Form (8) charakterisiert wäre, welche für $t = t_0$ mit $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, t_0)$ übereinstimmt.

Es sei $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ das Potential der Wechselwirkungskräfte, die nach der klassischen Beschreibung des Systems auf die zwei Teilchen wirksam sind, so daß man klassisch anstatt (11):

$$\frac{1}{2m_1} p_1^2 + \frac{1}{2m_2} p_2^2 + U = E \tag{14}$$

zu schreiben hätte. Wäre U einfach unabhängig von $\vec{r}_1, \vec{r}_2$, d. h. würden die Teilchen sich wie frei verhalten, so dürfte man noch immer mit Superposition von freien DE BROGLIE-Wellen rechnen nach der Art von (8); die drei Gleichungen (9) kann man aber nicht mehr aufrecht erhalten. Die Frage, was man an der Stelle der zwei ersten Gleichungen zu schreiben hätte, wäre sogar sinnlos; anstatt der dritten Gleichung (9) kann man aber sofort schreiben:

$$\nu_1 + \nu_2 = h\left(\frac{\sigma_1^2}{2m_1} + \frac{\sigma_2^2}{2m_2}\right) + \frac{U}{h}, \tag{15}$$

und die Wellenfunktion würde, anstatt (10), der etwas komplizierteren Gleichung:

$$\frac{1}{2m_1} \Delta_1 \psi + \frac{1}{2m_2} \Delta_2 \psi - \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 U\psi = -\frac{2\pi i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{16}$$

genügen. Die einfachste Möglichkeit, die sich darbietet, wenn U nicht unabhängig von $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ ist, besteht eben darin, daß man in diesem Fall noch immer (16) als gültig erklärt. Tatsächlich wird in der Wellenmechanik angenommen, daß (16), *die* SCHRÖDINGER*-Gleichung des Zweiteilchenproblems*, die Veränderung der instantanen physikalischen Situation mit der Zeit richtig wiedergibt. Diese Beschreibungsart des Systems besitzt einen engen Zusammenhang mit der klassischen Beschreibung der Wechselwirkung. Im folgenden Paragraphen kommen wir näher darauf zurück.

§ 27. Die Schrödinger-Gleichung für mehrere Teilchen in Wechselwirkung.

Wir betrachten ein System, das aus Massenpunkten besteht, die gegenseitig Kräfte aufeinander ausüben und eventuell noch von äußeren Kräften beeinflußt werden. Es seien x_i, y_i, z_i $(i = 1, 2 \ldots n)$ die kartesischen Raumkoordinaten

des i-ten Teilchens, und X_i, Y_i, Z_i die Komponenten der Kraft, die auf das i-te Teilchen wirkt, sodaß die nicht-relativistischen Bewegungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} m_i \ddot{x}_i &= \dot{p}_{x_i} = X_i \\ m_i \ddot{y}_i &= \dot{p}_{y_i} = Y_i \\ m_i \ddot{z}_i &= \dot{p}_{z_i} = Z_i \end{aligned}\right\} \quad i = 1, 2 \ldots n \tag{17}$$

gelten. Dabei bezeichnen m_i und p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i}, die Masse und die Impulskomponenten des i-ten Teilchens.

Falls die Kraftkomponenten von einer Potentialfunktion $U(x_1, y_1, \ldots z_n, t)$ ableitbar sind, gemäß:

$$X_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i}, \qquad Y_i = -\frac{\partial U}{\partial y_i}, \qquad Z_i = -\frac{\partial U}{\partial z_i}, \tag{18}$$

lassen sich die Bewegungsgleichungen (17) in der kanonischen Form schreiben:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \qquad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \qquad (k = 1, 2, \ldots 3n) \tag{19}$$

wo die sämtlichen Raumkoordinaten und zugehörigen Impulskomponenten kurz mit $q_1, q_2, \ldots$ bzw. $p_1, p_2, \ldots$ bezeichnet sind, während H die Energie E des Systems als Funktion der q und p bedeutet:

$$E = H \equiv \sum_i \frac{1}{2m_i}(p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) + U. \tag{20}$$

Bezeichnet, man, wie in Abschnitt 2, § 11, die Zeit mit q_0, und führt man den zur Zeit konjugierten Impuls $p_0\,(= -E)$ ein, so kann man die Bewegungsgleichungen auch aus einer HAMILTONschen Gleichung:

$$\mathscr{H} \equiv H(p_1, \ldots p_{3n}, q_1, \ldots q_{3n}, q_0) + p_0 = 0 \tag{21}$$

ableiten:

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_k}, \qquad \dot{q}_k = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_k} \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots 3n) \tag{22}$$

Unter Hinweis auf die Ausführungen des vorhergehenden Paragraphen sowie auf die allgemeine Behandlung des Einteilchenproblems in Abschnitt 2 liegt es nahe, anzunehmen, daß die physikalischen Situation unseres n-Teilchensystems durch eine Wellenfunktion $\psi(x_1, y_1, \ldots z_n, t) \equiv \psi(q_1, \ldots q_{3n}, t)$ charakterisiert werden kann, derart, daß ψ zu einem gegebenem Zeitpunkt die instantane Situation des Systems kennzeichnet, und daß die Änderung von ψ mit der Zeit durch folgende lineare homogene Differentialgleichung beherrscht wird:

$$\mathscr{H}_{\mathrm{op}}\psi = 0. \tag{23}$$

Dabei ist $\mathscr{H}_{\mathrm{op}}$ ein Differentialoperator zweiter Ordnung, der aus (21) entsteht, indem man:

$$p_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k} \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots 3n) \tag{24}$$

setzt, also im besonderen:

$$p_{x_i} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}, \qquad p_{y_i} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y_i}, \qquad p_{z_i} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_i},$$
$$-p_0 = E = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_0} = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}. \tag{25}$$

Aus (20), (21), (23), (25) erhalten wir so für die explizite Form der SCHRÖDINGER-*Gleichung eines Systems von n-Teilchen:*

$$\sum_i \frac{1}{2m_i}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \Delta_i \psi + U\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t}, \qquad \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \tag{26}$$

Zur Diskussion der *Wellengleichung* (23) betrachten wir den allgemeinen Fall, daß $\mathscr{H}$ ein beliebiges endliches Polynom in den p sei[1]):

$$\mathscr{H}(p_0, p_1, \ldots) = \Sigma\, b\, p_0^{a_0} p_1^{a_1} \ldots, \tag{27}$$

wo die Koeffizienten b Funktionen von den q sind. Wären die b konstant, so würde (23) Lösungen von der Form:

$$\psi = C e^{2\pi i(\sigma_0 q_0 + \sigma_1 q_1 + \ldots)} \tag{28}$$

besitzen, wo die σ der Gleichung:

$$\mathscr{H}(h\sigma_0, h\sigma_1, \ldots) = 0$$

genügen. Diese Gleichung möge durch reelle Werte aller σ befriedigt werden können, sodaß ψ in bezug auf alle σ periodischen Charakter besitzt. Für veränderliche b machen wir den Ansatz:

$$\psi = C\,(q_0, q_1 \ldots)\, e^{2\pi i \chi(q_0, q_1 \ldots)} \tag{29}$$

wo C und χ beide reelle Funktionen sind. In der Nähe eines Punktes $\bar{q}_0, \bar{q}_1 \ldots$ im q-Raum gilt:

$$\chi = \chi\,(\bar{q}_0, \bar{q}_1 \ldots) + \sum_k \left(\frac{\partial \chi}{\partial q_k}\right)_{q_0, \bar{q}_1 \ldots} (q_k - \bar{q}_k) + \ldots.$$

Mit der Abkürzung:

$$\frac{\partial \chi}{\partial q_k} = \sigma_k, \qquad \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_k \partial q_{k'}} = \sigma_{kk'} \qquad (k = 0, 1 \ldots) \tag{30}$$

schreiben wir das so:

$$\chi = \bar{\chi} + \sum_k \bar{\sigma}_k (q_k - \bar{q}_k) + \ldots \tag{31}$$

Das ψ in (29) wird noch immer annähernd periodischen Charakter in bezug auf die q besitzen, wenn sowohl die Wellenzahlen σ_k wie die Amplitudenfunktion C sich innerhalb eines Gebietes im q-Raum von der Größenordnung der Wellenlängen $\frac{1}{\sigma_k}$ relativ nur wenig ändern:

$$\frac{\partial \sigma_k}{\partial q_{k'}} \cdot \frac{1}{\sigma_{k'}} \ll \sigma_k \quad \text{oder} \quad \sigma_{kk'} \ll \sigma_k \sigma_{k'} \tag{32}$$

$$\frac{\partial C}{\partial q_k} \cdot \frac{1}{\sigma_k} \ll C \quad \text{oder} \quad \frac{\partial C}{\partial q_k} \ll C\sigma_k. \tag{33}$$

[1]) Im folgenden schließen wir uns eng an eine Behandlungsweise an, die H. A. LORENTZ im Herbst 1927, kurz vor seinem Tode, zum Zwecke seiner Vorlesungen ausgearbeitet hatte, und für deren Mitteilung ich Herrn A. D. FOKKER zu Dank verpflichtet bin. Eine ähnliche Rechnung gibt u. a. DIRAC in seinem S. 63 zitiertem Buch (§ 40).

Es seien C und χ „glatte Funktionen", derart, daß, wenn in (32), (33) beide Glieder eine Anzahl Male nach den q differenziert werden, das $\ll$-Zeichen beibehalten werden darf.

Wir nehmen an, daß Lösungen (29), die diesen Bedingungen genügen, tatsächlich existieren. Läßt man p_k, gemäß (24) als Operator aufgefaßt, auf (29) wirken, so bekommt man:

$$p_{k\,\mathrm{op}}\psi = \left(Ch\sigma_k + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial C}{\partial q_k}\right)e^{2\pi i\chi},$$

wo nach (33) der zweite Term rechts klein ist gegen den ersten. Läßt man sodann $p_{k'\,\mathrm{op}}$ auf diesen Ausdruck wirken, so folgt:

$$\begin{aligned} &p_{k'\,\mathrm{op}}\,p_{k\,\mathrm{op}}\,\psi \qquad (34)\\ &= \left[Ch\sigma_k\,h\sigma_{k'} + \frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial C}{\partial q_{k'}}h\sigma_k + \frac{\partial C}{\partial q_k}h\sigma_k + Ch\sigma_{kk'}\right) + \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\frac{\partial^2 C}{\partial q_k\partial q_{k'}}\right]e^{2\pi i\chi}. \end{aligned}$$

Der zweite Term rechts ist nach (32), (33) klein gegenüber den ersten und der dritte wiederum klein gegenüber den zweiten. Diesen dritten Term werden wir vernachlässigen. Fortfahrend finden wir:

$$\begin{aligned} p_{k''\,\mathrm{op}}\,p_{k'\,\mathrm{op}}\,p_{k\,\mathrm{op}}\,\psi = \Big[&Ch\sigma_k\,h\sigma_{k'}\,h\sigma_{k''} + \frac{h}{2\pi i}\Big(\frac{\partial C}{\partial q_k}h\sigma_{k'}\,h\sigma_{k''} + \frac{\partial C}{\partial q_{k'}}h\sigma_k\,h\sigma_{k''}\\ &+ \frac{\partial C}{\partial q_{k''}}h\sigma_k\,h\sigma_{k'} + C\left(h\sigma_{kk'}\,h\sigma_{k''} + h\sigma_{k'k''}\,h\sigma_k + h\sigma_{k''k}\,h\sigma_{k'}\right)\Big)\Big]e^{2\pi i\chi} + \ldots \end{aligned}$$

Der erste Term entstand aus der Wirkung von $p_{k''}$ auf das $e^{2\pi i\chi}$ im ersten Term in (34), der zweite aus der Wirkung von $p_{k''}$ auf den Faktor von $e^{2\pi i\chi}$ im ersten Term und auf das $e^{2\pi i\chi}$ im zweiten Term. Alle weggelassenen Terme sind nach (32), (33) klein, verglichen mit den hingeschriebenen. In ähnlicher Weise können wir noch eine beliebige Anzahl von p wirken lassen, indem wir jedesmal nur den größten Term und die nächstgrößten Terme beibehalten. Man erkennt leicht, daß das Endresultat der Wirkung von $\mathscr{H}_{\mathrm{op}}$ auf ψ sich folgendermaßen schreiben läßt:

$$\mathscr{H}_{\mathrm{op}}\psi = \left[C\mathscr{H} + \frac{h}{2\pi i}\left(\sum_k \frac{\partial C}{\partial q_k}\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p_k} + \frac{1}{2}C\sum_k\sum_{k'}h\sigma_{kk'}\frac{\partial^2\mathscr{H}}{\partial p_k\partial p_{k'}}\right)\right]e^{2\pi i\chi} + \ldots, \qquad (35)$$

wobei jeweils die Argumente $p_0, p_1 \ldots$ in $\mathscr{H}$, $\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p_k}$, $\frac{\partial^2\mathscr{H}}{\partial p_k\,\partial p_{k'}}$ durch $h\sigma_0$, $h\sigma_1 \ldots$ zu ersetzen sind, während in der doppelten Summation unabhängig über alle k und k' zu summieren ist. Da der zweite Term rechts in (35) ein rein imaginäres Verhältnis zum ersten hat, gibt die Nullsetzung von $\mathscr{H}_{\mathrm{op}}\psi$ gemäß (23) Anlaß zu den zwei Gleichungen:

$$\mathscr{H}(h\sigma_0, h\sigma_1 \ldots) \equiv \mathscr{H}\left(\frac{\partial(h\chi)}{\partial q_0}, \frac{\partial(h\chi)}{\partial q_1}\cdots\right) = 0. \qquad (36)$$

$$\sum_k \frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial q_k}\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p_k} = -\frac{1}{2}\sum_{k,k'}\frac{\partial^2\mathscr{H}}{\partial p_k\partial p_{k'}}h\sigma_{kk'}. \qquad (37)$$

Die erste Gleichung (36) ist eine Differentialgleichung, der die Funktion $\chi(q_0, q_1 \ldots)$ annäherungsweise genügen soll. Setzt man $h\chi = S$, so ist sie iden-

tisch mit der HAMILTON-JACOBIschen Differentialgleichung für S, auf deren Lösung in der klassischen Mechanik die Lösung der HAMILTONschen kanonischen Bewegungsgleichungen zurückgeführt werden kann.

Die Gleichung (37) ist eine Bedingung, der in erster Näherung die Amplitudenfunktion C genügen soll. Besitzt man irgendeine Lösung χ von (36), welche den Bedingungen (32) genügt, so sind die $\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_k}$ und $\frac{\partial^2 \mathscr{H}}{\partial p_k \partial p_{k'}}$ bekannte Funktionen von den q, und die Lösung von (37) läßt sich einfach übersehen. Zunächst bringt (37) zum Ausdruck, daß die Werte von C entlang gewissen Kurven im q-Raum sich in gesetzmäßiger Weise ändern. Diese Kurven sind dadurch bestimmt, daß die Koordinaten q_k ihrer Punkte, als Funktionen eines Parameters τ, den Differentialgleichungen:

$$\frac{d q_k}{d \tau} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_k} \tag{38}$$

genügen. In der Tat, denkt man sich eine Kurve konstruiert, die (38) genügt, so gilt für die Änderung von C der Kurve entlang:

$$\frac{1}{C}\frac{dC}{d\tau} = \sum_k \frac{1}{C}\frac{\partial C}{\partial q_k}\cdot\frac{dq_k}{d\tau} = -\frac{1}{2}\sum_{k,k'}\frac{\partial^2 \mathscr{H}}{\partial p_k \partial p_{k'}}\, h\sigma_{kk'}. \tag{39}$$

Im besonderen darf man sich vorstellen[1]) daß $C(q_0 q_1 \ldots)$ für einen festen Wert $\bar{q}_0$ der Variabele q_0 (die wiederum mit der Zeit t identisch sein soll), in Übereinstimmung mit (33), aber sonst beliebig, als Funktion von $q_1, q_2 \ldots$ gewählt wird. Die Werte von C für alle anderen Werte von q_0 $(= t)$ folgen sodann aus (39), indem man, ausgehend von jedem Punkt im Hyperraum $q_0 = \bar{q}_0$, die Kurven (38) konstruiert und diesen entlang (39) integriert. Wählen wir speziell C so, daß C für $q_0 = \bar{q}_0$ nur in der Nähe des Punktes $q_1 = \bar{q}_1$, $q_2 = \bar{q}_2 \ldots$ merklich von Null verschiedene Werte besitzt, so haben wir das Bild einer *Wellengruppe* vor uns, die sich im $q_1\, q_2 \ldots$-Raum mit der „Zeit" q_0 „fortpflanzt" nach dem durch (38) gegebenen Gesetze. Die Wellenzahlen $\bar{\sigma}_1, \bar{\sigma}_2 \ldots$ dieser Gruppe (vgl. (31)) sind annähernd definiert, und zwar sind sie gegeben durch $\left(\frac{\partial \chi}{\partial q_k}\right)_{\bar{q}_0 \bar{q}_1 \ldots}$. Ihre Änderung, der Kurve (38) entlang, erhält man aus:

$$\frac{d\sigma_k}{d\tau} = \sum_{k'}\frac{\partial^2 \chi}{\partial q_k \partial q_{k'}}\frac{dq_{k'}}{d\tau} = \sum_{k'}\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_{k'}}\frac{\partial^2 \chi}{\partial q_k \partial q_{k'}} = -\frac{1}{h}\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_k}. \tag{40}$$

Die Gleichheit des dritten und vierten Gliedes in (40) folgt aus dem Umstand, daß χ die Gleichung (36) befriedigt. In der Tat ergibt eine partielle Differentiation von (36) nach q_k (wobei man zu beachten hat, daß $\mathscr{H}$ durch die Koeffizienten b in (27) auch noch explizite von den q abhängt):

$$0 = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_k} + \sum_{k'}\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_{k'}}\frac{\partial p_{k'}}{\partial q_k} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_k} + \sum_{k'}\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_{k'}}\frac{\partial^2 (h\chi)}{\partial q_{k'}\partial q_k}.$$

---

[1]) Dies ist erlaubt, wenn $\frac{dq_0}{d\tau} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_0}$ nirgends verschwindet, so wie es z. B. bei der Form (21) für $\mathscr{H}$ tatsächlich zutrifft.

Indem wir die (annähernd definierten) Werte von $h\sigma_k$, der Kurve (38) entlang, einfach p_k nennen, so ist diese Kurve also gekennzeichnet durch [vgl. (38), (40)]:

$$\frac{dp_k}{d\tau} = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_k}, \qquad \frac{dq_k}{d\tau} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_k}, \qquad (k = 0, 1, 2, \ldots) \tag{41}$$

Die (annähernd definierte) Fortpflanzung der Wellengruppe geschieht also gerade nach demselben Gesetze, das in der klassischen Mechanik die Änderung mit der Zeit $t = q_0$ beherrscht bei einem System, dessen instantaner Zustand durch Angabe der verallgemeinerten Koordinaten $q_1\, q_2 \ldots$ und der kanonisch konjugierten Impulse $p_1\, p_2 \ldots$ beschrieben wird, und dessen Energie $-p_0$ durch Nullsetzung der Funktion $\mathscr{H}$ in (27) als Funktion von $q_0\, q_1\, q_2 \ldots, p_1\, p_2 \ldots$ bestimmt ist [vgl. (2. 11) und (2. 11′)]. Dieses Resultat enthält als besonderen Fall das Gesetz der Fortpflanzung der Wellengruppe, die einem Massenpunkt im dreidimensionalen Raum zugeordnet werden kann. Für das kräftefreie Teilchen entspricht dieses Gesetz der geradlinigen gleichförmigen Bewegung des GALILEIschen Trägheitsgesetzes, das in Abschnitt 1 ausführlich diskutiert wurde; für ein Teilchen in einem Potentialfelde wurde die Übereinstimmung der Fortpflanzung der Wellengruppen mit dem NEWTONschen Bewegungsgesetze schon in § 12 nachgewiesen. Um den Anschluß an die früher behandelten Formeln vollständig herzustellen, braucht man nur noch die (annähernd definierte) zeitliche Frequenz ν des durch (29) beschriebenen Wellenvorgangs, die ihrem absoluten Betrag nach vermöge (31) durch $|\sigma_0|$ gegeben ist, durch

$$\nu = -\sigma_0$$

zu definieren. Die (annähernd definierte) Energie $-p_0$, die der Bewegung der Wellengruppe (29) entspricht, wird dadurch gleich:

$$E = -p_0 = -h\sigma_0 = h\nu. \tag{42}$$

§ 28. Die Deutung der Wellenfunktion.

Wenn nach den Ausführungen der vorhergehenden Paragraphen die physikalische Situation eines Systems, das aus mehreren Massenpunkten besteht, durch eine Wellenfunktion $\psi(x_1\, y_1 \ldots z_n\, t)$ gekennzeichnet wird, so ist die physikalische Bedeutung dieser Funktion zunächst so aufzufassen, daß zu einer gegebenen Zeit t der Wert einer Koordinate irgendeines Teilchens, z. B. x_k, angenähert definiert ist, wenn ψ zur Zeit t nur in der Nähe eines bestimmten x_k-Wertes merklich von Null verschiedene Werte annimmt, unabhängig von den Werten aller anderen Koordinaten. Damit der Wert irgendeiner Impulskoordinate, z. B. p_{xk} annähernd definiert sei, soll dagegen ψ in bezug auf die x_k-Koordinate angenähert periodischen Charakter ($\psi \sim e^{2\pi i \sigma_{x_k} x_k}$) besitzen, wiederum unabhängig von den Werten aller anderen Koordinaten, und es stellt $h\sigma_{xk}$ den (angenäherten) Wert von p_{xk} dar. Damit der Wert der Energie E des Systems annähernd definiert sei, soll ψ sich in bezug auf die Zeit annähernd periodisch verhalten ($\psi \sim e^{-2\pi i \nu t}$), unabhängig von den Werten aller Koordinaten, und es gilt $E \sim h\nu$.

Aus dieser Beschreibungsart des Systems folgt sofort die Komplementarität in der Definitionsmöglichkeit irgendeiner Teilchenkoordinate und ihres kanonisch konjugierten Impulses, d. h. das Zurechtbestehen der HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelationen (1. 41) für jedes Teilchen. Für die Definition der Energie gilt gleichfalls die Relation $\Delta E \cdot \Delta t \sim h$ in der in Abschnitt 2, § 16 erwähnten Weise.

Die Untersuchung des vorigen Paragraphen lehrt uns, daß bei einer Situation, wo die Werte der Koordinaten und Impulse der Teilchen zur gleichen Zeit möglichst gut definiert sind, die zeitliche Änderung dieser Werte gerade nach den Gesetzen der klassischen Mechanik vor sich geht, und zwar einer HAMILTONschen Gleichung $\mathscr{H} = 0$ entsprechend, die sofort aus der Gleichung (23) für die Wellenfunktion gemäß $\frac{\partial}{\partial q_k} = \frac{2\pi i}{h} p_k$ abzuleiten ist. Ist also auf Grund rein klassischer Überlegungen die HAMILTONsche Gleichung, die für ein Mehrteilchensystem gelten würde, festgelegt, und führt die Vorschrift (25) eindeutig zur Konstruktion einer quantenmechanischen Wellengleichung, so darf man erwarten, daß damit eine Beschreibung der Erscheinungen verbürgt ist, die einerseits der allgemeinen BOHRschen Korrrespondenzforderung (vgl. S. 19) und andererseits dem DE BROGLIEschen Grundpostulate der Quantentheorie gerecht wird.

Die heutige nicht-relativistische Quantenmechanik erfüllt in der Tat diese Erwartung: es hat sich dabei aber gezeigt, daß die Eindeutigkeit der genannten Konstruktion und sodann die Möglichkeit einer *quantitativen Formulierung von Wahrscheinlichkeitsgesetzen* eng mit der speziellen Form der bei den Anwendungen auftretenden HAMILTONschen Gleichungen verknüpft ist. Dazu gesellt sich der Umstand, daß die richtige Beschreibung der Erscheinungen die Einführung des *Spins der Elementarteilchen* verlangt (vgl. Abschn. 1, § 8). Von der Komplikation des Spins sehen wir vorläufig ab: sie wird in Abschnitt 6 näher besprochen. Wir fragen sodann nach der Möglichkeit, eine reelle positive Funktion, die Wahrscheinlichkeitsdichte $J(x_1\, y_1 \ldots z_n, t)$, zu bestimmen, derart, daß $J\, dx_1\, dy_1 \ldots dz_n$ die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß zur Zeit t das erste Teilchen im Raumelement $dx_1\, dy_1\, dz_1$, das zweite in $dx_2\, dy_2\, dz_2$ usw. angetroffen wird. Die Überlegungen in Abschnitt 2, sowie in Abschnitt 3, § 26, führen uns dazu, den allgemeinen Ansatz:

$$J = \psi^* \psi \tag{43}$$

zu machen, wobei also das Integral von J, erstreckt über die Raumkoordinaten aller Teilchen, zeitlich konstant sein soll, und zwar gleich eins:

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1, \tag{44}$$

wo für $\int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int dx_1\, dy_1 \ldots dz_n$ kurz $\int d\tau$ geschrieben ist.

Die zeitliche Konstanz des in Rede stehenden Integrals besteht nun sicher zu Recht, falls *zwei Bedingungen* erfüllt sind: *erstens* soll das $\mathscr{H}_{\text{op}}$ in der Wellengleichung (23), dessen allgemeine Form durch (27) gegeben war, in der speziellen

Form (21) darstellbar sein, d. h. *die Energie* $E = -p_0$ *des Systems kann einem endlichen Polynom* H *in* $p_1\, p_2 \ldots$ *gleichgesetzt werden*; die Koeffizienten in diesem Polynom können von den Raumkoordinaten $q_1\, q_2 \ldots$ und von der Zeit $t = q_0$ abhängen. Diese Bedingung ist eben bei der klassischen nicht-relativistischen Beschreibung von Mehrteilchensystemen immer erfüllt [vgl. Gl. (20)]. Die Wellengleichung wird eine Differentialgleichung erster Ordnung in bezug auf t und besitzt die Form:

$$H_{\mathrm{op}}\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t}, \tag{45}$$

wo der Energieoperator H_{op} aus der Energiefunktion H durch Anwendung der Vorschrift (24) entsteht.

Multiplikation von (45) mit ψ^*, und Gleichsetzung der imaginären Teile beider Glieder ergibt sodann:

$$\psi^* H_{\mathrm{op}}\, \psi - \psi H^*_{\mathrm{op}}\, \psi^* = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi),$$

wobei H^*_{op} aus H_{op} entsteht, indem überall $\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$ durch $-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$ ersetzt wird. Integration über alle Koordinaten aller Teilchen führt, unter Voraussetzung von Konvergenz usw. zu:

$$\frac{d}{dt}\int \psi^*\psi\, d\tau = -\frac{2\pi i}{h}\int (\psi^* H_{\mathrm{op}}\, \psi - \psi H^*_{\mathrm{op}}\psi^*)\, d\tau. \tag{46}$$

Das rechte Glied von (46) verschwindet nun, wenn nur noch eine *zweite Bedingung* erfüllt ist. Diese formuliert man kurz so: *der Energieoperator* H_{op} *soll ein* HERMITE*scher Operator sein.*

Ein HERMITEscher Operator Ω_{Herm} ist dabei so definiert[1]), daß immer gilt:

$$\int f \Omega_{\mathrm{Herm}}\, g\, d\tau = \int g \Omega^*_{\mathrm{Herm}}\, f\, d\tau, \tag{47}$$

wenn f und g irgend zwei Funktionen sind, für die die Integrale in (47) konvergieren. Die Integrationen sind über den Wertbereich aller Koordinaten $q_1\, q_2 \ldots$ zu erstrecken, und es bedeutet $d\tau$:

$$d\tau = \varrho\, dq_1\, dq_2 \ldots, \tag{48}$$

wo $\varrho\ (q_1, q_2 \ldots)$ eine Dichtefunktion darstellt, deren Form mit der Art des zu behandelnden Problems zusammenhängt. In unserem Fall, wo die q kartesische Koordinaten der Teilchen sind, wählen wir, so wie in (44), ϱ gleich eins. Einführung neuer Koordinaten (etwa Polarkoordinaten) würde sofort ein von Eins verschiedenes ϱ erscheinen lassen (vgl. § 34).

Wählt man im besonderen $f = \psi^*$ und $g = \psi$ und ist H_{op} ein HERMITEscher Operator, den wir für Ω_{Herm} einsetzen, so bringt (47) zum Ausdruck, daß das rechte Glied in (46) verschwindet. Die Bedingung, daß der Energieoperator hermitesch sei, ist bei der Form (26) der SCHRÖDINGER-Gleichung tatsächlich erfüllt, wie man einfach durch zweimalige partielle Integration nachweist (vgl. auch den nächsten Paragraphen). Der Ansatz (43) für die Wahrscheinlichkeits-

[1]) Vgl. auch den nächsten Paragraphen d. Abschn., der allgemein von Operatoren handelt.

dichte erscheint daher als berechtigt auch für Mehrteilchenprobleme; besitzt man irgendeine Lösung von (45) für die das Integral in (44) endlich ist, so kann man durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor immer die Normierung dieses Integrals auf den Wert Eins erreichen.

Auch die Frage der Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Werte der Impulskomponenten der einzelnen Teilchen läßt sich einfach nach Analogie mit der Behandlung für ein und zwei Teilchen quantitativ behandeln. Wir schreiben ψ als ein FOURIER-Integral:

$$\psi = \int A\,(\sigma_{x_1}, \sigma_{y_1} \ldots \sigma_{z_n}, t) e^{2\pi i(\sigma_{x_1} x_1 + \sigma_{y_1} y_1 + \cdots + \sigma_{z_n} z_n)} d\sigma_{x_1}\, d\sigma_{y_1} \ldots d\sigma_{z_n}, \quad (49)$$

wo

$$\begin{aligned} A &= \int \psi e^{-2\pi i(\sigma_{x_1} x_1 + \cdots + \sigma_{z_n} z_n)} dx_1\, dy_1 \ldots dz_n, \\ \int A^* A\, d\sigma_{x_1} \ldots d\sigma_{z_n} &= \int \psi^* \psi\, dx_1 \ldots dz_n. \end{aligned} \quad (50)$$

Es darf offenbar

$$A^* A\, d\sigma_{x_1} \ldots d\sigma_{z_n} = \frac{1}{h^{3n}} A^* A\, dp_{x_1} \ldots dp_{z_n}$$

als die Wahrscheinlichkeit dafür aufgefaßt werden, daß zu einer gegebenen Zeit die Impulskomponenten $p_{x_1}, p_{y_1} \ldots$ zwischen $h\sigma_{x_1}$ und $h(\sigma_{x_1} + d\sigma_{x_1})$, $h\sigma_{y_1}$ und $h(\sigma_{y_1} + d\sigma_{y_1}) \ldots$ liegen.

Wie man imstande ist, mit Hilfe der Wellenfunktion die Eigenschaften einer beliebigen physikalischen Situation in bezug auf die Definition der instantanen Werte irgendwelcher mechanischer Größen (vgl. S. 49) zu charakterisieren, wird in Abschnitt 4 behandelt.

§ 29. Operatoren.

Irgendeine Rechenregel, die uns in den Stand setzt, aus einer beliebigen Funktion f gewisser Argumente eine neue Funktion g derselben Argumente zu konstruieren, definiert einen Operator[1]) und wir schreiben symbolisch:

$$g = \Omega f. \quad (51)$$

Wenn immer die Rechenregel gilt:

$$\Omega\,(a_1 f_1 + a_2 f_2) = a_1\, \Omega f_1 + a_2\, \Omega f_2, \quad (52)$$

wo a_1 und a_2 zwei beliebige Konstanten sind, nennen wir Ω einen *linearen Operator*[2]). Im folgenden wird stets nur von linearen Operatoren die Rede sein. Die Summe Ω_3 von zwei Operatoren Ω_1 und Ω_2 ist definiert durch:

$$\Omega_3 f = (\Omega_1 + \Omega_2) f = \Omega_1 f + \Omega_2 f. \quad (53)$$

---

[1]) In vielen Fällen bringt die Bedeutung von Ω mit sich, daß die Wahl von f durch gewisse Bedingungen, z. B. Differenzierbarkeit, eingeschränkt ist.

[2]) Beispiele für eine Funktion einer einzigen Variablen x:

$$\Omega = x^2 \to [\Omega f(x) = x^2 f(x)], \qquad \Omega = \frac{d}{dx} \to \left[\Omega f(x) = \frac{df}{dx}\right],$$

$$\Omega = \int_{x_1}^{x_2} dx' a(x', x) \ldots \to [\Omega f(x) = \int_{x_1}^{x_2} dx'\, a(x', x) f(x')].$$

In Ausdrücken, die lineare Operatoren als symbolische Faktoren enthalten, darf also allgemein das distributive Gesetz der Multiplikation angewandt werden.

Das Produkt Ω_3 von zwei Operatoren Ω_1 und Ω_2 ist definiert durch:

$$\Omega_3 f = (\Omega_1 \Omega_2) f = \Omega_1 (\Omega_2 f),$$

wo das letzte Glied die Funktion bedeutet, die durch Wirkung von Ω_1 auf die Funktion $\Omega_2 f$ entsteht. Im allgemeinen ist für das Produkt von zwei Operatoren das Gesetz der Vertauschbarkeit der Faktoren ungültig, d. h.:

$$\Omega_1 \Omega_2 f \neq \Omega_2 \Omega_1 f.$$

Für das Produkt von drei Operatoren gilt offenbar das assoziative Gesetz:

$$(\Omega_1 \Omega_2) \Omega_3 f = \Omega_1 (\Omega_2 \Omega_3) f = \Omega_1 \Omega_2 \Omega_3 f.$$

Bezeichnen wir den Operator $\Omega_1 \Omega_2 - \Omega_2 \Omega_1$ kurz mit $[\Omega_1 \Omega_2]_-$:

$$\Omega_1 \Omega_2 - \Omega_2 \Omega_1 = [\Omega_1 \Omega_2]_- = -[\Omega_2 \Omega_1]_-, \tag{54}$$

so gilt, wenn Ω_2 selbst durch eine Summe, bzw. Produkt von Operatoren dargestellt wird:

$$\begin{aligned} [\Omega_1 (\Omega_3 + \Omega_4 + \ldots)]_- &= [\Omega_1 \Omega_3]_- + [\Omega_1 \Omega_4]_- + \ldots \\ [\Omega_1 (\Omega_3 \Omega_4 \Omega_5 \ldots)]_- &= [\Omega_1 \Omega_3]_- \Omega_4 \Omega_5 \ldots + \Omega_3 [\Omega_1 \Omega_4]_- \Omega_5 \ldots \\ &\quad + \Omega_3 \Omega_4 [\Omega_1 \Omega_5]_- \ldots + \ldots \end{aligned} \tag{55}$$

Für Ausdrücke, in denen mehrere Operatoren oder mehrere Funktionen der in Rede stehenden Argumente vorkommen, gilt das assoziative Gesetz oft nicht. Beispiele:

$$(\Omega_1 f_1) f_2 \neq \Omega_1 (f_1 f_2), \qquad (\Omega_1 f_1)(\Omega_2 f_2) \neq \Omega_1 \{ f_1 (\Omega_2 f_2) \}.$$

Vertauschung von zwei Faktoren, von denen der eine ein Operator, der andere eine Funktion ist, ist im allgemeinen auch nicht zulässig. Wenn alle in einem Ausdruck vorkommenden Operatoren Ω_k einfach Vorschriften zur Multiplikation mit gewissen Funktionen sind, so bedeuten sie in dem betreffenden Ausdruck nichts anderes, als eben diese Funktionen selbst, und die Gesetze der Assoziation und Kommutation sind wieder gültig. Beispiel eines solchen Operators ist der *Einheitsoperator* Ω_E, der besagt, daß mit Eins multipliziert werden soll:

$$\Omega_E f = f. \tag{56}$$

Besonders einfach und von großer Bedeutung für die Quantentheorie ist die Theorie der Operatoren für den Fall, daß die Argumente der betrachteten Funktionen nicht kontinuierliche Variable sind, sondern nur diskrete Werte annehmen können: eine Funktion f dieser Argumente ist sodann einfach eine (endliche oder unendliche) Reihe von (im allgemeinen komplexen) Zahlen $f_{klm\ldots}$, die etwa durch die ganzzahligen Werte von einem oder mehreren Indizes $k, l, m \ldots$ voneinander unterschieden sind (vgl. S. 84). Wenn man will, kann man f auffassen als Funktion von Variablen $k, l, m \ldots$, die nur für gewisse ganzzahlige Argumente definiert sind. Die Anzahl der Funktionswerte ist sodann endlich oder abzählbar unendlich; im Prinzip kann man sie immer in der Form f_k durch die ganzzahligen Werte eines

einzigen Index k kennzeichnen, der von 1 bis zu einer endlichen Zahl n oder bis unendlich geht. In geometrischer Sprache kann man sich die Funktion durch einen Punkt (Vektor) mit den (im allgemeinen komplexen) Koordinaten (Komponenten) $f_1, f_2 \ldots$ in einem n- oder ∞-dimensionalen Raum „veranschaulicht" denken.

Ein linearer Operator, der auf eine solche Funktion mit unstetigem Argument wirkt, ist immer durch Angabe von Zahlen Ω_{km} festgelegt, wobei die zwei Indizes k und m unabhängig die Werte 1, 2 ... annehmen, und zwar so, daß, wenn

$$g = \Omega f$$

gilt, damit

$$g_k = \sum_m \Omega_{km} f_m \tag{57}$$

gemeint ist. In der Tat, wenn unter $\delta^{(m)}$ diejenige Funktion verstanden wird, die für den Indexwert m gleich Eins und für alle anderen Indexwerte gleich Null ist, und wenn die Werte von $\varepsilon^{(m)} = \Omega \delta^{(m)}$ durch:

$$\varepsilon_k^{(m)} = \Omega_{km} \qquad (k = 1, 2 \ldots)$$

gegeben sind, so folgt, durch Anwendung des Satzes (52):

$$(\Omega f)_k = (\Omega \sum_m f_m \delta^{(m)})_k = \sum_m \Omega_{km} f_m.$$

Dabei benutzten wir die Bezeichnung $(\Omega f)_k$ für den Funktionswert von Ωf beim Indexwert k, und es bedeutet $\sum_m$ eine Summation über alle vorkommenden Werte vom Index m. Wenn Summen dieser Art unendliche Reihen darstellen, wird nötigenfalls Konvergenz vorausgesetzt.

Man drückt sich so aus: der Operator Ω ist durch die *Elemente* Ω_{km} einer *Matrix*[1]) gekennzeichnet, oder kurz: jedem Operator entspricht eine gewisse Matrix. Wenn ein Operator $\Omega^{(3)}$ das Produkt $\Omega^{(1)}\Omega^{(2)}$ zweier anderer Operatoren ist, so findet man die Matrixelemente von $\Omega^{(3)}$ aus:

$$(\Omega^{(3)} f)_k = \sum_m \Omega^{(3)}_{km} f_m = \sum_l \Omega^{(1)}_{kl} (\Omega^{(2)} f)_l = \sum_l \Omega^{(1)}_{kl} \sum_m \Omega^{(2)}_{lm} f_m = \sum_{l,m} \Omega^{(1)}_{kl} \Omega^{(2)}_{lm} f_m .$$

Da dieses Resultat für jedes f, also auch für die oben erwähnten $\delta^{(m)}$ richtig sein soll, folgt hieraus sofort:

$$\Omega^{(3)}_{km} = \sum_l \Omega^{(1)}_{kl} \Omega^{(2)}_{lm} . \tag{58}$$

Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß die Matrix für $\Omega^{(3)}$ aus den Matrizen für $\Omega^{(1)}$ und $\Omega^{(2)}$ erhalten wird durch die sog. Regel der *Matrixmultiplikation*. Diese Multiplikation ist im allgemeinen nicht-kommutativ, d. h. im allgemeinen gilt:

$$(\Omega^{(1)}\Omega^{(2)})_{km} \neq (\Omega^{(2)}\Omega^{(1)})_{km}.$$

---

[1]) Das Bild der Matrix ist das (endliche und unendliche) quadratische Schema ihrer Elemente:

$$\begin{Vmatrix} \Omega_{11} \Omega_{12} \Omega_{13} \ldots \\ \Omega_{21} \Omega_{22} \Omega_{23} \ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \end{Vmatrix}$$

Diejenigen Elemente Ω_{kl} einer Matrix, für die $k = l$, heißen die *Diagonalelemente.* Eine Matrix heißt *Diagonalmatrix*, wenn alle Nicht-Diagonalelemente $(k \neq l)$ gleich Null sind. Bei einem Produkt von zwei Diagonalmatrizen sind die Faktoren vertauschbar.

Diejenige Diagonalmatrix, für die alle Diagonalelemente gleich Eins sind, heißt die Einheitsmatrix; sie wird durch das WEIERSTRASSsche Symbol δ_{kl} dargestellt:

$$\delta_{kl} = \begin{matrix} \nearrow 1 \ (k = l) \\ \rightarrow 0 \ (k \neq l) \end{matrix}. \tag{59}$$

Wirkt der Operator Ω_E, dessen Matrix die Einheitsmatrix ist, auf eine Funktion f, so läßt er diese offenbar ungeändert:

$$(\Omega_E f)_k = \sum_l \delta_{kl} f_l = f_k;$$

er entspricht also der Multiplikation mit eins und ist identisch mit dem Einheitsoperator.

Eine beliebige Diagonalmatrix D_{kl} kann durch:

$$D_{kl} = a_k \delta_{kl}$$

dargestellt werden, wo a_k der Funktionswert beim Index k einer Funktion a ist. Wirkt ein Operator Ω_D, dessen Matrix D_{kl} ist, auf eine Funktion f, so bekommt man:

$$(\Omega_D f)_k = \sum_l a_k \delta_{kl} f_l = a_k f_k;$$

er entspricht also der „Multiplikation" der Funktion f mit der Funktion a.

Ein Operator heißt ein HERMITEscher, wenn die zugehörige Matrix hermitescher Art ist, d. h. wenn die Koeffizienten Ω_{kl} dieser Matrix der Bedingung:

$$\Omega_{kl} = \Omega_{lk}^* \tag{60}$$

genügen. (Die Diagonalelemente $\Omega_{kk} = \Omega_{kk}^*$ sind also reell.)

Im besonderen Fall, daß auch die Nicht-Diagonalelemente reell sind, gilt $\Omega_{kl} = \Omega_{lk}$ und man hat es mit einer *symmetrischen* Matrix zu tun.

Die Summe der Werte einer Funktion f, erstreckt über alle vorkommenden Indexwerte, bezeichnen wir mit dem Symbol $\int f$:

$$\int f = \sum_k f_k.$$

Bildet man die Summe des Produktes aus den zwei Funktionen f und Ωg, so gilt:

$$\int f \Omega g = \sum_k f_k (\Omega g)_k = \sum_{kl} f_k \Omega_{kl} g_l = \sum_{kl} g_k \Omega_{lk} f_l = \int g \Omega^\dagger f. \tag{61}$$

Den neuen Operator $\Omega^\dagger$ nennt man den zu Ω *adjungierten Operator.* Die Matrix $\Omega_{kl}^\dagger$ von $\Omega^\dagger$ entsteht aus der Matrix von Ω durch Vertauschung der Indizes; oder — wie man sagt — durch Transposition:

$$\Omega_{kl}^\dagger = \Omega_{lk}. \tag{62}$$

Den zu Ω *komplex konjugierten Operator* Ω^* definiert man allgemein durch:

$$\Omega^* f = (\Omega f^*)^*. \tag{63}$$

In unserem Falle eines diskreten Arguments bedeutet dies:

$$\sum_l (\Omega^*)_{kl} f_l = (\sum_l \Omega_{kl} f_l^*)^* = \sum_l \Omega_{kl}^* f_l,$$

d. h. die Matrixkoeffizienten des komplex konjugierten Operators Ω^* sind die komplex konjugierten der entsprechenden Matrixkoeffizienten von Ω.

Ist ein Operator Ω_{Herm} hermitescher Art, so bedeutet das nach (60), daß der adjungierte Operator Ω mit der komplex konjugierten Ω^* identisch ist, und es gilt bei willkürlicher Wahl von f und g:

$$\int f \Omega_{\text{Herm}} g = \int g \Omega_{\text{Herm}}^* f. \tag{64}$$

Hat man es zu tun mit stetigen Funktionen einer oder mehrerer kontinuierlicher Variablen $x, y, z \ldots$, und mit (linearen) Operatoren, die auf diese Funktionen wirken, so kann dieser Fall als Limes aufgefaßt werden von Fällen, bei denen nur mit Funktionen mit unstetigen Argumenten operiert wird. Dazu betrachtet man zunächst die Funktionswerte an gewissen Punkten im x-, y-, z-...-Raume mit Koordinaten x_k, y_l, z_m ... ($k, l, m \ldots = 1, 2, 3 \ldots$) und läßt die Konzentration dieser Punkte immer wachsen, etwa nach der Art des in Abschnitt 2, § 24 geschilderten Verfahrens. Als Analogie zur Darstellung eines Operators im diskreten Fall mittels einer Matrix bietet sich im Fall kontinuierlicher Variablen sofort die zu (57) analoge Formel dar:

$$g(x, y, z \ldots) = \int \Omega(x, y, z \ldots; x', y', z' \ldots) f(x', y', z' \ldots) d\tau' \tag{65}$$

als allgemeiner expliziter Ausdruck für $g = \Omega f$. Dabei ist über den ganzen Variabilitätsbereich von $x, y, z \ldots$ zu integrieren, und $d\tau'$ ist eine Abkürzung für

$$d\tau' = \varrho(x', y', z' \ldots) dx' dy' dz' \ldots.$$

Es stellt ϱ eine Dichtefunktion von der anläßlich (47) erwähnten Art dar; die Konzentration der Punkte im x-, y-, z- ...-Raum, von der im obengeschilderten Grenzübergang die Rede war, ist ihrer Bedeutung nach im Limes proportional zu ϱ. (Bei quantenmechanischen Anwendungen darf man ϱ gleich 1 setzen, wenn $x, y, z \ldots$ kartesische Koordinaten der Teilchen sind.)

Während früher jedem Paare von Indizes k, l ein Matrixelement Ω_{kl} zugeordnet war, ist dem Operator jetzt eine gewisse *Operatorfunktion* von zwei Punkten $x, y, z \ldots$ und $x', y', z' \ldots$ im x-, y-, z-... Raume zuzuordnen. Oft spricht man auch von einer *kontinuierlichen Matrix*. Die Operatorfunktion, welche der Summe Ω_3 von zwei Operatoren Ω_1 und Ω_2 entspricht, ist gemäß (53) die Summe der Operatorfunktionen von Ω_1 und Ω_2. Dem Produkt $\Omega_1 \Omega_2$ entspricht aber eine Operatorfunktion, die analog zur Regel (58) der Matrixmultiplikation, durch:

$$\Omega_3(x, y \ldots; x', y' \ldots) = \int \Omega_1(x, y \ldots; x'', y'', \ldots) \Omega_2(x'', y'' \ldots; x', y' \ldots) \varrho(x'', y'' \ldots) dx'' dy'' \ldots \tag{66}$$

dargestellt wird.

An Beispielen sieht man leicht ein, daß der allgemeinen Darstellung (65) nur formale Bedeutung beigelegt werden kann. Wenn z. B. im Fall einer einzigen

Variablen die Bedeutung eines Operators Ω darin besteht, daß mit einer Funktion $F(x)$ multipliziert werden soll:

$$g(x) = \Omega f(x) = F(x) f(x),$$

so läßt sich keine Funktion $\Omega(x, x')$ angeben, derart, daß für jedes f gilt:

$$F(x) f(x) = \int \Omega(x, x') f(x')\, dx',$$

wobei wir uns bequemlichkeitshalber beschränkt haben auf den Fall, daß die Dichtefunktion gleich 1 ist.

Dennoch kann man eine Funktionenfolge $\Omega_n(x, x')$ so definieren, daß für wachsendes n der Ausdruck $\int \Omega_n(x, x') f(x')\, dx'$ sich immer mehr dem Ausdruck $F(x) f(x)$ nähert. Dazu wähle man etwa für $\Omega_n(x, x')$ ein Produkt

$$\Omega_n(x, x') = F(x)\, \delta_n(\xi) \tag{67}$$

von $F(x)$ und von einer Funktion $\delta_n(\xi)$ des Argumentes $\xi = x - x'$. Diese Funktion sei etwa derart beschaffen (vgl. S. 77), daß sie praktisch nur in einem Gebiete von der Größenordnung $\frac{1}{n}$ von Null verschieden ist, und daß ihr Absolutwert den Wert Cn (C bedeutet eine positive Konstante) nicht übersteigt, während das Integral von $\delta_n(\xi)$ über ξ immer gleich 1 ist[1]):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_n(\xi)\, d\xi = 1. \tag{68}$$

Bei diesen Festsetzungen sieht man leicht ein, daß für wachsendes n das Integral $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_n(x - x') f(x')\, dx'$ gegen $f(x)$ konvergieren wird, und daß das Integral (65), in welchem für Ω der Ausdruck (67) eingesetzt ist, gegen $F(x) f(x)$ konvergiert.

Wir können das auch so ausdrücken: die Operatorfunktion δ_n entspricht im Limes $n \to \infty$ dem Einheitsoperator. Hat man es mit mehreren Variabelen x, $y, z \ldots$ zu tun, so wird offenbar die Operatorfunktion:

$$\delta_n(x - x')\, \delta_n(y - y')\, \delta_n(z - z'),$$

welche als Produkt von δ-Funktionen auftritt, im Limes $n \to \infty$ dem Einheitsoperator entsprechen. Es ist oft bequem und zulässig, dem Einheitsoperator selbst formal eine reelle Funktion :

$$\delta(x - x')\, \delta(y - y') \ldots \tag{69}$$

zuzuordnen; man bezeichnet diese symbolische Funktion gewöhnlich als die Diracsche δ-Funktion, weil Dirac sie als erster in der Quantenmechanik ausgiebig benutzt hat[2]).

---

[1]) Beispiele: $\delta_n = n e^{-\pi n^2 \xi^2}$, $\delta_n = \frac{\sin n\xi}{\pi \xi}$, $\delta_n = \begin{cases} 0 & \left(|\xi| > \frac{1}{2n}\right) \\ n & \left(|\xi| < \frac{1}{2n}\right) \end{cases}$.

[2]) P. A. M. Dirac, Pr. Roy. Soc. **113**, 625. 1927.

In engstem Zusammenhange mit dieser Darstellung des Einheitsoperators steht die formale Behandlung der Differentialoperatoren. Offenbar gibt es keine Funktion $\Omega(x, x')$ derart, daß gilt (unter Beschränkung auf eine Dichtefunktion $\varrho = 1$):

$$\frac{df(x)}{dx} = \int \Omega(x, x') f(x') dx'.$$

Zieht man aber eine δ_n-Funktion des oben beschriebenen Typus heran, welche mindestens einmal differenzierbar ist (das dritte Beispiel in der Fußnote S. 105 würde also nicht genügen), so findet man mittels partieller Integration:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta_n(x - x') \frac{df(x')}{dx'} dx' = -\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial x'} \delta_n(x - x') \cdot f(x') dx' = \int \delta_n'(x - x') f(x') dx', \quad (70)$$

wo

$$\delta_n'(\xi) = \frac{d\delta_n}{d\xi} \quad (71)$$

definiert ist. Das erste Glied in (70) konvergiert für $n \to \infty$ nach $\frac{df}{dx}$; die Operatorfunktion $\delta_n'(\xi)$ entspricht also für $n \to \infty$ dem Differentialoperator $\frac{d}{dx}$. Mit DIRAC ordnen wir diesem Operator formal die Operatorfunktion $\delta'(x - x')$ zu, welche bei den Rechnungen formal als die Derivierte der δ-Funktion behandelt werden darf.

Diese Darstellung läßt sich offenbar leicht auf höhere Differentialquotienten und auf mehrere Variablen erweitern. So wird z. B. dem Operator $\frac{\partial^3}{\partial x^2 \partial y}$ bei Funktionen von drei Variablen x, y, z formal die Operatorfunktion

$$\delta''(x - x')\, \delta'(y - y')\, \delta(z - z')$$

zugeordnet.

Formal können wir auch einfach mittels (65) die Operatorfunktion des adjungierten Operators $\Omega^\dagger$ und des komplex konjugierten Operators angeben. Der erstere ist, analog zu (61), durch

$$\int f \Omega g d\tau = \int g \Omega^\dagger f d\tau$$

definiert und man hat, analog zu (62)

$$\Omega^\dagger(x, y \ldots; x', y' \ldots) \equiv \Omega(x', y' \ldots; x, y \ldots).$$

Der komplex konjugierte Operator ist durch (63) definiert und es ist ihm offenbar die zu Ω komplex konjugierte Funktion $\Omega^*(x, y \ldots; x', y' \ldots)$ zugeordnet.

Hat man einen *hermiteschen* Operator Ω vor sich, d. h. soll (47) erfüllt sein, so ist $\Omega^\dagger$ identisch offenbar mit Ω^*, und die Operatorfunktion genügt der Bedingung:

$$\Omega(x, y \ldots; x', y' \ldots) = \Omega^*(x', y' \ldots; x, y \ldots). \quad (72)$$

Ein nicht-hermitescher Operator kann offenbar immer in der Form $\Omega_1 + i\Omega_2$ geschrieben werden, wo Ω_1 und Ω_2 hermitesch sind:

$$\Omega_1 = \frac{1}{2}(\Omega + \Omega^{*\dagger}); \qquad \Omega_2 = \frac{1}{2i}(\Omega - \Omega^{*\dagger}).$$

Der Einheitsoperator ist seiner Bedeutung nach hermitescher Art; dementsprechend genügt die DIRACsche δ-Funktion, welche im Fall $\varrho = 1$ als die zugehörige Operatorfunktion auftritt, formal der Gleichung:

$$\delta(\xi) = \delta^*(-\xi), \tag{73}$$

obgleich die Bedingung $\delta_n(\xi) = \delta_n^*(-\xi)$ nicht notwendigerweise erfüllt zu sein braucht. Auch die Multiplikation mit einer Koordinate, oder — allgemeiner — mit einer reellen Funktion F derKoordinaten ist ihrer Bedeutung nach ein hermitescher Operator. Als symbolische Operatorfunktion fügt man diesem Operator, anstatt eine Funktion des Typus (67), am besten eine Operatorfunktion

$$F^{1/2}(x, y \ldots)\, \delta(x - x')\, \delta(y - y') \ldots F^{1/2}(x', y' \ldots)$$

zu; diese Funktion erfüllt nämlich formal die Bedingung (72).

Der Operator $\frac{\partial}{\partial x}$ ist nicht hermitescher Art; er wird es aber im Falle $\varrho = 1$, sobald man ihn noch mit der imaginären Einheit multipliziert, was man leicht mittels partieller Integration erkennt:

$$\int f \cdot \left(i \frac{\partial g}{\partial x}\right) dx\, dy \ldots = \int g \cdot \left(-i \frac{\partial f}{\partial x}\right) dx\, dy \ldots$$

In der Tat ist $-i \frac{\partial}{\partial x}$ der zu $i \frac{\partial}{\partial x}$ komplex konjugierte Operator. Da aus (73) formal folgt:

$$\delta'(\xi) = -\delta'^*(-\xi),$$

genügt auch die formale Operatorfunktion von $i \frac{\partial}{\partial \xi}$, die $i\delta'(x-x')\, \delta(y-y') \ldots$ heißt, der Bedingung (72).

Die Rolle vom hermiteschen Operator $i \frac{\partial}{\partial x}$ wird im Falle, daß die Dichtefunktion ϱ verschieden ist von 1, übernommen vom Operator $i \varrho^{-1/2} \frac{\partial}{\partial x} \varrho^{1/2}$. Die zugehörige symbolische Operatorfunktion heißt in diesem Fall

$$i \varrho^{-1/2}(x, y \ldots)\, \delta'(x-x')\, \delta(y-y') \ldots \varrho^{-1/2}(x', y' \ldots);$$

sie genügt in der Tat (72). Analogerweise schreibt man für den Einheitsoperator in diesem Fall:

$$\varrho^{-1/2}(x, y \ldots)\, \delta(x-x')\, \delta(y-y') \ldots \varrho^{-1/2}(x', y' \ldots).$$

Die Summe von hermiteschen Operatoren ist wiederum hermitescher Art; ihr Produkt ist es im allgemeinen nicht. Man findet ja, wenn Ω_1 und Ω_2 zwei hermitesche Operatoren sind:

$$\begin{aligned} \int f \Omega_1 \Omega_2 g\, d\tau &= \int f \Omega_1 (\Omega_2 g)\, d\tau = \int (\Omega_2 g)\, (\Omega_1^* f)\, d\tau = \int (\Omega_1^* f)\, (\Omega_2 g)\, d\tau \\ &= \int g \Omega_2^* \Omega_1^* f\, d\tau = \int g (\Omega_2 \Omega_1)^* f\, d\tau. \end{aligned}$$

Wenn also Ω_1 und Ω_2 nicht vertauschbar sind, ist $\Omega_1 \Omega_2$ nicht hermitescher Art [vgl. (58) und (66)]. Die Summe $\Omega_1 \Omega_2 + \Omega_2 \Omega_1$ ist aber wieder hermitescher Art.

Es sei jetzt ein n-Teilchensystem vorgelegt, wo die kartesischen Koordinaten mit $q_1, q_2 \ldots q_{3n}$ und die kanonisch konjugierten Impulskomponenten mit $p_1, p_2 \ldots p_{3n}$ bezeichnet sind, und wir betrachten irgendeine Funktion F dieser Variablen, die durch ein endliches Polynom in den p dargestellt wird, mit reellen Koeffizienten b, die von den q (und eventuell von der Zeit) abhängen:

$$F \equiv \Sigma b\, p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots$$

Nach der Regel (24) $\left(p_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}\right)$ bilden wir aus F einen Differentialoperator F_{op}:

$$F_{\text{op}} = \Sigma b \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^{a_1 + a_2 + \cdots} \frac{\partial^{a_1+a_2+\cdots}}{\partial q_1^{a_1} \partial q_2^{a_2} \ldots}. \tag{74}$$

Jeder Term besteht also aus dem Produkte zweier hermitescher Operatoren b und $p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots$ und ist im allgemeinen nicht hermitesch. Einfache Beispiele, wo ein Term sicherlich hermitescher Art ist, sind: b ist konstant, und: alle a sind gleich Null. Bei der Form (20) der Energiefunktion eines Mehrteilchenproblems treten eben nur solche Terme auf. Schreiben wir anstatt des Ausdrucks (74):

$$F \equiv \tfrac{1}{2}\, \Sigma\, (b\, p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots + p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots b), \tag{75}$$

so ist das neue F noch immer identisch mit dem alten, wenn die p gewöhnliche Variablen sind, während der Operator F_{op}, der mittels (24) formal aus (75) entsteht, hermitescher Art ist. Wir nennen einen solchen Vorgang die *Hermiteisierung* des Operators (74); sie setzt uns in den Stand, jedem F des betrachteten Typus einen hermiteschen Operator zuzufügen. Die Vorschrift ist aber nicht eindeutig. Klassisch dürfte man z. B. anstatt bp_kp_l auch p_kbp_l schreiben. Man kann diesen Ausdruck, als Operator aufgefaßt, hermiteisieren, indem man sie durch $^1/_2\,(p_kbp_l + p_lbp_k)$ ersetzt. Im allgemeinen ist das aber nicht identisch mit $^1/_2\,(bp_kp_l + p_kp_lb)$, wie man leicht nachrechnet. Nur im Falle, wo ein Koeffizient b mit nur einem Faktor p multipliziert erscheint, ist die Hermiteisierung eindeutig[1]).

Die Möglichkeit der Hermiteisierung setzt uns instand, die SCHRÖDINGER-Gleichung (45) eines n-Teilchensystems immer in Übereinstimmung mit der auf S. 99 besprochenen zweiten Bedingung zu schreiben, d. h. mit einem hermiteschen Energieoperator zu operieren, auch wenn die klassische Energiefunktion H nicht die einfache Form (20) besitzen sollte. Eine kompliziertere Form für H tritt in der Tat auf in der klassischen Theorie, wenn die Teilchen des Systems elektrisch geladen sind, und für jedes Teilchen die Wirkung eines eventuellen äußeren magnetischen Feldes und der magnetischen Felder, die von der Bewegung der anderen Teilchen herrühren, mitberücksichtigt wird. Die Wirkung eines äußeren magnetischen Feldes auf ein einzelnes Teilchen wurde schon in § 25 besprochen; sie wird in erster Näherung beschrieben durch einen additiven Term im Energieausdruck von der Form $-\frac{e}{mc}(\vec{p}\,\vec{A})$, wo $\vec{p}$ der Teilchenimpuls und $\vec{A}$ das magnetische Vektorpotential ist. Im Rahmen einer nicht-

[1]) H. WEYL, Z. Physik **46**, 1. 1927 (vgl. auch M. H. McCOY, Pr. Nat. Acad. Washington **18**, 674. 1932) hat einen Gesichtspunkt entwickelt, nach dem man jeder klassischen Funktion $F(p, q)$ in eindeutiger Weise einen hermiteschen Operator zuordnen kann. Bei den tatsächlichen Anwendungen der Theorie auf Atomprobleme haben diese Überlegungen bisher keine wesentliche Anwendung gefunden.

relativistischen Theorie läßt sich die magnetische Wechselwirkung der Teilchen nicht streng beschreiben. DARWIN[1]) hat aber gezeigt, daß unter Vernachlässigung von Termen, die höhere Potenzen der Lichtgeschwindigkeit als die zweite im Nenner haben würden, die Bewegung der Teilchen noch immer mit Hilfe einer HAMILTONschen Energiefunktion H beschreibbar ist, und zwar besitzt H folgende Form[2]):

$$H = \sum \frac{|\vec{p}_i|^2}{2m_i} - \sum_k \frac{|\vec{p}_i|^4}{8m_i^3 c^2} + \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} - \sum_{i,j} \frac{e_i e_j}{2m_i m_j c^2} \left[\frac{(\vec{p}_i \vec{p}_j) r_{ij}^2 + (\vec{p}_i \vec{r}_{ij})(\vec{p}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \right] + \\ + \sum_i \left\{ e_i \Phi_i - \frac{e_i}{m_i c} (\vec{p}_i \vec{A}_i) + \frac{e_i^2}{2m_i c^2} |\vec{A}_i|^2 \right\}. \tag{76}$$

Der erste Term im rechten Gliede entspricht der nicht-relativistischen kinetischen Energie; der zweite Term ist das erste Korrektionsglied, das man auf Grund des relativistischen Ausdrucks für die kinetische Energie [vgl. (1. 13), (1.14)] hinzuzufügen hat; der dritte Term ist die elektrostatische Wechselwirkungsenergie, während der vierte der magnetischen Wechselwirkung entspricht. Die doppelten Summationen sind über alle Teilchenpaare zu erstrecken, und es stellt $\vec{r}_{ij}$ den Radiusvektor vom i- bis zum j-Teilchen dar, während r_{ij} ihren Abstand bezeichnet. Die Terme zwischen geschweiften Klammern entsprechen der Anwesenheit eines äußeren elektromagnetischen Feldes mit skalarem Potential Φ und Vektorpotential $\vec{A}$: der dritte dieser Terme enthält das Quadrat $|\vec{A}|^2$ des Vektorpotentials; in (2. 102, 103) wurde dieser Term, obgleich er $1/c^2$ enthält, schon beibehalten. Nach dem oben Gesagten bildet man für H leicht, etwa mittels der Vorschrift (75), einen hermiteschen Operator. Eindeutig ist die Hermiteisierung zunächst aber nur für den Term innerhalb der geschweiften Klammern: die auf S. 86 in der Fußnote betonte Schwierigkeit ist dadurch ganz beseitigt. Abgesehen von der Nicht-Eindeutigkeit[3]) der Hermiteisierung wird die direkte Anwendbarkeit von (76) durch mehrere Umstände beeinträchtigt. An dieser Stelle soll nur erwähnt werden, daß wir den Spin der Teilchen außer Acht gelassen haben; er gibt zu weiteren Termen Anlaß, die auch von der Ordnung $\frac{1}{c^2}$ sind.

Die Nicht-Kommutativität der quantenmechanischen Operatoren, die wir bisher kennen gelernt haben, geht schließlich zurück auf die *Nicht-Kommutativität der Operatoren p_k und q_k.*

Aus:

$$(p_k q_l - q_l p_k)_{\mathrm{op}}\, f = \frac{h}{2\pi i}\left\{\frac{\partial}{\partial q_k}(q_l f) - q_l \frac{\partial f}{\partial q_k}\right\} = \begin{cases} \frac{h}{2\pi i} f & (k = l) \\ 0 & (k \neq l) \end{cases}$$

$$(q_k q_l - q_l q_k)_{\mathrm{op}}\, f = q_k q_l f - q_l q_k f = 0$$

$$(p_k p_l - p_l p_k)_{\mathrm{op}}\, f = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial q_k \partial q_l} - \frac{\partial^2 f}{\partial q_l \partial q_k}\right) = 0$$

erkennen wir sofort das Zurechtbestehen der fundamentalen *Vertauschungsrelationen* zwischen den p und q, als Operatoren aufgefaßt:

$$\begin{aligned} [p_k q_l]_- &= p_k q_l - q_l p_k = \frac{h}{2\pi i}\delta_{kl} \\ [q_k q_l]_- &= q_k q_l - q_l q_k = 0 \\ [p_k p_l]_- &= p_k p_l - p_l p_k = 0. \end{aligned} \tag{77}$$

[1]) C. G. DARWIN, Phil. Mag. **39**, 537. 1920.

[2]) Vgl. G. BREIT, Physic. Rev. **34**, 355. 1929.

[3]) Vgl. jedoch Fußnote [1]) S. 126.

Diese Formeln, die einen engen formalen Zusammenhang mit den HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelationen aufweisen, bringen zum Ausdruck, daß alle q (die kartesischen Koordinaten) unter sich und alle p (die gewöhnlichen Impulskomponenten) unter sich vertauschbar sind; auch ist ein gegebenes q vertauschbar mit allen Impulskomponenten außer der kanonisch konjugierten. Nur der Operator $p_k q_k - q_k p_k$ ist nicht Null, sondern bedeutet Multiplikation mit $\frac{h}{2\pi i}$.

Nicht nur zwei der q, sondern zwei beliebige Funktionen der q sind, als Operatoren aufgefaßt, ihrer Bedeutung nach miteinander vertauschbar. Ebenso sind zwei Operatoren, die ausschließlich die p enthalten, vertauschbar.

Für die Vertauschung von p_k mit einer Funktion Q der q findet man leicht:

$$[p_k Q] = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial Q}{\partial q_k}. \tag{78}$$

Vertauscht man p_k mit einem Operator F, der aus einer Summe von Termen besteht, die je Faktoren enthalten, welche abwechselnd nur von den q und nur von den p abhängen:

$$F = \Sigma Q_1 P_1 Q_2 P_2 \ldots \tag{79}$$

so liefert Anwendung von (55):

$$\begin{aligned}[p_k F]_- &= \Sigma\left\{[p_k Q_1]_- P_1 Q_2 P_2 \ldots + Q_1 P_1 [p_k Q_2]_- P_2 \ldots + \ldots\right\} \\ &= \frac{h}{2\pi i}\left\{\frac{\partial Q_1}{\partial q_k} P_1 Q_2 P_2 \ldots + Q_1 P_1 \frac{\partial Q_2}{\partial q_k} P_2 \ldots + \ldots\right\} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial F}{\partial q_k},\end{aligned} \tag{80}$$

wobei das dritte Glied der Gleichung (80) die Bedeutung des vierten, d. h. der Differentiation eines Operators nach q_k, definiert.

Für die Vertauschung von q_k mit einem Produkt P, das nur aus den p aufgebaut ist, findet man mittels (55):

$$\begin{aligned}[q_k P]_- &= [q_k \cdot p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots p_k^{a_k} \ldots]_- = p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots [q_k p_k^{a_k}]_- \ldots \\ &= -\frac{h}{2\pi i} a_k p_1^{a_1} p_2^{a_2} \ldots p_k^{a_k - 1} \ldots = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial P}{\partial p_k},\end{aligned} \tag{81}$$

denn es gilt nach (55) und (77)

$$[q_k p_k^{a_k}]_- = \left\{[q_k p_k]_- p_k^{a_k - 1} + p_k [q_k p_k]_- p_k^{a_k - 2} + \ldots\right\} = -\frac{h}{2\pi i} a_k p_k^{a_k - 1}.$$

Vertauschung von q_k mit dem Operator F in (79) gibt also:

$$\begin{aligned}[q_k F]_- = \Sigma Q_1 [q_k P_1]_- Q_2 P_2 + \ldots &= -\frac{h}{2\pi i}\Sigma\left\{Q_1 \frac{\partial P_1}{\partial p_k} Q_2 P_2 \ldots + Q_1 P_1 Q_2 \frac{\partial P_2}{\partial p_k} \ldots + \ldots\right\} \\ &= -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial F}{\partial p_k},\end{aligned} \tag{82}$$

wobei die Bedeutung des letzten Gliedes, d. h. von einer Differentiation eines Operators nach p_k durch das dritte Glied und durch (81) erklärt wird. Der einzige Unterschied mit der gewöhnlichen Differentiation einer Funktion F besteht in (82) und (80) nur darin, daß die Reihenfolge nicht-vertauschbarer Faktoren niemals geändert werden darf.

Mittels (80) und (82) kann man auch beweisen, daß für zwei willkürliche Operatoren F und G der Ausdruck $FG - GF$ mit

$$\frac{h}{2\pi i} \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial G}{\partial q_k} - \frac{\partial G}{\partial p_k} \frac{\partial F}{\partial q_k} \right)$$

zusammenfällt, wenn man im letzteren Ausdruck die Nicht-Vertauschbarkeit der p und q vernachlässigt. Dieser Ausdruck ist aber nichts anderes als das mit $\frac{h}{2\pi i}$ multiplizierte, aus der analytischen Mechanik wohlbekannte, POISSONsche *Klammersymbol*[1]) von G und F.

§ 30. Der verallgemeinerte Ehrenfestsche Satz.

Im zweiten Paragraphen dieses Abschnitts wurde der enge Zusammenhang besprochen zwischen der SCHRÖDINGERschen Wellengleichung (23) einerseits und den klassischen Bewegungsgleichungen (41), die der HAMILTON-Gleichung entsprechen, andererseits. In der Quantenmechanik hat die SCHRÖDINGER-Gleichung immer die spezielle Form (45):

$$H_{\mathrm{op}}\, \psi = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

wo H_{op} ein hermitescher Operator ist. Diese Einschränkung hat nicht nur die einfache Definitionsmöglichkeit einer Wahrscheinlichkeitsdichte (43) zur Folge, sondern erlaubt auch den Zusammenhang mit den klassischen Bewegungsgleichungen zu verfeinern.

Es sei F_{op} irgendein Operator, der mittels der Vorschrift (24) aus einer (in den p polynomischen) Funktion der p und q und eventuell auch von t, aufgebaut ist und es seien ψ_1 und ψ_2 zwei beliebige Lösungen von (45). Alsdann definieren wir die Größe F_{12} mittels:

$$F_{12} = \int \psi_1^*\, F_{\mathrm{op}}\, \psi_2\, d\tau, \tag{83}$$

wo $\int d\tau$ die Integration über die Raumkoordinaten sämtlicher Teilchen bedeutet, und das Integral konvergent vorausgesetzt wird. Die Größe F_{12} hängt im allgemeinen von der Zeit ab; für ihren Differentialquotienten in bezug auf t finden wir, unter Benutzung von (47):

$$\begin{aligned}
\dot{F}_{12} &= \int \left(\psi_1^* F \frac{\partial \psi_2}{\partial t} + \frac{\partial \psi_1^*}{\partial t} F \psi_2 + \psi_1^* \frac{\partial F}{\partial t} \psi_2 \right) d\tau \\
&= \frac{2\pi i}{h} \int \left\{ -\psi_1^* (FH\psi_2) + (F\psi_2)\,(H^*\psi_1^*) \right\} d\tau + \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{12} \\
&= \frac{2\pi i}{h} \int \left\{ -\psi_1^* FH\psi_2 + \psi_1^* H(F\psi_2) \right\} d\tau + \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{12} \qquad (84) \\
&= \frac{2\pi i}{h} (HF - FH)_{12} + \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{12}.
\end{aligned}$$

[1]) Vgl. etwa E. T. WHITTAKER, Analytical Mechanics, Ch. 11.

Im besonderen Fall, wo F eine der q oder der p ist, folgt hieraus, wenn wir von (80) und (82) Gebrauch machen:

$$\begin{aligned} \dot{q}_{k_{12}} &= \frac{2\pi i}{h}[H q_k]_{12} = \left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\right)_{12} \\ \dot{p}_{k_{12}} &= \frac{2\pi i}{h}[H p_k]_{12} = -\left(\frac{\partial H}{\partial q_k}\right)_{12}. \end{aligned} \tag{85}$$

Im Gegensatz zum Gesetz der nur annäherungsweise definierten Bewegung von Wellengruppen, von dem in § 27 die Rede war, bringen diese Gleichungen eine genaue quantitative Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck, die formal eine vollkommene Analogie zu den klassischen Bewegungsgleichungen (19) besitzt. Wir bezeichnen sie als den *verallgemeinerten* EHRENFESTschen *Satz.*

Im besonderen Fall, in dem ψ_1 und ψ_2 beide dieselbe Lösung ψ von (45) sind, und wo ψ der Normierungsbedingung (44) genügt, wollen wir das Integral

$$\overline{F} = \int \psi^* F_{\mathrm{op}}\, \psi\, d\tau \tag{86}$$

als den *Mittelwert* $\overline{F}$ *des vorgelegten Operators* F_{op} *über die durch* ψ *beschriebene physikalische Situation* bezeichnen. Für die in § 27 besprochenen Wellenpakete sind $\overline{q_k}$ bzw. $\overline{p_k}$ offenbar ein Maß für den annähernd definierten Wert der Koordinaten q_k, bzw. der Impulskomponenten p_k. Die Gleichungen (85), die jetzt die Form:

$$\dot{\overline{q_k}} = \overline{\frac{\partial H}{\partial p_k}}, \qquad \dot{\overline{p_k}} = -\overline{\frac{\partial H}{\partial q_k}} \tag{87}$$

annehmen, geben eine Präzisierung des Gesetzes (41) für die (annähernd definierte) Bewegung der Wellengruppe. Für ein Teilchen im dreidimensionalen Kraftfeld, wo H durch (2. 4) gegeben ist, finden wir:

$$\begin{aligned} \dot{\overline{x}} &= \frac{1}{m}\overline{p_x}, & m\ddot{\overline{x}} &= \dot{\overline{p_x}} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial x}} \\ \dot{\overline{y}} &= \frac{1}{m}\overline{p_y}, & m\ddot{\overline{y}} &= \dot{\overline{p_y}} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial y}} \\ \dot{\overline{z}} &= \frac{1}{m}\overline{p_z}, & m\ddot{\overline{z}} &= \dot{\overline{p_z}} = -\overline{\frac{\partial U}{\partial z}}. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen, welche unmittelbar den Zusammenhang mit den NEWTONschen Bewegungsgleichungen ans Licht bringen, wurden zuerst von EHRENFEST[1]) angegeben.

§ 31. Der Impulssatz.

Klassisch war die zeitliche Änderung einer Funktion $F(p_k, q_k, t)$ gegeben durch:

$$\dot{F} = \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial q_k}\dot{q}_k + \frac{\partial F}{\partial p_k}\dot{p}_k\right) + \frac{\partial F}{\partial t} = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial p_k}\frac{\partial F}{\partial q_k} - \frac{\partial F}{\partial p_k}\frac{\partial H}{\partial q_k}\right) + \frac{\partial F}{\partial t} = \{FH\} + \frac{\partial F}{\partial t}. \tag{88}$$

[1]) P. EHRENFEST, Z. Physik **45**, 455. 1927.

Der hier auftretende POISSONsche Klammerausdruck von F und H ist nach dem auf S. 111 Gesagten das klassische Gegenstück des quantenmechanischen Ausdrucks $\frac{2\pi i}{h}(HF-FH)$, so daß (88) als vollkommen analog zu (84) erscheint.

Ist im besonderen ein Operator F_{op}, welcher die Zeit nicht explizite enthält, mit dem Energieoperator H_{op} vertauschbar, so sind nach (84) die Integrale des Typus F_{12} in (83) immer zeitunabhängig. Man sagt in einem solchen Fall, der Operator ist ein *Integral* des quantenmechanischen Problems; er entspricht genau dem klassischen Fall, bei dem eine Funktion der p und q im Laufe der Zeit ihren Wert nicht ändert.

Wenn die Kräfte, die auf die Massenpunkte eines Systems wirken, nur von der relativen räumlichen Lage der Massenpunkte abhängen, so nennen wir das System *frei*. Für ein freies System gilt in der klassischen Mechanik der Impulssatz, d. h. das Gesetz der zeitlichen Konstanz des resultierenden Impulses. Man kann dieses Gesetz folgendermaßen ableiten: die HAMILTONsche Energiefunktion ändert ihre Form nicht bei einer willkürlichen Parallelverschiebung des kartesischen Koordinatensystems, d. h. bei einer Transformation des Typus

$$\begin{aligned} x_i' &= x_i + \varepsilon_x, & p_{x_i}' &= p_{x_i}, \\ y_i' &= y_i + \varepsilon_y, & p_{y_i}' &= p_{y_i}, \\ z_i' &= z_i + \varepsilon_z, & p_{z_i}' &= p_{z_i}, \end{aligned} \tag{89}$$

wo ε_x, ε_y, ε_z drei willkürliche Konstanten sind. Wählt man die ε infinitesimal, so folgt daher aus:

$$H(x_i', \ldots, p_{x_i}' \ldots t) = H(x_i, \ldots, p_{x_i} \ldots t) + \varepsilon_x \sum_i \frac{\partial H}{\partial x_i} + \varepsilon_y \sum_i \frac{\partial H}{\partial y_i} + \varepsilon_z \sum_i \frac{\partial H}{\partial z_i}, \tag{90}$$

daß die drei Summen rechts in (90) je für sich identisch gleich Null sind:

$$\sum_i \frac{\partial H}{\partial x_i} = 0, \qquad \sum_i \frac{\partial H}{\partial y_i} = 0, \qquad \sum_i \frac{\partial H}{\partial z_i} = 0. \tag{91}$$

Nach den Bewegungsgleichungen gilt aber:

$$\sum_i \frac{\partial H}{\partial x_i} = -\frac{d}{dt}\left(\sum_i p_{x_i}\right),$$

und ähnlich für y und z. Es sind also die Komponenten des resultierenden Impulses:

$$P_x = \sum_i p_{x_i}, \qquad P_y = \sum_i p_{y_i}, \qquad P_z = \sum_i p_{z_i} \tag{92}$$

zeitlich konstant.

In der Quantenmechanik können wir, wenn H in der einfachen Form (20) vorliegt, die Gleichungen (91) sofort übernehmen; die linken Seiten bedeuten aber jetzt Operatoren und wegen (80) können sie in der Form

$$\frac{2\pi i}{h}[P_x H]_-, \qquad \frac{2\pi i}{h}[P_y H]_-, \qquad \frac{2\pi i}{h}[P_z H]_-$$

geschrieben werden, wo P_x, P_y, P_z jetzt die Operatoren sind, die den Komponenten

des totalen Impulses entsprechen; sie sind wiederum durch (92) definiert. Die Gleichungen (91) besagen sodann aber:

$$[HP_x]_- = 0, \qquad [HP_y]_- = 0, \qquad [HP_z]_- = 0, \tag{93}$$

d. h. die Komponenten des resultierenden Impulses sind vertauschbar mit dem Energieoperator, und stellen infolgedessen Integrale der Bewegung im quantenmechanischen Sinne dar.

Die Operatorformeln (93) bringen nicht unmittelbar zum Ausdruck, daß bei der Deutung physikalischer Versuche der Impuls sich als zeitlich konstant herausstellt. Diese Konstanz können wir aber beweisen, indem wir zunächst bemerken, daß, wenn F_{op} mit H_{op} vertauschbar ist, dasselbe für jede ganzzahlige Potenz von F_{op} gilt. Der Mittelwert $\overline{F^n_{\mathrm{op}}}$ ist also, wenn F_{op} die Zeit nicht enthält, nach § 30 unabhängig von der Zeit. Speziell für den Mittelwert von $\overline{P^n_x}$ erhalten wir, unter Benutzung der Formeln (49), (50):

$$\begin{aligned}\overline{P^n_x} &= \int \psi^* P^n_{x\,\mathrm{op}}\, \psi d\tau = \int\int \psi^* P^n_{x\,\mathrm{op}}\, A e^{2\pi i(\sigma_{x_1} x_1 + \cdots)}\, d\sigma_{x_1} \ldots d\tau \\ &= h^n \int\int \psi^* (\sum_i \sigma_{x_i})^n A e^{2\pi i(\sigma_{x_1} x_1 + \cdots)} d\sigma_{x_1} \ldots d\tau = h^n \int (\sum_i \sigma_{x_i})^n A^* A\, d\sigma_{x_1} \ldots\end{aligned}$$

Nach Obigem ist dieses Integral für beliebige n zeitlich konstant. Für y und z gelten analoge Formeln, und allgemeiner ist der Ausdruck:

$$\overline{P^n_x P^m_y P^l_z} = h^{n+m+l} \int \sigma_x^n \sigma_y^m \sigma_z^l A^* A\, d\sigma_{x_1} \ldots$$

zeitlich konstant, wenn σ_x, σ_y, σ_z Abkürzungen sind für:

$$\sum_i \sigma_{x_i} = \sigma_x, \qquad \sum_i \sigma_{y_i} = \sigma_y, \qquad \sum_i \sigma_{z_i} = \sigma_z.$$

Man kann also behaupten, daß das Integral

$$\int f(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) |A|^2 d\sigma_{x_i} \ldots d\sigma_{z_n}, \tag{94}$$

wo f eine beliebige Funktion von σ_x, σ_y, σ_z ist, nicht von der Zeit abhängt.

Es bedeutete nun nach S. 100 $|A|^2 d\sigma_{x_1} \ldots d\sigma_{z_n}$ die Wahrscheinlichkeit, daß die Impulskomponenten der Teilchen zwischen $h\sigma_{x_1} \to h(\sigma_{x_1} + d\sigma_{x_1})$ usw. liegen. Indem man in (94) für f etwa eine Funktion wählt, die im Volumelement $d\sigma_x\, d\sigma_y \ldots$ des $\sigma_x\, \sigma_y\, \sigma_z$-Raumes gleich 1 ist, und sonst überall gleich Null, so besagt die zeitliche Konstanz von (94), daß *die Wahrscheinlichkeit dafür, daß $h\sigma_x$, $h\sigma_y$, $h\sigma_z$, d. h. die Komponenten des totalen Impulses, zwischen gegebenen Grenzen liegen, mit der Zeit nicht verändert.* Dies ist aber gerade die quantenmechanische Umdeutung des Impulsgesetzes. Wie schon im ersten Paragraphen dieses Abschnittes besprochen wurde, ist die Quantenmechanik überhaupt so aufgebaut, daß fundamentale Sätze, wie die Impuls- und Energiesatz ihre Richtigkeit beibehalten; im vorhergehenden handelte es sich speziell um die quantitative Formulierung dieses Satzes.

Als Erläuterung der allgemeinen Rolle des Impulssatzes betrachten wir die Frage nach der Deutung der geradlinigen Nebelstreifen, welche α-Teilchen (und schnelle β-Teilchen) in den WILSONschen Nebelkammerversuchen aufweisen.

(Näheres im Bande 6, Abschn. III.) Wie schon S. 11 erwähnt wurde, bilden diese Versuche eine der überzeugendsten Stützen der RUTHERFORDschen Anschauung betreffs der korpuskularen Natur der α-Strahlen und der Anwendbarkeit der klassischen Mechanik auf die elektrischen Elementarteilchen. Nachdem aber das Experiment die große Fruchtbarkeit der DE BROGLIEschen Hypothese von der Wellennatur dieser Teilchen ans Licht gebracht hatte, wurde mehrmals die Ansicht verteidigt, daß das Resultat der WILSONschen Versuche eigentlich etwas Paradoxes an sich habe und daß nur durch feinere quantenmechanische Überlegungen ihre einfache klassische Deutung eine Rechtfertigung erhalten könne. Nach der Quantenmechanik ist es ja berechtigt, die Situation, welche der Aussendung eines α-Teilchens aus einem Kern entspricht, etwa mittels eines radialsymmetrischen ausstrahlenden Wellenfeldes zu beschreiben; da müßte man aber zunächst erwarten, daß die vom α-Teilchen ionisierten Luftmolekeln nicht notwendigerweise auf einer Geraden liegen werden. In Wirklichkeit liegt hier überhaupt kein Paradoxon vor: man sieht das am einfachsten, wenn man bedenkt, daß dem Aufbau der Quantentheorie immer die klassische Definitionsmöglichkeit der Erscheinungen zugrunde liegt, d. h. der Umstand, daß bei jedem physikalischen Versuche die Beschreibbarkeit des Versuchsresultats nur durch die Verwendung der Begriffsbildungen der klassischen Physik ermöglicht wird. Im Falle des α-Teilchens deutet man das Auftreten eines Nebeltröpfchens als Folge einer im Raum und Zeit lokalisierten Wechselwirkung eines elektrischen Teilchens mit den Luftmolekülen, und zwar versteht man die geradlinige Bahn (abgesehen von etwaigen Kernstößen), wenn man annimmt, der Impuls und die Energie des Teilchens seien sehr groß, verglichen mit dem Impuls- und Energieumsatz, der bei den einzelnen Ionisierungen auftritt. Mit den Begriffen: raum-zeitliche Lokalisierung einerseits, und Impuls und Energie von Teilchen andererseits, operiert auch die Quantenmechanik; nur sollen sich ihre Definitionsmöglichkeiten komplementär verhalten. Die Indizierung durch ein Nebeltröpfchen derjenigen Stelle im Gase, wo das α-Teilchen hindurchgeschossen ist, beansprucht aber keine vollkommene räumliche Definition; eine solche wäre ja mit einem sehr großen, nicht vorhersagbaren, Impulsumsatz mit dem indizierenden System verbunden und unsere Anschauung über die Struktur der Moleküle läßt uns im Gegenteil einen kleinen Impulsumsatz erwarten. Die explizite Hineinbeziehung des elementaren Wirkungsquantums kommt also überhaupt nicht in Frage, und wenn es indizierende Nebeltröpfchen geben soll, so verlangt der Impulssatz, daß sie sich auf einer geraden Linie befinden.

Die Betrachtung der Wellenfunktion, die die Situation des Mehrteilchensystems: α-Teilchen-Luftmoleküle zu beschreiben imstande ist, muß notwendigerweise zum selben Resultat führen. Weiß man nur, daß ein (annähernd) lokalisierter radioaktiver Kern ein α-Teilchen ausstößt, so wird man das ψ so einrichten, daß zum Anfang dem Teilchen eine Wahrscheinlichkeit für einen Impuls in jede beliebige Richtung beigelegt wird, und irgendein Molekül im umgebenden Raume wird zu

einem späteren Zeitpunkt einer Ionisation durch das Teilchen zum Opfer fallen können. Hat diese Begebenheit aber für ein bestimmtes Molekül, laut experimenteller Erfahrung, tatsächlich stattgefunden, so bedeutet dies nach der quantenmechanischen Formulierung des Impulssatzes, daß eine mit großer Annäherung definierte Impulsrichtung des α-Teilchens realisiert ist, und daß jedes andere Indizium derselben Art, bezüglich des Verhaltens des Systems, mit dieser Impulsrichtung in Übereinstimmung sein soll.

Der Umstand, daß wegen des kleinen Impuls- (und Energie-) Umsatzes mit den Luftmolekülen der Impulssatz bei der Deutung des WILSONschen Versuches merklich erfüllt sein muß, erlaubt uns die wellenmechanische Beschreibung etwas anschaulicher zu gestalten, indem man das α-Teilchen durch eine Wellengruppe mit annähernd definierter Bahn und annähernd definierten Wellenzahlen beschreibt, die sich in der auf S. 26 beschriebenen Weise annähernd nach dem GALILEIschen Gesetz fortpflanzt.

Durch (annähernde) Angabe der räumlichen Stelle und des Zeitpunktes, an denen ein Tröpfchen (auf einigem Abstand vom Kern) erscheint, ist die Wellengruppe mathematisch genügend genau bestimmt, damit sie uns instand setzt, einen beträchtlichen Teil der Bahn des α-Teilchens zu beschreiben. Findet etwa ein Kernstoß statt, so ist unter Umständen die Richtung der Abbeugung des α-Teilchens quantenmechanisch nicht vorherzusagen; das folgende Bahnstück wird aber durch eine (unter Umständen nur an der Hand des Experimentes festzustellende) neue Wellengruppe wiederum beschrieben[1]).

§ 32. Stationäre Zustände.

Damit einem Mehrteilchensystem ein bestimmter Wert der Energie beigelegt werden kann, müssen wir nach den Grundanschauungen der Quantentheorie verlangen (vgl. § 16), daß die physikalische Situation, in der das System sich befindet, charakterisiert werden kann durch einen Wellenvorgang, der in bezug auf die Zeit rein harmonisch ist, und zwar soll die Frequenz ν des Wellenvorgangs mit der Energie E durch die PLANCKsche Formel $E = h\nu$ verknüpft sein. Analog zu der Behandlung eines freien oder nicht-freien Teilchens [vgl. S. 53; siehe auch § 27, Formeln (29), (31), (42)] bedeutet dies, daß die Wellenfunktion ψ die Form:

$$\psi = \varphi e^{-\frac{2\pi i E t}{h}} \tag{95}$$

besitzen soll, wo φ nur noch von den Koordinaten der Teilchen abhängen soll. Eingesetzt in die Wellengleichung (45) bekommt man so für φ die zeitfreie SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$H_{\mathrm{op}}\varphi = E\varphi. \tag{96}$$

[1]) Vgl. W. HEISENBERG, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Hirzel, 1930, S. 52.

Diese Gleichung hat offenbar nur einen Sinn, wenn H_{op} nicht explizite von der Zeit abhängt; analog dazu ist in der klassischen Theorie von einem Energieinhalt des Systems keine Rede, wenn die HAMILTONsche Energiefunktion die Zeit explizite enthält.

Die allgemeine Diskussion der Gleichung (96) verläuft genau so wie im Fall eines einzelnen Teilchens, so daß wir uns kurz fassen können. Im allgemeinen kann nicht jede Lösung von (96) physikalisch bedeutungsvoll sein. Gibt es einen E-Wert, für den (96) eine oder mehrere quadratisch integrierbare Lösungen φ_k besitzt ($\int |\varphi_k|^2 d\tau$ endlich; Integration über den gesamten Bereich aller Koordinaten), so nennen wir diesen Wert einen *Energieeigenwert* und die φ_k die zugehörigen *Eigenfunktionen* der Differentialgleichung (96). Eine zugehörige Wellenfunktion (95) kennzeichnet sodann einen *stationären Zustand* des Systems im eigentlichen Sinne.

Bei den atomtheoretischen Anwendungen bilden die Eigenwerte dieser Art immer eine diskrete Folge, d. h. sie definieren ein Eigenwertspektrum (vgl. § 24), das aus diskreten Linien besteht. Die Anzahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen, die zu einem selben Eigenwert gehören, nennt man den Entartungsgrad des betreffenden Eigenwertes. Zwei Eigenfunktionen φ_1 und φ_2, die zu verschiedenen Eigenwerten E_1 und E_2 gehören, sind immer orthogonal, d. h.:

$$\int \varphi_2^* \varphi_1 d\tau = 0. \tag{97}$$

Zum Beweise folgern wir zunächst aus (96):

$$\varphi_2^* H_{op} \varphi_1 = E_1 \varphi_2^* \varphi_1,$$
$$\varphi_1 H_{op}^* \varphi_2^* = E_2^* \varphi_1 \varphi_2^*,$$

wobei wir aus sogleich zu erwähnenden Gründen vorläufig die Möglichkeit, daß die E-Werte komplex seien, zugelassen haben. Integriert man jetzt in beiden Gleichungen links und rechts über alle Variabeln, und subtrahiert man sie voneinander, so entsteht:

$$\int (\varphi_2^* H_{op} \varphi_1 - \varphi_1 H_{op}^* \varphi_2^*)\, d\tau = (E_1 - E_2^*) \int \varphi_2^* \varphi_1 d\tau. \tag{98}$$

Das linke Glied dieser Gleichung verschwindet, weil H_{op} ein hermitescher Operator (vgl. (47)) ist. Nehmen wir zuerst an, daß φ_1 und φ_2 identisch sind, und also auch $E_1 = E_2$, so folgt aus (98), daß $E_1 - E_1^*$ gleich Null ist, d. h. die Eigenwerte E sind reell, wie es beim Ansatz (95) schon implizite angenommen wurde. Es sei sodann $E_1 \neq E_2$, und also auch $\varphi_1 \neq \varphi_2$. In diesem Fall folgt aus dem Verschwinden vom ersten Gliede in (98) sofort die Orthogonalität (97).

Durch Multiplikation mit einer geeigneten Konstante kann man immer erreichen, daß die Eigenfunktionen normiert sind:

$$\int |\varphi|^2 d\tau = 1.$$

Wenn die g Eigenfunktionen, die zu einem und demselben Eigenwert gehören, nicht orthogonal sind, so kann man sie immer (und zwar in unendlich vielfacher Weise)

durch g lineare Kombinationen ersetzen, derart, daß die neuen Eigenfunktionen sowohl normiert wie orthogonal sind (vgl. § 21).

Genau so wie beim Einteilchenproblem, kann es auch beim Mehrteilchenproblem stationäre Zustände im uneigentlichen Sinne geben. Diese treten auf, wenn es Lösungen von der Form (95) gibt, welche zwar nicht quadratisch integrabel sind, aber trotzdem dem Grenzfall einer physikalisch möglichen Situation entsprechen. Das einfachste Beispiel liefert uns ein System, das nur aus freien Teilchen besteht, und wo für jeden positiven E-Wert Lösungen von der Form:

$$\psi = e^{2\pi i\left(\sum_i(\sigma_{x_i}x_i + \sigma_{y_i}y_i + \sigma_{z_i}z_i) - \frac{E}{h}t\right)}$$

$$E = h^2 \sum_i \frac{\sigma_{x_i}^2 + \sigma_{y_i}^2 + \sigma_{z_i}^2}{2m_i}$$

bestehen; sie entsprechen dem Grenzfall einer Situation, bei der die Werte der Impulskomponenten jedes Teilchens mit großer Schärfe definiert sind. In diesem Beispiel haben die stationären Zustände einen unendlich hohen Entartungsgrad, denn bei gegebenem E besteht noch eine unendlich große Freiheit in der Wahl der σ.

Die uneigentlichen Eigenwerte E bilden ein Kontinuum im Gebiet der reellen Zahlen; zusammen mit den eventuell auftretenden diskreten Eigenwerten bilden sie das ganze Eigenwertspektrum des Atoms.

Eine willkürliche physikalische Situation des Systems kann immer in einer, und nur in einer, Weise als Superposition von (eigentlichen und uneigentlichen) stationären Zuständen aufgefaßt werden:

$$\psi = \sum_k c_k \varphi_k e^{-\frac{2\pi i E_k t}{h}} + \int c(E)\varphi(E)\, e^{-\frac{2\pi i E t}{h}} dE, \tag{99}$$

wobei $\sum_k$ Summation über die eigentlichen und $\int dE$ Integration über die uneigentlichen Eigenwerte bedeutet. Für $t = 0$ bringt dies zum Ausdruck, daß eine willkürliche quadratisch integrierbare Funktion ψ_0 der Koordinaten immer nach Eigenfunktionen entwickelt werden kann:

$$\psi_0 = \sum_k c_k \varphi_k + \int c(E)\,\varphi(E)\, dE. \tag{100}$$

Es lassen sich die $\varphi(E)$ so normieren, daß immer gilt:

$$1 = \int |\psi|^2 d\tau = \int |\psi_0|^2 d\tau = \sum_k |c_k|^2 + \int |c(E)|^2 dE, \tag{101}$$

und es wird diese Formel so gedeutet, daß bei einem Versuch, der über den Energieinhalt des Systems Aufschluß gibt, $|c_k|^2$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß der Energiewert E_k realisiert ist, während $|c(E)|^2\, dE$ angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Energie zwischen E und $E + dE$ liegt. Sobald das vollständige System der Eigenfunktionen bekannt ist, lassen sich die c mit Hilfe der (eigentlichen und uneigentlichen) Orthogonalitätsrelationen einfach bestimmen, wenn ψ_0 vorgegeben ist. So gilt für einen nicht-entarteten Eigenwert:

$$c_k = \int \varphi_k^* \psi_0 d\tau, \qquad c(E) = \int \varphi^*(E)\psi_0 d\tau. \tag{102}$$

Bei einem entarteten Eigenwert können die Verhältnisse ziemlich kompliziert liegen. Die folgenden Formeln illustrieren einen willkürlich gewählten, ziemlich allgemeinen Fall:

$$\begin{aligned} \varphi_k &= \sum_j c_{k_j} \varphi_{k_j}, \\ \varphi(E) &= \sum_j c_j(E)\,\varphi_j(E) \\ &\quad + \sum_j \int c_j(E, r_1, r_2 \ldots)\varphi_j(E, r_1, r_2 \ldots)\,\varrho(r_1, r_2 \ldots)\,dr_1\,dr_2 \ldots, \end{aligned} \tag{103}$$

$$\int |\varphi_k|^2 d\tau = \sum_j |c_{k_j}|^2 = 1, \qquad \sum_j |c_j(E)|^2 + \sum_j \int |c_j(E, r_1 \ldots)|^2 \varrho\, dr_1\, dr_2 \ldots = 1. \tag{104}$$

Die Gleichung (103) bringt dabei zum Ausdruck, daß die allgemeinste Eigenfunktion immer mittels Linearkombinationen von linear unabhängigen Eigenfunktionen aufgebaut werden kann; diese können teilweise überdies von einem oder mehreren kontinuierlichen Parametern $r_1, r_2 \ldots$ abhängen [in diesem Fall muß man noch mit irgendeiner Dichtefunktion $\varrho(r_1, r_2 \ldots)$ rechnen]. Die unendlich große Freiheit in der Wahl dieser Funktionen denkt man sich am einfachsten dadurch eingeschränkt, daß sie sämtlich normiert und orthogonalisiert sind; die Bedingung dafür, daß man dies erreicht hat, ist eben, daß [bei normierten $\varphi(E)$] die Gleichung (104) zu Recht besteht. Mit diesen Festsetzungen gilt:

$$\begin{aligned} c_k c_{k_j} &= \int \varphi^*_{k_j}\, \psi_0 d\tau, \\ c(E)\, c_j(E) &= \int \varphi^*(E)\, \psi_0 d\tau, \qquad c(E)\, c_j(E, r_1 r_2 \ldots) = \int \varphi^*_j(E, r_1 \ldots)\, \psi_0\, d\tau. \end{aligned} \tag{105}$$

Mittels dieser Gleichungen, unter Benutzung von (104), können wir die gefragten Größen $|c_k|^2$ und $|c(E)|^2$ berechnen. Hinausgehend über die in § 23 besprochenen Formeln haben wir hier noch die Möglichkeit berücksichtigt, daß die Eigenfunktionen im kontinuierlichen Spektrum eventuell noch von kontinuierlichen Parametern abhängen; beim Problem von unabhängigen freien Teilchen kann dieser Fall offenbar schon auftreten[1]).

Im Grenzfall, wo man die verschiedenen Teilchen eines Systems als unabhängig voneinander betrachten darf, oder wo man ihre Wechselwirkung jedenfalls in erster Näherung vernachlässigen kann (vgl. § 26), gestaltet sich die Diskussion der stationären Zustände sehr einfach. Die Unabhängigkeit bedeutet klassisch, daß die zeitlichen Änderungen der Koordinaten und Impulskomponenten eines Teilchens nur durch die instantanen Werte dieser sechs Größen selbst bestimmt sind, und daß also die HAMILTONsche Energiefunktion in Stücke zerlegt erscheint, die je nur von den Koordinaten und Impulskomponenten eines einzelnen Teilchens abhängen:

$$H = H^{(1)} + H^{(2)} + \ldots + H^{(\varkappa)} \ldots \tag{106}$$

[1]) Allgemeiner hätten wir auch die Möglichkeit ins Auge fassen können, daß nebeneinander Eigenfunktionen vorkommen, die nur von einem, zwei, usw. kontinuierlichen Parametern abhängen.

Deutet man die $H^{(\varkappa)}$ im Sinne der Quantenmechanik als Operatoren, und bezeichnet man die normierten Eigenfunktionen, die der Gleichung:

$$H_{\mathrm{op}}^{(\varkappa)}\varphi^{(\varkappa)} = E^{(\varkappa)}\varphi^{(\varkappa)} \tag{107}$$

genügen und die nur von den Koordinaten des $\varkappa$-ten Teilchens abhängen, mit $\varphi_k^{(\varkappa)}$ (dieses Symbol möge sowohl die eigentlichen wie die uneigentlichen Eigenfunktionen umfassen), so erkennt man leicht, daß das Produkt:

$$\varphi_{k_1,k_2,\ldots} = \varphi_{k_1}^{(1)}\varphi_{k_2}^{(2)}\ldots \tag{108}$$

eine Eigenfunktion der SCHRÖDINGER-Gleichung (96) darstellt, während der zugehörige Eigenwert sich als die Summe der entsprechenden Eigenwerte von (107) schreiben läßt:

$$E_{k_1,k_2,\ldots} = E_{k_1}^{(1)} + E_{k_2}^{(2)} + \ldots. \tag{109}$$

Die Sachlage ist offenbar dem auf S. 59 und S. 81 behandelten Falle eines Teilchens in einem Kraftfelde von der Form $U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$ mathematisch analog. So erkennt man auch leicht (vgl. Fußnote S. 82), daß eine willkürliche Funktion ψ_0 der Koordinaten nach Eigenfunktionen der Form (108) entwickelt werden kann.

Entartungen können in diesem Falle leicht vorkommen, selbst wenn die Probleme (107) je für sich keine Entartung aufweisen; für verschiedene Kombinationen $k_1, k_2, \ldots$ kann die Summe in (109) sehr wohl denselben Wert haben. Linearkombinationen der entsprechenden Lösungen (108) stellen in diesem Fall auch Eigenfunktionen dar.

Bei Systemen, wo zwei oder mehrere Teilchen physikalisch ununterscheidbar sind (das System bestehe z. B. aus einer Anzahl Elektronen, deren Wechselwirkung in erster Näherung entweder vernachlässigt oder durch ein universelles, d. h. für alle Elektronen gleiches Potentialfeld, ersetzt werden kann), tritt eine solche Entartung sogar prinzipiell auf, weil die Summe in (109) sich nicht ändert, wenn die Indizes k, die zu zwei äquivalenten Teilchen gehören, miteinander vertauscht werden. Überhaupt treten bei Systemen, die äquivalente Teilchen enthalten, Besonderheiten auf, die für die Atomtheorie von größter Wichtigkeit sind (PAULI-Prinzip), und die in einem späteren Abschnitt näher behandelt werden.

§ 33. Das Energieprinzip und das Kausalgesetz in der Quantenmechanik.

Mit Hilfe der allgemeinen Festsetzungen im Anfang von § 31 findet man leicht, daß die Energiefunktion eines Systems, in quantenmechanischem Sinne als HERMITEscher Operator aufgefaßt, ein Integral der Bewegungsgleichungen ist, falls sie die Zeit nicht explizite enthält; denn es ist ja der Energieoperator mit sich selbst vertauschbar. Ähnlich wie beim Impulssatz besagt diese Vertauschbarkeit nicht unmittelbar, daß bei der Deutung irgendeines Versuches die Energie sich als zeitlich konstant herausstellt. Diese Frage ist aber gewissermaßen durch die Überlegungen des vorhergehenden Paragraphen erledigt, und zwar in einer

Weise, die der Behandlung des Impulsproblemes in § 31 ganz analog ist. Dort wurde ja bewiesen, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Impulskomponenten sich zeitlich so benimmt, daß die Wahrscheinlichkeit, einen gewissen totalen Impuls anzutreffen, zeitlich nicht variiert; in § 32 wurde die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie mit den Ausdrücken $|c_k|^2$ und $|c(E)|^2 dE$ in Verbindung gesetzt, und diese Größen sind ihrer Definition nach zeitlich konstant.

In der klassischen vorrelativistischen Mechanik wird das Gesetz der Erhaltung der Energie gedeutet (vgl. S. 7) als eine Konsequenz der speziellen Form der Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Massenteilchen, welche den kausalen Verlauf der mechanischen Erscheinungen bedingen (Existenz einer zeitunabhängigen Potentialfunktion, aus der die instantan wirkenden Kräfte durch Differentiation ableitbar sind). Der tiefe Zusammenhang, welcher nach der Relativitätstheorie allgemein zwischen Energie und Impuls bestehen soll, kann in der vorrelativistischen Punktmechanik noch nicht klar zutage treten; eine vollständigere Behandlung eines aus geladenen Massenpunkten bestehenden Systems, bei der man diesem Zusammenhange völlig gerecht wird, erfordert ja die explizite Hineinbeziehung des elektromagnetischen Feldes.

Den Unterschied in der formalen Behandlung (bei nicht-relativistischer Beschreibungsweise) vom Impuls einerseits und Energie andererseits erkennt man z. B. an dem Umstand, daß jedem Teilchen seine individuellen Impulskomponenten beigelegt werden, während die Energie sich definitionsgemäß auf das ganze System bezieht (dies gilt offenbar auch bei der angenäherten Behandlung der magnetischen Wechselwirkungskräfte, von der auf S. 109 die Rede war) und übrigens nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist. Derselbe Unterschied besteht auch in der vorrelativistischen Quantenmechanik von Mehrteilchensystemen, denn diese schließt sich ja — wie es im besonderen aus den Überlegungen des ersten Paragraphen dieses Abschnittes hervorgeht — möglichst eng der klassischen Punktmechanik an. So bezog sich das Gesetz der Erhaltung des Impulses, von dem in § 31 die Rede war, auf eine Aussage über die Summe der individuellen Impulswerte der Teilchen, welche dem System bei der Deutung irgendeines Versuches beigelegt werden kann, während es sich dagegen bei der quantenmechanischen Fassung des Energiesatzes nur um die Gesamtenergie des Systems handelt.

Es sind der Impuls- und der Energiesatz die einfachsten Beispiele von Kausalgesetzen in der Physik. In der Einleitung wurde schon erwähnt, daß die Quantentheorie eine eigentümliche Beschränkung der Anwendbarkeit der Kausalgesetze bei der Deutung der physikalischen Erscheinungen mit sich bringt; an dieser Stelle wollen wir etwas näher auf diese Frage eingehen[1]). Wir gehen aus von der Bemerkung, daß die enge Korrespondenz zwischen der klassischen und der quantenmechanischen Beschreibung des zeitlichen Verhaltens des Systems und

[1]) Vgl. N. Bohr, loc. cit. S. 4.

im besonderen die Definierbarkeit der Energie vor allem dadurch verbürgt wird, daß die quantenmechanische Situation jeweils durch eine endliche Zeitspanne hindurch ins Auge gefaßt wird; bei dieser Terminologie denken wir nicht so sehr an Beobachtung des Systems, sondern zunächst nur an die symbolische Beschreibung (mittels Wellenfunktionen) des nicht von außen her beeinflußten Systems, welche sich wesentlich auf den klassischen Raum-Zeitbegriff stützt (die Wellenfunktionen hängen ja von den Raumkoordinaten und von der Zeit ab). Beim freien Teilchen, von dem in Abschnitt 1 die Rede war, fanden wir schon, daß das kausale GALILEIsche Trägheitsgesetz sich quantenmechanisch als asymptotisches Gesetz bewähren konnte, gerade weil die angenähert definierte Energie des Teilchens gemäß $E = h\nu$ mit einem zeitlich (angenähert) periodischen Wellenvorgang in Verbindung gesetzt wurde. Auch wenn mehrere Teilchen einander vermittels instantaner Wechselwirkungskräfte beeinflussen, so ist der Anschluß an den klassischen kausalen Verlauf der Erscheinungen (z. B. die Definierbarkeit von sich stetig ändernden Geschwindigkeiten) wiederum nur dadurch ermöglicht, daß die Situation durch eine (angenähert definierbare) Frequenz gekennzeichnet wird (vgl. § 27). Aus solchen Überlegungen darf man den allgemeinen Schluß ziehen: *damit die Deutung irgendeiner Erscheinung an einem System, d. h. einer Wechselwirkung mit irgendeinem nicht zum System gehörigen Beobachtungsapparat, zu einer Vorhersage über das zukünftige Verhalten des Systems (nach der Art der klassischen kausalen Beschreibung) führen kann, muß notwendigerweise der Zeitpunkt, zu dem jene Erscheinung zutage tritt, ungenau definiert sein.* Es stehen nämlich zur Deutung der Erscheinung nur die herkömmlichen klassischen Begriffsbildungen zur Verfügung; jene klassischen Begriffe aber, die zur (angenäherten) Kennzeichnung der Situation des Systems erforderlich wären, um im Sinne des Kausalgesetzes etwas über ihr zukünftiges Verhalten aussagen zu können, werden gemäß obigen Überlegungen überhaupt nicht zur Geltung kommen können, wenn der Zeitpunkt der Erscheinung etwa vollkommen definiert wäre. Es besteht, wie BOHR es ausdrückt, eine Komplementarität zwischen der Definitionsmöglichkeit der Erscheinungen, die sich auf ihre zeitliche Einordnung bezieht, und der Möglichkeit ihrer kausalen Beschreibung (Vorhersagen). Die Wechselwirkung mit einem Beobachtungsapparat, der zu irgendeinem scharf definierten Zeitpunkt uns etwas über die Eigenschaften des Systems lehrt, wird einen jähen Bruch der kausalen Kette der Erscheinungen zufolge haben können, und man darf also diese Wechselwirkung als vom Standpunkte der physikalischen Begriffsbildungen prinzipiell nicht beschreibbar bezeichnen.

Im besonderen Falle, wo man nach der Erhaltung der Energie fragt, gibt die HEISENBERGsche Unbestimmtheitsrelation $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$ eine quantitative Formulierung für das komplementäre Verhältnis zwischen der Schärfe Δt, womit der Zeitpunkt der Wechselwirkung definierbar ist, und der Schärfe ΔE, womit nach Ablauf der Wechselwirkung der Energie ein bestimmter Wert beigelegt werden kann (vgl. § 16). Das einfachste Beispiel wird geliefert vom freien Teilchen, das

durch eine während einer sehr kurzen Zeit geöffnete Blende in einer festen Wand geschossen wird (vgl. S. 26) und dessen Energie nachher desto schlechter definiert ist, je kürzer die Blende geöffnet war.

Aus dem Obigen geht hervor, daß nicht nur beim Energiesatz, sondern auch bei anderen kausalen Gesetzmäßigkeiten, z. B. beim Impulssatz, ähnliche Verhältnisse sich geltend machen. Denkt man nur an die symbolische Beschreibung der Systemsituation mittels einer Wellenfunktion, so kann man zwar behaupten: die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Impulses, sowie der Energie, sei zu jedem ins Auge gefaßten Zeitpunkt eine wohldefinierte Funktion, und diese Funktion ändert sich nicht mit der Zeit. Man könnte sogar Gedankenversuche betrachten, bei denen dieselbe Situation beliebig oft wiederhergestellt wird, und wo man zu einem beliebig wählbaren scharfen Zeitpunkt die Impulse aller Teilchen ausmißt (z. B. durch plötzliches Aufheben der Wechselwirkungskräfte und Ausmessung von Interferenzmustern in zahlreichen Versuchen); solche Versuche würden die zeitliche Konstanz der Impulsverteilung ans Licht bringen müssen[1]). Man sieht aber sofort, daß es sich dabei nicht um eine Verifikation des kausalen Satzes der Erhaltung des Impulses handelt, von der Art, wie wir sie etwa in der Deutung der Wilsonschen Versuche an α-Teilchen vor uns haben. Im letzteren Fall handelt es sich tatsächlich um die Deutung einer *einmaligen* Erscheinung (das Auftreten von Nebeltröpfchen) als kausale Kette, und es ist prinzipiell zu fordern, daß die Beobachtung der Tröpfchen uns niemals in die Lage setzen wird, den Zeitpunkt, zu dem das Teilchen etwa eine ins Auge gefaßte geometrische Fläche durchquert, mit vollkommener Schärfe festzulegen (ebensowenig wie den Ort, an dem es die Fläche durchquert).

4. Transformationstheorie.

A. Allgemeine Theorie.

§ 34. Koordinatentransformation.

In der klassischen Mechanik ist es oft empfehlenswert, anstatt der ursprünglichen Koordinaten und Impulse neue Variablen einzuführen, mit denen man das System und seine zeitliche Veränderung beschreibt. Es hat sich als möglich erwiesen, in der Quantenmechanik ein entsprechendes Verfahren zu entwickeln; man bezeichnet es gewöhnlich als die *quantenmechanische Transformationstheorie*.

Den einfachsten Fall bildet die reine Koordinatenstransformation. Es seien die räumlichen Lagen der Massenpunkte eines n-Teilchensystems ursprünglich

[1]) Analoge Gedankenversuche zur Feststellung der Energieverteilungsfunktion würden den expliziten Nachweis eines zeitlich periodischen Vorgangs fordern. Die Natur der Zeitkoordinate scheint aber der Möglichkeit solcher Versuche zu widersprechen, außer, wenn man sich etwa auf die Kinematik der Relativitätstheorie berufen wollte. Dies hängt offenbar eng zusammen mit der Unbestimmtheit einer additiven Konstante bei der vorrelativistischen Definition der Energie.

durch die Werte $q_1, q_2 \ldots q_{3n}$ ihrer kartesischen Koordinaten festgelegt. An ihrer Stelle führen wir die verallgemeinerten Koordinaten $q_1', q_2' \ldots q_{3n}'$ ein; es können die q' als Funktionen der q aufgefaßt werden und umgekehrt. Die Funktionaldeterminanten:

$$\varrho = \frac{\partial (q_1' \ldots q_{3n}')}{\partial (q_1 \ldots q_{3n})}, \qquad \varrho' = \frac{\partial (q_1 \ldots q_{3n})}{\partial (q_1' \ldots q_{3n}')}, \qquad (\varrho\varrho' = 1) \tag{1}$$

verschwinden nicht identisch. Die SCHRÖDINGERsche Wellenfunktion $\psi (q_1, q_2 \ldots t)$ geht durch die Transformation $q \to q'$ über in eine Funktion von den q' und von t, die *transformierte Wellenfunktion* $\psi' (q_1', q_2' \ldots t)$, während die Gl. (3.44) dabei übergeht in

$$1 = \int \psi^* \psi \, d\tau = \int \psi'^* \psi' \, d\tau' \tag{2}$$

$$d\tau = dq_1 \, dq_2 \ldots = \varrho' \, dq_1' \, dq_2' \ldots = d\tau'. \tag{3}$$

Es stellt $\psi'^* \psi' \varrho'$ offenbar die Wahrscheinlichkeitsdichte im q'-Raum dar, d. h. $\psi'^* \psi' \varrho' \, dq_1' \, dq_2' \ldots$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die räumliche Konfiguration des Systems einem Punkte im Volumelement $dq_1' \, dq_2' \ldots$ entspricht.

Die Wellengleichung (3. 45) läßt sich in der Form

$$H_{\mathrm{op}} \psi = H'_{\mathrm{op}} \psi' = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi'}{\partial t} \tag{4}$$

schreiben, wo H'_{op} der auf die q_k' *transformierte Energieoperator* ist. Allgemein ist die zu einer Koordinatentransformation $q \to q'$ gehörige Transformation eines Operators $\Omega \to \Omega'$ dadurch definiert, daß, wenn

$$f_2 = \Omega f_1 \tag{5a}$$

gilt (f_1 willkürliche Funktion der q) und f_2' und f_1' mittels $q \to q'$ aus f_2 und f_1 hervorgehen, der lineare Operator, der aus f_1' die Funktion f_2' macht, durch

$$f_2' = \Omega' f_1' \tag{5b}$$

gegeben ist. Ist H_{op} ein hermitescher Operator, so gilt dasselbe für H'_{op}:

$$\int f' H'_{\mathrm{op}} g' \, d\tau' = \int f H_{\mathrm{op}} g \, d\tau = \int g H^*_{\mathrm{op}} f \, d\tau = \int g' H'^*_{\mathrm{op}} f' \, d\tau'. \tag{6}$$

Wenn H_{op} speziell die einfache Form (3. 20) besitzt, die wir (unter Vernachlässigung des Termes U, der bei der Transformation einfach in U' übergeht) so schreiben wollen:

$$H_{\mathrm{op}} = \sum_k \frac{1}{2m_k} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial q_k^2},$$

so ergibt sich die Form von H'_{op} am einfachsten aus der Gleichheit der ersten zwei Glieder in (6). Man findet:

$$\int f H_{\mathrm{op}} g \, d\tau = -\int \sum_k \frac{1}{2m_k} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial f}{\partial q_k} \frac{\partial g}{\partial q_k} \, d\tau = -\frac{1}{2} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \int \sum_{l,m} G^{lm} \frac{\partial f'}{\partial q_l'} \frac{\partial g'}{\partial q_m'} \varrho' \, dq_1' \ldots$$

$$= \frac{1}{2} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \int f' \sum_{lm} \frac{1}{\varrho'} \frac{\partial}{\partial q_l'} \left(\varrho' G^{lm} \frac{\partial g'}{\partial q_m'}\right) d\tau',$$

wobei

$$G^{lm} = \sum_k \frac{1}{m_k} \frac{\partial q_l'}{\partial q_k} \frac{\partial q_m'}{\partial q_k} = G^{ml} \tag{7}$$

definiert ist. Wir haben also:

$$H'_{\mathrm{op}} = \frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{1}{\varrho'} \sum_{lm} \frac{\partial}{\partial q_l'}\left(\varrho' G^{lm} \frac{\partial}{\partial q_m'}\right) = \frac{1}{2\varrho'} \sum_{lm} p_l' \varrho' G^{lm} p_m', \tag{8}$$

wo p_l' als Abkürzung für

$$p_l' = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_l'} \tag{9}$$

steht. Aus (7) erkennt man sofort, daß die Determinante $1/G$ der G^{lm} dem durch das Produkt aller m_k geteilten Quadrate von ϱ gleich ist:

$$\frac{1}{G} = |G^{lm}| = \frac{\varrho^2}{m_1 m_2 \ldots} = \frac{1}{\varrho'^2 m_1 m_2 \ldots}. \tag{10}$$

In der klassischen Mechanik werden die zu den q_k' kanonisch konjugierten Impulse p_k' gefunden mittels Differentiation der kinetischen Energie T nach den verallgemeinerten Geschwindigkeiten $\dot{q}_k'$:

$$T = \sum_k \frac{1}{2} m_k \dot{q}_k^2 = \sum_{lm} \frac{1}{2} G_{lm} \dot{q}_l' \dot{q}_m',$$

$$G_{lm} = \sum_k m_k \frac{\partial q_k}{\partial q_l'} \frac{\partial q_k}{\partial q_m'} = G_{ml}, \tag{11}$$

$$p_l' = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_l'} = \sum_m G_{lm} \dot{q}_m'.$$

Aus (7) und (11) folgt:

$$\sum_m G^{lm} G_{mn} = \delta_{ln},$$

$$\dot{q}_l' = \sum_m G^{lm} p_m',$$

$$T = \tfrac{1}{2} \sum_l p_l' \dot{q}_l' = \tfrac{1}{2} \sum_{lm} G^{lm} p_l' p_m'. \tag{12}$$

Die Determinante der G_{lm} ist das Reziproke der Determinante der G^{lm}, d. h. sie ist gleich dem, was wir G genannt haben:

$$|G_{lm}| = |G^{lm}|^{-1} = G = \varrho'^2 m_1 m_2 \ldots. \tag{13}$$

Aus diesen Formeln erkennt man, daß die in (9) eingeführten Operatoren $p'_{l\,\mathrm{op}}$ formal die Rolle der klassischen verallgemeinerten Impulse spielen. Schreibt man (8) in der Form

$$H'_{\mathrm{op}} = \sum_{lm} \frac{1}{2\sqrt{G}} p'_{l\,\mathrm{op}} G^{lm} \sqrt{G}\, p'_{m\,\mathrm{op}}, \tag{14}$$

so würde dieser Ausdruck mit der klassischen Energieformel (12) identisch sein, wenn man die Nichtvertauschbarkeit der p_l' und q_l' vernachlässigen dürfte, und umgekehrt gibt (14) die allgemeine Vorschrift, um aus der klassischen Formel (12) den richtigen hermiteschen Energieoperator in bezug auf die verallgemeinerten

Koordinaten zu konstruieren, wenn die Energie quadratisch in den p_l' ist[1]). Man beachte noch, daß die hier eingeführten $p_{l_{op}}'$ nicht hermitescher Art sind. Im folgenden werden wir sehen, daß die quantenmechanische Analogie zu einer klassischen Größe wie p_l' immer ein hermitescher Operator sein soll; die richtige Analogie verlangt im vorliegenden Falle (vgl. S. 107):

$$(p_l)_{\text{klassisch}} \to \frac{1}{\sqrt[4]{G}}\, p_{l\,\text{op}}' \sqrt[4]{G} = \varrho'^{-1/2} \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_l'} \varrho'^{1/2}. \tag{15}$$

§ 35. Die Definierbarkeit einer mechanischen Größe.

Die Ausführungen in § 13 über die physikalische Deutung der Wellenfunktion lassen sich sofort auf Mehrteilchensysteme erweitern. Verstehen wir unter einer mechanischen Größe irgendeine eindeutige, reelle Funktion der Koordinaten und Impulskomponenten (die eventuell noch explizite von der Zeit abhängt), so wird klassisch diese Größe in jedem Zeitpunkt einen wohldefinierten Wert besitzen, der mittels eines Instantanversuches im Prinzip meßbar, beobachtbar wäre. In der Quantenmechanik wird dies im allgemeinen unmöglich sein; wir wollen aber annehmen, daß sich bei einer vorgelegten physikalischen Situation stets ein quantitatives Wahrscheinlichkeitsgesetz angeben läßt, das die instantane Verteilung der in Rede stehenden Größe über seine möglichen Werte zum Ausdruck bringt. Nach der Art physikalischer Abstraktion darf man sich vorstellen, daß diese Verteilung mittels (oft unter gleichen Vorbedingungen am entsprechenden Zeitpunkt wiederholten) instantaner Messungen feststellbar ist. Beispiele solcher Messungen, wo es sich handelt um die Bestimmung der räumlichen Koordinaten der Teilchen oder ihrer Impulskomponenten, haben wir früher schon kennen gelernt (vgl. insbesondere § 14 und 15). Allerdings ist es im allgemeinen kaum möglich, ein physikalisches Gedankenexperiment derart anzugeben, daß nach klassischer oder quantentheoretischer Auffassung die Wechselwirkung des Systems mit dem Versuchsapparat Aufschluß über den Instantanwert der ins Auge gefaßten Größe geben würde. Es ist daher oft vorzuziehen, die Sache mehr formal aufzufassen und obige Annahme so zu formulieren: bei der Deutung der physikalischen Situation eines Systems soll es möglich sein, die Unbestimmtheit des instantanen Wertes einer Größe mittels einer Verteilungsfunktion quantitativ zu fassen.

Wenn wir die Beschreibung der Situation mittels einer komplexen Wellenfunktion zugrunde legen, kann man in eindeutiger Weise eine Konstruktionsvorschrift für die verlangte Verteilungsfunktion angeben. Der mathematische Formalismus ist uns eigentlich schon bekannt; er ist nicht verschieden von der Weise, in der wir in Abschnitt 2 und 3 das Gesetz der Verteilung der Energie über ihre

[1]) E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **79**, 748. 1926. Durch diese Vorschrift würde man auch die Unbestimmtheit in der Reihenfolge der Faktoren, welche der Anwendung von (3. 76) im Wege stand, beseitigen können.

verschiedenen möglichen Werte aufgestellt haben. Daß dem so sein muß, wird sofort klar, wenn wir den (reichlich unphysikalischen) Gedankenversuch ins Auge fassen, wobei zu einem gegebenen Zeitpunkt die HAMILTONsche Energiefunktion des Systems plötzlich durch die in Rede stehende mechanische Größe ersetzt wird; die Energieverteilungsfunktion im veränderten System kann nichts anderes sein, als eben die gefragte Verteilungsfunktion. Die ursprüngliche Fragestellung hat aber nichts mit Energiefragen zu tun, und wir wollen sie daher auch unabhängig davon diskutieren (§ 39), nachdem wir vorher (§§ 36 bis 38) das allgemeine Eigenwert- und -funktionproblem in der Quantenmechanik etwas näher untersucht haben.

§ 36. Eigenwerte und Eigenfunktionen, die einer mechanischen Größe zugeordnet sind.

Es sei $F\,(p_k,\, q_k,\, t)$ eine reelle mechanische Größe (q_k kartesische Koordinaten, p_k zugehörige Impulskomponenten) deren Wahl wir prinzipiell durch die Annahme einschränken wollen, daß sie ein endliches Polynom in den p_k sei. Mittels der Regel $p_k \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q_k}$ können wir sodann F einen hermiteschen Operator F_{op} zuordnen (vgl. § 29). Wenn die Vorschrift zur Hermiteisierung nicht eindeutig ist, erhebt sich die Frage, ob immer eine bestimmte Wahl für F_{op} aus physikalischen oder mathematischen Gründen vorzuziehen sei; bei den bisherigen Anwendungen der Theorie hat dieser Punkt jedoch keinen Anlaß zu Schwierigkeiten gegeben.

Wir betrachten jetzt die Differentialgleichung:

$$F_{\mathrm{op}} S = F_e\, S, \tag{16}$$

wo S eine im allgemeinen komplexe Funktion der kartesischen Koordinaten der Teilchen ist und F_e eine numerische Konstante bezeichnet. Diese Gleichung ist formal nicht verschieden von der Gl. (3. 96), mittels derer wir die Eigenwerte und Eigenfunktionen eines hermiteschen Energieoperators erhielten. Ein Unterschied besteht nur darin, daß F_{op} und daher auch S die Zeit t als Parameter erhalten kann. Bei den meisten physikalischen Anwendungen hängt F_{op} jedoch nicht explizite von der Zeit ab.

Genau analog zu den Überlegungen beim Energieoperator führen wir jetzt *die Eigenwerte F_e und die Eigenfunktionen S des Operators F_{op}* ein. Für einen Eigenwert F_e besitzt (16) als Lösung eine Eigenfunktion (Nichtentartung) oder mehrere linear unabhängige Eigenfunktionen (Entartung). Eine Eigenfunktion soll dabei eine eindeutige Funktion der q sein, welche entweder quadratisch integrierbar, normierbar, ist ($\int S^* S\, d\tau$ konvergiert; eigentliche Eigenfunktion und eigentlicher Eigenwert), oder auch als Grenzfall einer normierbaren Funktion aufgefaßt werden können (uneigentliche Eigenfunktion und uneigentlicher Eigenwert). Die Eigenwerte F_e sind reell; die Gesamtheit aller F-Werte bildet das *Eigenwertspektrum des vorgelegten Operators. Eine beliebige normierbare Funktion der Koordinaten soll immer nach den Eigenfunktionen des Operators entwickelbar sein* (vgl. (3. 100)).

Die Formeln gestalten sich sehr einfach, wenn das Eigenwertspektrum aus lauter diskreten Eigenwerten besteht und wenn jede Eigenfunktion S, die zu einem entarteten Eigenwert F_k gehört, als Linearkombination einer endlichen Anzahl g_k von linear unabhängigen Eigenfunktionen S_{kj} ($j = 1, 2 \ldots g_k$) dargestellt werden kann. Es gilt in diesem Fall

$$F_{\mathrm{op}} S_{kj} = F_k S_{kj}. \tag{17}$$

Aus den Überlegungen in § 32 folgt [in (3. 98) ersetze man φ durch S, H_{op} durch F_{op} und E durch F_e], daß die F_e reell sein müssen und daß zwei Eigenfunktionen, die zu verschiedenen Eigenwerten gehören, immer orthogonal zueinander sind, d.h.

$$\int S^*_{k'j'} S_{kj} \, d\tau = 0 \qquad (k' \neq k), \qquad d\tau = dq_1 \, dq_2 \ldots \tag{18}$$

Weiter können wir es im Falle von Entartung immer so einrichten, daß die verschiedenen S_{kj}, die zum selben F_k gehören, auch orthogonal zueinander sind (vgl. § 21), und endlich können wir durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor dafür sorgen, daß jede Eigenfunktion normiert ist, so daß allgemein gilt:

$$\int S^*_{k'j'} S_{kj} \, d\tau = \delta_{k'k} \, \delta_{j'j}. \tag{19}$$

Wenn die Entwicklung einer willkürlichen normierbaren Funktion f in der Form

$$f = \sum_{\kappa} \left(\sum_{j=1}^{g_k} b_{kj} S_{kj} \right) = \sum_{kj} b_{kj} S_{kj} \tag{20}$$

geschrieben wird, so ergeben sich die Entwicklungskoeffizienten b_{kj} aus

$$b_{kj} = \int S^*_{kj} f \, d\tau. \tag{21}$$

Man erhält diese Formel, indem man beide Seiten von (20) mit S^*_{kj} multipliziert und unter Anwendung von (19) über alle Koordinaten integriert. Aus (20) und (21) folgt weiter:

$$\int |f|^2 d\tau = \sum_{kj} b_{kj} \int S_{kj} f^* d\tau = \sum_{kj} |b_{kj}|^2. \tag{22}$$

Setzen wir (21) in (20) ein, und vertauschen wir formal die Reihenfolge von Summation und Integration, so entsteht für beliebiges f:

$$f(q_1, q_2 \ldots) = \int \left\{ \sum_{kj} S^*_{kj}(q'_1, q'_2 \ldots) S_{kj}(q_1, q_2 \ldots) \right\} f(q'_1, q'_2 \ldots) \, dq'_1 \, dq'_2 \ldots$$

Der Ausdruck zwischen geschweiften Klammern hat also formal dieselben Eigenschaften wie die DIRACsche δ-Funktion, welche auf S. 105 formal als die zum Einheitsoperator gehörige Operatorfunktion eingeführt wurde:

$$\sum_{kj} S^*_{kj}(q'_1 \ldots) S_{kj}(q_1 \ldots) = \delta(q_1 - q'_1) \, \delta(q_2 - q'_2) \ldots \tag{23}$$

In Analogie zu den Überlegungen in § 32 können wir die vorstehenden Formeln leicht verallgemeinern auf den Fall, wo das Eigenwertspektrum von F_{op} teilweise oder ganz kontinuierlich sein sollte und wo die zu einem entarteten Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen als abhängig von einem oder mehreren Parametern dargestellt werden können. Im Fall, in dem nur ein kontinuierliches Spektrum auftritt, und wo die Entartung völlig mittels einer Anzahl von stetigen Parametern

$r_1 r_2 \ldots$ dargestellt wird, würde die Verallgemeinerung von (20) bis (22) heißen:

$$f(q_1, q_2 \ldots) = \int b(F, r_1, r_2 \ldots) S(F, r_1, r_2 \ldots ; q_1, q_2 \ldots) \varrho dF dr_1 dr_2 \ldots \quad (24)$$

$$b(F, r_1, r_2 \ldots) = \int S^*(F, r_1, r_2 \ldots ; q_1, q_2 \ldots) f(q_1, q_2 \ldots) d\tau. \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \int |f|^2 d\tau &= \int b(F, r_1 \ldots) \left\{ \int S(F, r_1 \ldots ; q_1 \ldots) f^*(q_1 \ldots) d\tau \right\} \varrho\, d\, F\, dr_1 \ldots \\ &= \int |b|^2 \varrho\, d\, F\, dr_1\, dr_2 \ldots . \end{aligned} \quad (26)$$

Das Symbol F steht hier für alle Eigenwerte von F_{op}. Die Integrationen sind über den Variabilitätsbereich von $F, r_1, r_2 \ldots$ zu erstrecken. Die Dichtefunktion ϱ möge — etwas allgemeiner als im analogen Fall in § 32 — außer von $r_1, r_2 \ldots$ auch noch von F abhängen. Es bringt (24) die allgemeine Entwickelbarkeit nach den sämtlichen Eigenfunktionen von F zum Ausdruck. Wenn die zunächst nur bis auf multiplikative Faktoren und Linearkombinationen bestimmten Funktionen S so gewählt worden sind, daß die Funktion b in (24) gerade durch (25) gegeben wird, so sagen wir, daß die Eigenfunktionen S *normiert und orthogonalisiert sind in bezug auf die Dichtefunktion* $\varrho(F, r_1, r_2 \ldots)$. Setzt man (24) in (25) ein, so erhält man:

$$b(F, r_1 \ldots) = \int\int S^*(F, r_1 \ldots ; q_1 \ldots) S(F', r_1' \ldots ; q_1 \ldots) \varrho(F', r_1' \ldots) b(F', r_1' \ldots) d\tau\, dF' dr_1' \ldots ,$$

d. h. das Integral

$$\int S^*(F, r_1 \ldots ; q_1 \ldots) S(F', r_1' \ldots ; q_1 \ldots) d\tau$$

spielt formal die Rolle der dem Einheitsoperator im Bereich der Variabelen $F, r_1, r_2 \ldots$ zugeordneten Operatorfunktion [vgl. (3. 65)]. Mit Hilfe der DIRACschen δ-Funktion können wir das so ausdrücken:

$$\int S^*(F, r_1 \ldots ; q_1 \ldots) S(F', r_1' \ldots ; q_1 \ldots) dq_1 \ldots = \varrho^{-1/2} \delta(F - F') \delta(r_1 - r_1') \ldots \varrho'^{-1/2}. \quad (27)$$

Diese Formel ist das Gegenstück von (19) und bringt die (uneigentliche) Normiertheit und Orthogonalität der Eigenfunktionen zum Ausdruck.

Wenn b in (24) im besonderen eine Funktion ist, die überall verschwindet, außer in einem Volumelemente $F_0 < F < F_0 + \Delta F_0$, $r_{i_0} < r_i < r_{i_0} + \Delta r_{i_0}$, wo sie gleich 1 sein soll, so wird f, was WEYL ein Eigendifferential nennt[1]), und (25) oder (27) besagen, daß

$$\int S^*(F, r_1 \ldots) f(F_0, r_{1_0} \ldots) d\tau$$

gleich 1 oder 0 ist, je nachdem die Werte von $F, r_1, r_2 \ldots$ innerhalb oder außerhalb des genannten Volumelementes liegen.

Das Gegenstück von (23) erhält man sofort durch Einsetzen von (25) in (24)

$$\begin{aligned} &\int S^*(F, r_1 \ldots ; q_1' \ldots) S(F, r_1 \ldots ; q_1 \ldots) \varrho\, dF dr_1 \ldots \\ &\quad = \delta(q_1 - q_1') \delta(q_2 - q_2') \ldots \end{aligned} \quad (28)$$

[1]) H. WEYL, Math. Ann. **68**, 220. 1910; vgl. auch J. R. OPPENHEIMER, Z. Physik **41**, 268. 1927.

Es ist nicht schwierig, an Hand von (20) bis (22) einerseits und (24) bis (26) andererseits die Formeln hinzuschreiben für einen gemischten Fall, in dem das Eigenwertspektrum teilweise diskret, teilweise kontinuierlich ist, und wo die Entartung teilweise die Einführung von diskreten Indizes, teilweise von stetigen Parametern verlangt. Unter Benutzung des STIELTJESschen Integralbegriffs könnte man sich ausschließlich auf Formeln des Typus (24) bis (26) beschränken.

§ 37. Eigenwerte und Eigenfunktionen der endlichen Hermiteschen Matrizen.

Die Theorie der Eigenwerte und Eigenfunktionen von hermiteschen Operatoren, welche auf Funktionen von stetigen Variabeln wirken (hier: die kartesischen Koordinaten der Massenpunkte) und die zugehörigen Entwicklungssätze haben wir oben nicht streng mathematisch durchzuführen versucht[1]). Die aufgestellten Behauptungen und Formeln gewinnen sehr viel an Übersichtlichkeit, wenn man sie, im Sinne der Überlegungen auf S. 84, als Grenzfall auffaßt von der Theorie der hermiteschen Operatoren, die auf Funktionen unstetigen Argumentes wirken. Eine Übersicht über diese Theorie, die auch unabhängig von einer solchen Auffassung große Wichtigkeit für die Quantentheorie besitzt, wollen wir auf den folgenden Seiten geben.

Um überhaupt irgendwelche Konvergenzschwierigkeiten zu vermeiden, betrachten wir den mathematisch leicht streng zu erledigenden Fall, wo das Argument der in Rede stehenden Funktionen nur einer endlichen Zahl N von Werten fähig ist. Wie früher bezeichnen wir sie durch die ganzzahligen Werte $1, 2 \ldots N$ eines Index m, so daß eine willkürliche Funktion f durch Angabe der N (im allgemeinen komplexen) Werte f_m festgelegt wird. In geometrischer Bezeichnungsweise ist f ein Vektor mit komplexen Komponenten f_m in einem N-dimensionalen Raum.

Eine Funktion f heißt „normiert", wenn die „Summe" des Produktes f^*f gleich 1 ist, d. h. (vgl. S. 103), wenn

$$\int f^*f \equiv \sum_m f_m^* f_m = 1 \tag{29}$$

gilt. Zwei Funktionen nennen wir „orthogonal" zueinander, wenn die Summe des Produktes aus f^* und g gleich 0 ist, d. h. wenn

$$\int f^*g \equiv \sum_m f_m^* g_m = 0 = \sum_m g_m^* f_m \equiv \int g^*f. \tag{30}$$

In geometrischer Sprache kann man $\int f^*f$ als das Quadrat der absoluten Länge des Vektors f bezeichnen und $\int f^*g$ als das innere Produkt aus den Vektoren f und g. Das innere Produkt aus f und g ist also komplex konjugiert zu dem aus g und f; sein Verschwinden entspricht der Orthogonalität. Im Falle reeller Vektoren fallen diese Definitionen mit denen der Euklidischen Geometrie zusammen, wenn die f_m sich auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem beziehen.

[1]) HR. J. VON NEUMANN hat in seinem Buche: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik (Springer 1932), eben der streng mathematischen Seite dieses Problems seine volle Aufmerksamkeit gewidmet; wir begnügen uns damit, den Leser auf dieses Werk hinzuweisen.

Wenn ein System von N Funktionen $T^{(\mu)}$ ($\mu = 1, 2 \ldots N$) derart beschaffen ist, daß jede Funktion nach den $T^{(\mu)}$ „entwickelt" werden kann, d. h. in der Form

$$f = \sum_{\mu} \varphi_{\mu} T^{(\mu)} \tag{31}$$

darstellbar ist, so nennen wir es ein vollständiges Funktionensystem. Formel (31) ist äquivalent mit den N Gleichungen:

$$f_m = \sum_{\mu} \varphi_{\mu} T_m^{(\mu)} \qquad (m = 1, 2 \ldots N). \tag{32}$$

Damit die φ_{μ} bestimmbar sind, soll die Determinante aus den $T_m^{(\mu)}$ von 0 verschieden sein, d. h. die N-Gleichungen

$$\sum_{\mu} a_{\mu} T_m^{(\mu)} = 0 \tag{33}$$

in den Unbekannten a_{μ} dürfen keine von $a_{\mu} = 0$ verschiedene Lösungen besitzen. Man kann das auch so ausdrücken: die Funktionen $T^{(\mu)}$ sollen linear unabhängig sein, d. h. es dürfen keine Relationen von der Art

$$\sum_{\mu} a_{\mu} T^{(\mu)} = 0 \tag{34}$$

existieren. In geometrischer Sprache sagt man: die Vektoren $T^{(\mu)}$ sollen den ganzen N-dimensionalen Raum aufspannen, so daß sie als neue (im allgemeinen nicht-orthogonale) Koordinatenachsen benutzt werden können; die φ_{μ} sind die Komponenten von f in bezug auf diese Achsen, ausgedrückt in geeigneten Einheiten.

In der Sprache der Funktionentheorie kann man die φ_{μ} in (32) als die Werte einer neuen Funktion φ des Argumentes μ betrachten ($\mu = 1, 2 \ldots N$), welche mittels der Transformationsmatrix $T_m^{(\mu)}$ aus der alten Funktion f gewonnen wurde. Betrachtet man eine zweite Transformation, welche die Funktion φ in eine Funktion F des Argumentes M ($M = 1, 2 \ldots$) überführt:

$$\varphi_{\mu} = \sum_{M} F_M \; V_{\mu}^{(M)}, \tag{35}$$

wobei die Determinante der $V_{\mu}^{(M)}$ wiederum von 0 verschieden sein soll, so hängen die f und F zusammen durch

$$f_m = \sum_{M} F_M \left(\sum_{\mu} T_m^{(\mu)} \; V_{\mu}^{(M)}\right) = \sum_{M} F_M W_m^{(M)},$$

wo die Transformationsmatrix $W_m^{(M)}$ also durch

$$W_m^{(M)} = \sum_{\mu} T_m^{(\mu)} \; V_{\mu}^{(M)} \tag{36}$$

dargestellt wird. Formal ist dieser Zusammenhang nicht von der früher behandelten Multiplikationsregel der Matrizen verschieden (vgl. S. 102). Die damals behandelten Matrizen Ω_{km} [vgl. (3. 57)] waren aber Operatoren zugeordnet, die aus einer Funktion f eine andere Funktion g desselben Argumentes herstellten (in geometrischer Sprache: der Operator fügte einem willkürlich gegebenen Vektor f einen anderen Vektor g zu), während wir die Transformationsmatrizen $T_m^{(\mu)}$ als Mittel auffassen, um eine neue *Darstellung* für die alte Funktion f zu erhalten

(geometrisch: der Vektor f mit den Komponenten f_m wird in einem neuen Koordinatensystem mittels Komponenten φ_μ beschrieben).

Die Transformationsmatrix, welche auftritt, wenn die φ_μ in den f_m ausgedrückt werden, und die durch Lösung von (32) erhalten wird, bezeichnet man als *die zu T inverse Matrix* T^{-1}. Explizite geschrieben:

$$\varphi_\mu = f_m (T^{-1})_\mu^{(m)}. \tag{37}$$

Es ist $(T^{-1})_\mu^{(m)}$ die Unterdeterminante von T_m^μ im Schema der Transformationsmatrix, dividiert durch die Determinante dieser Matrix. Es gilt:

$$\sum_m (T^{-1})_\mu^{(m)} T_m^{(\mu')} = \delta_{\mu\mu'}, \quad \text{bzw.} \quad \sum_\mu T_m^{(\mu)} (T^{-1})_\mu^{(m')} = \delta_{mm'},$$

oder symbolisch:

$$T^{-1} T = 1, \text{ bzw. } T T^{-1} = 1,$$

wobei 1 die Einheitsmatrix in der μ-, bzw. in der m-Darstellung bedeutet.

Wenn die N-Funktionen $U^{(\mu)}$ alle normiert und untereinander orthogonal sind, d. h. wenn die Relationen

$$\int U^{*(\mu')} U^{(\mu)} \equiv \sum_m U_m^{*(\mu')} U_m^{(\mu)} = \delta_{\mu'\mu} \tag{38}$$

gelten, so bilden sie sicherlich ein vollständiges Funktionensystem, denn das Quadrat des Absolutwertes von der Determinante der $U_m^{(\mu)}$ ist nach (38) gleich 1. Man sagt: die $U^{(\mu)}$ bilden ein *normiertes Orthogonalsystem*. In der Entwicklung

$$f = \sum_\mu \varphi_\mu U^{(\mu)}, \quad \text{d. h.} \quad f_m = \sum_\mu \varphi_\mu U_m^{(\mu)} \tag{39}$$

indet man für die Werte der φ_μ sofort (Multiplikation beider Glieder mit $U_m^{*(\mu')}$ und Summation über m):

$$\varphi_\mu = \sum_m f_m U_m^{*(\mu)}. \tag{40}$$

Für die Summe des Quadrates des Absolutwertes von f ergibt sich

$$\int f^* f = \sum_m f_m^* f_m = \sum_{m\mu\mu'} \varphi_\mu^* \varphi_{\mu'} U_m^{*(\mu)} U_m^{(\mu')} = \sum_\mu \varphi_\mu^* \varphi_\mu. \tag{41}$$

Ist f_m im besonderen gleich $\delta_{mm'}$ (Einheitsvektor entlang der m'-Achse), so wird $\varphi_\mu = U_{m'}^{*(\mu)}$ und es gilt nach (39)

$$\sum_\mu U_m^{(\mu)} U_{m'}^{*(\mu)} = \delta_{mm'}. \tag{42}$$

Man sieht aus diesen Formeln, daß die Darstellungen der vorgelegten Funktion einmal mittels der f_m, andermal mittels der φ_μ sich völlig reziprok verhalten. In geometrischer Sprachweise handelt es sich um die Beschreibung eines und desselben Vektors in zwei verschiedenen, aber gleichberechtigten Koordinatensystemen; der Ausdruck (41) ist das Quadrat der absoluten Länge des Vektors, welches im „gedrehten" und im ursprünglichen Koordinatensystem durch analoge Ausdrücke dargestellt wird (die für reelle Vektorkomponenten dem Pythagoräischen Lehrsatz in N-Dimensionen entsprechen).

Die durch die Formeln (39) und (40) dargestellten linearen Beziehungen zwischen den φ_μ und den f_m bezeichnet man als eine *unitäre Transformation*, welche die f_m in die φ_μ überführt. Nach (41) geht dabei der Ausdruck $\sum_m f_m^* f_m$ in $\sum_\mu \varphi_\mu^* \varphi_\mu$ über; man kann eine unitäre Transformation an der Hand dieser Eigenschaft geradezu definieren. Die N-Zahlen $U_m^{(\mu)}$ bilden eine *unitäre Matrix*. Vergleich von (32) und (37) einerseits und von (39) und (40) andrerseits zeigt, daß:

$$(U^{-1})_\mu^{(m)} = U_m^{*(\mu)}$$

oder symbolisch geschrieben:

$$U^{-1} = \widetilde{U^*}, \qquad (U^{-1})^* = \widetilde{U}, \tag{43}$$

d. h. man erhält die zu einer unitären Matrix inverse Matrix durch komplexe Konjugation und Transposition (Vertauschung der Zeilen und Kolonnen, angedeutet durch das Zeichen $\sim$) der ursprünglichen Matrix.

Die Determinante einer unitären Matrix ist immer eine komplexe Zahl mit Modul 1. Die zu einer unitären Matrix inverse Matrix ist selbst wieder unitär. Das Produkt zweier unitärer Matrizen ist auch unitär; denn das Resultat zweier sukzessiver unitärer Transformationen ist selbst wieder eine unitäre Transformation.

Ein normiertes Orthogonalsystem von Funktionen kann in unendlich vielfacher Weise gewählt werden. Im besonderen kann man es immer so einrichten, daß $U^{(1)}$ mit einer vorgegebenen normierten Funktion zusammenfällt.

Um dies einzusehen, beachte man, daß $U^{(1)}$ niemals linear in Funktionen G, die orthogonal zu $U^{(1)}$ sind, ausgedrückt werden kann, so daß es unter allen möglichen G niemals mehr als $N-1$ linear unabhängige geben kann (geometrisch: die Vektoren G liegen in einem zu $U^{(1)}$ orthogonalen $(N-1)$-dimensionalen Unterraum). Man wähle etwa die folgenden $N-1$-Funktionen G:

$$G_m^{(\mu)} = \delta_{m,\mu} - U_m^{(1)} U_\mu^{*(1)}, \qquad \mu = 2, 3 \ldots N.$$

Unter der (der Allgemeinheit nicht schadenden) Annahme $U_1^{(1)} \neq 0$ sind diese Funktionen in der Tat linear unabhängig. Wir normieren $G^{(2)}$ durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor und nennen die so erhaltene Funktion $U^{(2)}$. Unter den zu $U^{(2)}$ orthogonalen Funktionen H, die linear aus den G aufgebaut sind, gibt es höchstens $(N-2)$-linear unabhängige (geometrisch: die Vektoren H spannen einen $(N-2)$-dimensionalen zu $U^{(1)}$ und $U^{(2)}$ orthogonalen Unterraum auf). Man wähle etwa die $N-2$-Funktionen $H^{(\mu)}$:

$$H^{(\mu)} = G^{(\mu)} - U^{(2)} \int U^{*(2)} G^{(\mu)}, \qquad \mu = 3, 4 \ldots N.$$

Eine lineare Abhängigkeit der $H^{(\mu)} (\mu = 3, 4, \ldots)$ würde eine solche der $G^{(\mu)} (\mu = 2, 3, \ldots)$ bedeuten und ist also nicht vorhanden. Durch Normierung von $H^{(3)}$ erhalten wir eine Funktion, die wir mit $U^{(3)}$ bezeichnen. In dieser Weise fortfahrend, erhalten wir schließlich ein Orthogonalsystem der verlangten Art.

An der Hand des Begriffs von Orthogonalsystemen und unitären Transformationen läßt sich das Eigenwert- und -funktionproblem eines hermiteschen Operators leicht erledigen. In unserem Fall ist ein solcher Operator F_{op} durch die Elemente einer endlichen hermiteschen Matrix ($F_{mn} = F_{nm}^*$) festgelegt (vgl. S. 103). Das zur Lösung von (16) analoge Problem reduziert sich auf das algebraische Problem eine Funktion S, d. h. eine Zahlenreihe $S_1, S_2 \ldots S_N$, derart fest-

zulegen, daß die Gleichung [vgl. (3. 57)]:

$$\sum_n F_{mn} S_n = F S_m \tag{44}$$

für alle m erfüllt ist. Dabei ist F ein Eigenwert des hermiteschen Operators F, oder — wie man in diesem Fall gewöhnlich sagt — ein Eigenwert der hermiteschen Matrix F_{mn}. Die Existenz einer Lösung von (44), für die nicht alle S verschwinden, fordert, daß die Determinante des Systems verschwindet:

$$\begin{vmatrix} F_{11}-F & F_{12} & F_{13} \cdots \\ F_{21} & F_{22}-F & F_{23} \cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{vmatrix} = |F_{mn} - F\,\delta_{mn}| = 0. \tag{45}$$

Wir haben hier eine Gleichung N-ten Grades vor uns, die sogenannte *Säkulargleichung* unseres Eigenwertproblems. Ihre Wurzeln, die *Eigenwerte*, sind — wie wir sehen werden — alle reell; wir bezeichnen sie mit F_μ ($\mu = 1, 2 \ldots N$).

Wenn $T_m^{(\mu)}$ eine willkürliche Transformationsmatrix mit nichtverschwindender Determinante bezeichnet und mit ihrer Hilfe die Funktion S in eine Funktion σ „transformiert" wird, gemäß:

$$S_m = \sum_\mu \sigma_\mu T_m^{(\mu)}, \qquad \sigma_\mu = \sum_m S_m (T^{-1})_\mu^{(m)}, \tag{46}$$

so kann man (44) verwandeln in ein Gleichungssystem, dem die σ_μ genügen sollen.

$$F\sigma_\mu = \sum_m F S_m (T^{-1})_\mu^{(m)} = \sum_{mn} (T^{-1})_\mu^{(m)} F_{mn} S_n = \sum_{mnv} (T^{-1})_\mu^{(m)} F_{mn} T_n^{(v)} \sigma_v,$$

oder

$$\sum_v \Phi_{\mu v} \sigma_v = F \sigma_\mu, \tag{47}$$

wo die neue Matrix Φ mit der alten durch die Transformation

$$\Phi_{\mu v} = \sum_{mn} (T^{-1})_\mu^{(m)} F_{mn} T_n^{(v)}, \qquad F_{mn} = \sum_{\mu v} T_m^{(\mu)} \Phi_{\mu v} (T^{-1})_v^{(n)} \tag{48}$$

zusammenhängt. Das System (47) ist äquivalent mit (44), und die aus ihm folgende Säkulargleichung muß also identisch sein mit (45). Wählt man im besonderen für T eine unitäre Matrix U, so kann man (48) auch in der Form

$$\Phi_{\mu v} = \sum_{mn} U_m^{*(\mu)} F_{mn} U_n^{(v)}, \qquad F_{mn} = \sum_{mn} U_m^{(\mu)} \Phi_{\mu v} U_n^{*(v)} \tag{49}$$

schreiben. Aus der Hermiteizität von F folgt, daß auch Φ hermitesch ist. *Wir behaupten nun, daß immer eine unitäre Matrix U besteht, derart, daß $\Phi_{\mu v}$ eine Diagonalmatrix $F_\mu \delta_{\mu v}$ wird.* Dabei sind die F_μ die Eigenwerte der ursprünglichen F-Matrix und es gilt also:

$$\Phi_{\mu v} = F_\mu \delta_{\mu v}, \qquad F_{mn} = \sum_\mu U_m^{(\mu)} F_\mu U_n^{*(\mu)}. \tag{50}$$

Zum Beweise[1]) betrachten wir den Ausdruck:

$$A = \sum_{mn} S_m^* F_{mn} S_n,$$

wo S eine vorläufig willkürliche Funktion ist. Wegen der Hermiteizität von F_{mn} ist A reell. Legen wir den Werten der S_m die Nebenbedingung:

$$\sum_m S_m^* S_m = 1$$

[1]) Vgl. COURANT-HILBERT, Methoden der mathematischen Physik, Kap. I.

auf, so gibt es also sicher ein System von S_m-Werten ($S_m = S_m^{(1)}$), für das A seinen kleinsten Wert annimmt. Die analytische Bedingung für dieses Minimum heißt:

$$\sum_{m\,n} S_m^{*(1)} (F_{m\,n} - \lambda \delta_{m\,n})\, \delta S_n + \sum_{m\,n} (F_{m\,n} - \lambda \delta_{m\,n})\, S_n^{(1)}\, \delta S_m^* = 0,$$

wo λ eine Konstante ist, und wo die δS_m willkürliche kleine Änderungen der S_m bedeuten. Wegen der analytischen Unabhängigkeit zwischen S_m und S_m^* folgt hieraus:

$$\sum_n F_{m\,n} S_n^{(1)} = \lambda S_m^{(1)}, \qquad \sum_m S_m^{*(1)} F_{m\,n} = \lambda S_n^{*(1)}, \qquad A = \sum_m S_m^{*(1)}\, \lambda\, S_m^{(1)} = \lambda.$$

Die $S_m^{(1)}$ genügen also eben der Gl. (44) und es ist λ der kleinste Eigenwert von F_{mn}. Wir bezeichnen ihn mit F_1. Wir führen jetzt ein normiertes Orthogonalsystem ein mit unitärer Matrix $U_n^{(n')}$ und zwar so, daß die Funktion $U^{(1')}$ mit der soeben definierten Funktion $S^{(1)}$ zusammenfällt ($U_m^{(1')} = S_m^{(1)}$). Für die transformierte Matrix $F'_{m'\,n'}$ gilt jetzt [vgl. (49)]:

$$F'_{m'\,1'} = \sum_m U_m^{*(m')} F_1\, U_m^{(1')} = \delta_{m'\,1'} F_1, \qquad F'_{1'\,n'} = \delta_{1'\,n'} F_1.$$

Die N-Gleichungen (47) erscheinen also jetzt reduziert auf eine Gleichung:

$$F'_1 S_{1'} = F S_{1'}$$

in der nur S_1' erscheint und ein System von $N-1$-Gleichungen:

$$\sum_{n'=2}^{N} F'_{m'\,n'} S_{n'} = F S_{m'}, \qquad m' = 2, \ldots N$$

in dem nur die Variablen $S_{2'}$, $S_{3'}$, ..., $S_{N'}$, vorkommen.

Durch eine nochmalige unitäre Transformation können wir das Problem jetzt in ähnlicher Weise um einen Schritt weiter vereinfachen, indem wir ein System von Werten $S_{n'} = S_{n'}^{(2)}$ ($n' = 2, \ldots N$) betrachten, für das $\sum_{n'} S_{n'}^*\ S_{n'} = 1$ gilt und wofür der reelle Ausdruck $B = \sum_{m'n'} S_{m'}^* F_{m'n'} S_{n'}$ seinen Minimalwert, F_2, annimmt. Es ist F_2 wiederum ein Eigenwert unseres Säkularproblems und es gilt sicher $F_2 \geq F_1$. Wir führen ein normiertes Orthogonalsystem von Funktionen $U^{(n'')}$ ein ($n'' = 2 \ldots N$) mit zugehöriger unitärer Matrix $U_{m'}^{(n'')}$ ($m' = 2 \ldots N$) derart, daß $U^{(2'')}$ mit $S^{(2)}$ zusammenfällt ($U_{m'}^{(2'')} = S_{m'}^{(2)}$). Diese Matrix ergänzen wir leicht zu einer unitären Matrix mit N Zeilen und Kolonnen, indem wir $U_{m'}^{(1'')} = \delta_{1''\,m'}$, $U_{1'}^{(n'')} = \delta_{n''\,1'}$ setzen. Mittels $U_{m'}^{n''}$ transformieren wir $F'_{m'n'}$ in eine Matrix $F''_{m''n''}$:

$$F''_{m''n''} = \sum_{m'n'} U_{m'}^{*(m'')}\, F'_{m'n'}\, U_{n'}^{(n'')}.$$

Man sieht, daß alle Nichtdiagonalelemente in den ersten zwei Zeilen und Kolonnen von F'' verschwinden, während $F''_{1''1''} = F_1$ und $F''_{2''2''} = F_2$ ist. Dieses transformierte F'' hängt offenbar mit der ursprünglichen Matrix F zusammen durch:

$$F''_{m''n''} = \sum_{mn} U^{*(m'')}_m\, F_{m\,n}\, U_n^{(n'')}, \qquad U_m^{(m'')} = \sum_{m'} U_m^{(m')} U_{m'}^{(m'')},$$

wo also $U_m^{(m'')}$ die unitäre Matrix ist, die durch die Produktbildung aus $U_m^{(m')}$ und $U_{m'}^{(m'')}$ entsteht.

So fortfahrend, gelangen wir schließlich zur Konstruktion einer unitären Matrix $U_m^{(\mu)}$ welche die Eigenschaft besitzt, daß sie die Matrix F_{mn} in eine reine Diagonalmatrix transformiert. Die Diagonalelemente F_n dieser Matrix sind eben die Eigenwerte unseres Säkularproblems, der Größe nach geordnet: $F_1 \leq F_2 \leq F_3 \ldots F_N$.

Wenn wir jetzt den Formeln (46) bis (49) eine unitäre Matrix der in Rede stehenden Art zugrunde legen, d. h. wenn (50) zu Recht besteht, so nehmen die Säkulargleichungen (47) die Form an:

$$F_\mu \sigma_\mu = F \sigma_\mu, \qquad \mu = 1, 2 \ldots N. \tag{51}$$

Wenn alle Eigenwerte F_μ untereinander verschieden sind, so gibt es gerade die N Lösungen:

$$F = F_\mu \quad \begin{cases} \sigma_\mu \neq 0 \\ \sigma_\nu = 0 \quad (\nu \neq \mu) \end{cases} \qquad \mu = 1, 2 \ldots \text{oder } N,$$

und für die ursprünglich gesuchten Eigenfunktionen S finden wir mit Hilfe von (46):

$$S_m = \sigma_\mu U_m^{(\mu)}, \qquad \mu = 1, 2 \ldots \text{oder } N. \tag{52}$$

Die σ_μ sind willkürliche Zahlenfaktoren. Wählen wir sie so, daß ihr Modul gleich 1 wird, oder — noch einfacher — $\sigma_\mu = 1$, so erkennen wir, daß *das normierte Orthogonalsystem $U^{(\mu)}$ ein vollständiges System von Eigenfunktionen unserer hermiteschen Matrix darstellt.*

Das allgemeinste System von normierten Eigenfunktionen erhält man, indem man den σ_μ in (52) willkürliche Werte vom Modul 1 erteilt. Man kann diese Faktoren aber in die $U_m^{(\mu)}$ aufnehmen, denn die Größen $U_m'^{(\mu)} = \sigma_\mu U_m^{(\mu)}$ bilden ebenfalls eine unitäre Matrix, welche F_{mn} auf Diagonalform bringt. In unserem Falle lauter verschiedener Eigenwerte kann man die in Rede stehenden Eigenfunktionen auch sofort aus der Säkulardeterminante (45) bestimmen, denn es verhalten sich die S_m einfach wie die (nicht alle verschwindenden) Unterdeterminanten einer beliebigen Zeile.

Betrachten wir jetzt den Fall, wo nicht alle Eigenwerte numerisch verschieden sind, d. h. den Fall der *Entartung*. Die numerisch verschiedenen Eigenwerte seien mit F_k bezeichnet ($F_1 < F_2 < F_3 \ldots$) und es möge die Wurzel F_k der Säkulargleichung g_k-fach sein, d. h. der Eigenwert F_k habe den Entartungsgrad g_k. Die allgemeine Lösung der transformierten Säkulargleichungen (51) lautet jetzt:

$$F = F_k \left\{ \begin{array}{l} \sigma_{g_1 + g_2 + \cdots g_{k-1} + j_k} \neq 0, \; j_k = 1, 2 \ldots g_k \\ \text{alle anderen } \sigma = 0 \end{array} \right\} k = 1, \text{ oder } 2, \text{ oder } 3, \text{ usw.}$$

und die ursprünglich gesuchten Eigenfunktionen heißen [vgl. (46)]:

$$S_m = \sum_{g_1 + \cdots g_{k-1} + 1}^{g_1 + \cdots g_{k-1} + g_k}{}' \sigma_\mu U_m^{(\mu)}, \qquad k = 1, \text{ oder } 2, \text{ usw.} \tag{53}$$

Die zu F_k gehörige allgemeinste Eigenfunktion enthält g_k willkürliche Parameter σ_μ. Zwei Eigenfunktionen, die zu verschiedenen F_k gehören, sind immer orthogonal zueinander. Aus den S, die zu demselben k gehören, kann man immer g_k linear unabhängige Eigenfunktionen herauswählen. Eine besondere Wahl wäre die, daß man jeweils nur einen der Faktoren σ_μ von 0 verschieden, und zwar gleich 1 wählt. Damit hätten wir die Lösung (52) wieder vor uns und auch die zum selben

F_k gehörigen Eigenfunktionen wären orthogonal untereinander und normiert. Dasselbe kann man aber in der allgemeinsten Weise erreichen, wenn man für die σ_μ in (53) jeweils die Koeffizienten

$$\sigma_\mu^{j_k} \; (\mu = g_1 + \ldots g_{k-1} + 1, \ldots, g_1 + \ldots g_{k-1} + g_k; \; j_k = 1, \ldots g_k)$$

einer willkürlichen unitären Matrix mit g_k Zeilen oder Kolonnen wählt, und also schreibt:

$$S_m^{kj} = \sum_\mu \sigma_\mu^{jk} U_m^{(\mu)} = U_m'^{kj}. \tag{54}$$

Die N^2 Koeffizienten $U_m'^{kj}$ $(j = 1, 2 \ldots g_k;\; k = 1, 2 \ldots)$ bilden offenbar wiederum eine unitäre Matrix; sie ist gewonnen durch Multiplikation von $U_m^{(\mu)}$ mit einer unitären Matrix σ_μ^{jk} mit N Zeilen und N Kolonnen, die nur von 0 verschiedene Elemente hat innerhalb Quadraten mit je g_k Zeilen und Kolonnen, die sich der Diagonale entlang reihen[1]). Man sieht leicht ein, daß die Matrix U', ebenso wie U selbst, die ursprünglich vorgelegte Matrix F_{mn} auf Diagonalform transformiert. Das bedeutet aber, daß die auf S. 135 gegebene Vorschrift zur sukzessiven Konstruktion der U-Matrix im Falle eines entarteten Eigenwertes nicht eindeutig war[2]). Die Diskussion der Lösungen (53) in unmittelbarer Anlehnung an die Säkulardeterminante gestaltet sich im Entartungsfall weniger einfach als bei Nichtentartung, denn bei einer g-fachen Wurzel verschwinden alle Unterdeterminanten, deren Zeilenzahl größer als $N-g$ ist.

Unter Benutzung der geometrischen Ausdrucksweise kann man die oben beschriebene Konstruktion der Eigenfunktionen „anschaulich" interpretieren. Die Gleichung

$$A = \Sigma S_m^* F_{mn} S_n$$

stellt ja für reelle S und F eine quadratische Hyperfläche dar und die unitäre Transformation bewirkt (bei reellen U) die Transformation dieser Gleichung auf ein neues System von orthogonalen Koordinaten σ_μ, und zwar so, daß alle Produktterme verschwunden sind:

$$A = \Sigma \sigma_\mu^* F_\mu \sigma_\mu.$$

Die Einheitsvektoren $U^{(\mu)}$ haben die Richtungen der Hauptachsen jener Hyperfläche; die Längen der Hauptachsen sind $\sim F_\mu^{-1/2}$. Man bezeichnet deshalb oft das durch die Gl. (44) gestellte Problem als das *Problem der Hauptachsentransformation der hermiteschen Matrix* F_{mn}. Im Falle eines g-fach entarteten Eigenwertes besitzt die in Rede stehende Hyperfläche g gleichlange Hauptachsen. Diese spannen einen g-dimensionalen Unterraum auf und jedes System von g untereinander senkrechten Vektoren in diesem Unterraum darf man als Hauptachsen betrachten. Die auf S. 135 beschriebene Konstruktion von $U_m^{(\mu)}$ entspricht einem Prozeß, wobei man zuerst die Richtung der längsten Hauptachse festlegt (Vektor $S^{(1)}$, Haupt-

[1]) Das Bild dieser Matrix ist

$$\begin{vmatrix} \sigma_1 & & \mathrm{O} \\ & \sigma_2 & \\ \mathrm{O} & & \ddots \end{vmatrix}$$

wo σ_k selbst die unitäre Matrix $\sigma_\mu^{j_k}(j_k = 1, 2, \ldots g_k; \mu = g_1 + g_2 \ldots g_{k-1} + 1, \ldots, g_1 + g_2 \ldots g_{k-1} + g_k)$ ist. Eine Matrix dieses Typus bezeichnet man allgemein als *Stufenmatrix*.

[2]) Z. B. hätte man bei der Festlegung der auf S. 135 besprochenen Funktion $S^{(1)}$ die Wahl zwischen allen durch (53) gegebenen normierten Funktionen S, welche $k = 1$ entsprechen.

achse $\sim F_1^{-1/2}$), sodann in dem zu dieser Achse senkrechten $(N-1)$-dimensionalen Unterraum die Lage der nächstgrößten Hauptachse festlegt, usw. Ist F_1 g_1-fach entartet, so hätte man für $S^{(1)}$ die Wahl zwischen allen Richtungen in dem von den g_1 gleichen Hauptachsen aufgespannten Unterraum.

Man erkennt leicht die enge formale Analogie zwischen den soeben gewonnenen Formeln und den Ausführungen in § 36 über die hermiteschen Operatoren, welche mechanischen Größen zugeordnet sind. Wir erinnern erstens nochmals daran, daß die Differentialgleichung (16) für die Eigenfunktionen dieser Operatoren in den linearen homogenen Gleichungen (44) ihr Gegenstück hat. Die S_{kj}, die in (17) als Lösungen von (16) gedacht waren, entsprechen sodann für jedes k irgendeinem System von g_k linear unabhängigen Funktionen S von der Form (53). Die durch (19) zum Ausdruck gebrachte Wahl der S_{kj} mittels des in § 21 beschriebenen Verfahrens entspricht der Wahl der S in (54) mittels einer unitären Matrix σ_μ^{jk}. Ein gegebenes System von S_{kj} darf immer ersetzt werden durch die linearen Kombinationen

$$S'_{kj'} = \sum_{j=1}^{g_k} U_j^{j'} S_{kj}, \tag{55}$$

wo $U_j^{j'}$ irgendeine unitäre Matrix von g_k Zeilen und Kolonnen ist.

Die Entwicklung einer willkürlichen Funktion f in (20) ist das Gegenstück von (39), und man darf die Entwicklungskoeffizienten b_{kj} als eine Funktion unstetiger Argumente betrachten ($k = 1, 2 \ldots$; $j = 1, 2 \ldots g_k$), welche durch eine *unitäre Transformation im verallgemeinerten Sinne* aus der ursprünglichen Funktion f gewonnen ist. Der Ausdruck (21) für die b_{kj} entspricht der aus (39) gewonnenen Lösung (40). Gl. (22) hat ihr Gegenstück in (41), und die formale Orthogonalitätseigenschaft, welche in (23) zum Ausdruck kam, entspricht (42).

Betrachten wir andererseits den Fall, wo nur uneigentliche Eigenfunktionen vorhanden waren, einem kontinuierlichen Eigenwertspektrum entsprechend, so kann man (24) als eine unitäre Transformation auffassen, bei der das vorgelegte f in eine Funktion der stetigen Variablen $F, r_1, r_2 \ldots$ transformiert wird, und es sind die Formeln (24) bis (28) bzw. analog zu (39), (40), (41), (38) und (42). Auch hier besteht im Falle von Entartung eine unendlich große Freiheit in der Wahl der Eigenfunktionen, die zu einem und demselben Eigenwert gehören.

§ 38. Die Eigenfunktionen von vertauschbaren Hermiteschen Operatoren.

Kann es vorkommen, daß zwei oder mehr verschiedenen Größen dasselbe System von Eigenfunktionen zugeordnet werden kann? Es besitze F_{op} die Eigenwerte F_k und das normierte Orthogonalsystem von Eigenfunktionen S_{kj}. Gemäß (55) besteht noch eine unendlich große Freiheit in der Wahl der S_{kj}. Die Frage ist, ob diese Wahl so getroffen werden kann, daß die S_{kj} gleichfalls Eigenfunktionen eines zweiten hermiteschen Operators G_{op} sind. Wir behaupten, daß die notwendige und hinreichende Bedingung, damit diese Forderung erfüllt ist, so heißt: *es sollen* F_{op} *und* G_{op} *vertauschbare Operatoren* sein, d. h. es soll identisch gelten:

$$F_{\mathrm{op}} G_{\mathrm{op}} - G_{\mathrm{op}} F_{\mathrm{op}} \equiv 0. \tag{56}$$

Um die Notwendigkeit dieser Bedingung zu beweisen, nehmen wir an, die Funktionen S_m bilden ein vollständiges System von Eigenfunktionen sowohl für F_{op} wie für G_{op}. Es gilt somit:

$$\begin{aligned} F_{\mathrm{op}} S_m &= F_m S_m, \\ G_{\mathrm{op}} S_m &= G_m S_m. \end{aligned} \tag{57}$$

Die F_m und die G_m sind die Eigenwerte; mit einer eventuellen Entartung brauchen wir nicht explizite zu rechnen. Aus (57) folgt:

$$G_{\mathrm{op}} F_{\mathrm{op}} S_m = F_m G_{\mathrm{op}} S_m = F_m G_m S_m = G_m F_{\mathrm{op}} S_m = F_{\mathrm{op}} G_{\mathrm{op}} S_m.$$

Diese Formel gilt für jede Eigenfunktion, also auch für eine beliebige normierbare Funktion f, da diese sich ja aus den S_m linear aufbauen läßt:

$$G_{\mathrm{op}} F_{\mathrm{op}} f = F_{\mathrm{op}} G_{\mathrm{op}} f.$$

$G_{\mathrm{op}} F_{\mathrm{op}}$ und $F_{\mathrm{op}} G_{\mathrm{op}}$ sind also identische Operatoren, und (56) ist eine notwendige Bedingung.

Um zu beweisen, daß sie auch hinreichend ist, gehen wir aus von irgendeinem vollständigen System von Eigenfunktionen S_{kj} von F, d. h. es gelte (17):

$$F_{\mathrm{op}} S_{kj} = F_k S_{kj}.$$

Unter der Annahme, daß (56) zu Recht besteht, folgt daraus

$$F_{\mathrm{op}} G_{\mathrm{op}} S_{kj} = G_{\mathrm{op}} F_{\mathrm{op}} S_{kj} = F_k G_{\mathrm{op}} S_{kj}.$$

Aus der Gleichheit des ersten und des letzten Gliedes dieser Gleichung folgt, daß sämtliche g_k-Funktionen $G_{\mathrm{op}} S_{kj}$ $(j = 1, 2 \ldots g_k)$ Eigenfunktionen von F_{op} sind, die zum Eigenwert F_k gehören. Sie müssen also Linearkombinationen der S_{kj} $(j = 1, 2 \ldots g_k)$ sein und es gilt, indem wir einfachheitshalber den Index k unterdrücken:

$$G_{\mathrm{op}} S_j = \sum_{j'} G_{j'j} S_{j'}, \qquad j, j' = 1, 2 \ldots g, \tag{58}$$

$$\int S_{j'}^* G_{\mathrm{op}} S_j \, d\tau = \sum_{j''} G_{j''j} \int S_{j'}^* S_{j''} \, d\tau = G_{j'j},$$

$$G_{jj'} = \int S_j^* G_{\mathrm{op}} S_{j'} \, d\tau = \int S_{j'} G_{\mathrm{op}}^* S_j^* \, d\tau = G_{j'j}^*. \tag{59}$$

Wir sehen, daß die Größen $G_{jj'}$ eine hermitesche Matrix bilden. Ihre Eigenwerte bezeichnen wir mit G_ι $(\iota = 1, 2 \ldots g)$ und es möge u_j^ι eine unitäre Matrix sein, welche sie auf Diagonalform transformiert [vgl. (49) und (50)]:

$$G_{j'j} = \sum_{\iota} u_{j'}^{\iota} \, G_\iota u_j^{*\iota}. \tag{60}$$

Einsetzen von (60) in (58), Multiplikation beider Seiten von (58) mit $u_j^{\iota'}$ und Summation über j ergibt:

$$G_{\mathrm{op}} \left(\sum_j u_j^{\iota'} S_j\right) = \sum_{j'j\iota} u_{j'}^{\iota} G_\iota u_j^{*\iota} S_{j'} u_j^{\iota'} = G_{\iota'} \left(\sum_{j'} u_{j'}^{\iota'} S_{j'}\right).$$

Es sind also die g normierten und orthogonalen Funktionen

$$\sigma_\iota = \sum_j u_j^\iota S_j, \quad \iota = 1, 2 \ldots g, \tag{61}$$

Eigenfunktionen des Operators G_{op}, welche zu den Eigenwerten G_ι gehören; als Linearkombinationen der S_j sind sie auch noch immer Eigenfunktionen von F_{op}. Damit ist der Beweis vollbracht.

Der analoge Fall von hermiteschen Operatoren, die auf Funktionen unstetigen Argumentes wirken, also von hermiteschen Matrizen, läßt sich ganz einfach behandeln; durch seine Betrachtung gewinnt das Vorstehende an Übersichtlichkeit. Die Übereinstimmung der Eigenfunktionen zweier Matrizen F und G bedeutet, daß sie in der Form

$$F_{m\,n} = \sum_{\mu} U^{\mu}_{m} F_{\mu} U^{*\mu}_{n}, \qquad G_{m\,n} = \sum_{\mu} U^{\mu}_{m} G_{\mu} U^{*\mu}_{n}$$

geschrieben werden können, wo U^{μ}_{m} eine unitäre Matrix ist, und wo F_μ und G_μ die Eigenwerte sind. Man rechnet leicht nach, daß die Matrizen FG und GF identisch sind:

$$(FG)_{m\,n} = (GF)_{m\,n} = \sum_{\mu} U^{\mu}_{m} F_{\mu} G_{\mu} U^{*\mu}_{n}.$$

Sind andererseits die Matrizen vertauschbar, so bleibt diese Eigenschaft unverändert bestehen, wenn man sie beide mittels derselben Matrix U^{μ}_{m} transformiert. Wählt man als solche eine, die F auf Diagonalform bringt, so folgt aus der Vertauschbarkeit:

$$F_{\mu} G_{\mu\nu} - G_{\mu\nu} F_{\nu} = (F_{\mu} - F_{\nu})\, G_{\mu\nu} = 0.$$

Besitzt F entartete Eigenwerte F_k, so zerfällt $G_{\mu\nu}$ also in kleinere hermitesche Matrizen von jeweils g_k Zeilen und Kolonnen (g_k Entartungsgrad von F_k), die sich der Hauptdiagonale entlang reihen, während alle anderen $G_{\mu\nu}$ gleich 0 sind. Durch nochmalige Transformation mittels einer unitären Matrix σ^{jk}_{μ} der auf S. 137 beschriebenen Art kann man aber die Teilmatrizen von $G_{\mu\nu}$ leicht alle auf Diagonalform bringen, ohne daß die Diagonalform der F-Matrix dadurch gestört wird.

§ 39. Die Verteilungsfunktion einer mechanischen Größe. Wahrscheinlichkeitsamplituden.

Die physikalische Situation eines Systems sei durch die normierte SCHRÖDINGERfunktion $\psi\,(q_1, q_2 \ldots t)$ beschrieben. Diese Wellenfunktion können wir uns zu jeder Zeit t nach den Eigenfunktionen des hermiteschen Operators F_{op} entwickelt denken. Indem wir uns zunächst auf die Entwickelbarkeit in der Form einer Reihe (20) beschränken, schreiben wir:

$$\psi\,(q_1 \ldots t) = \sum_{kj} a_{kj}(t)\, S_{kj}(q_1, \ldots). \tag{62}$$

Die Entwicklungskoeffizienten a_{kj} hängen, sowie ψ, von der Zeit ab und sind nach (21) gegeben durch:

$$a_{kj} = \int S^{*}_{kj} \psi \, d\tau. \tag{63}$$

Aus (22) folgt:

$$1 = \int |\psi|^2 \, d\tau = \sum_{k} \Big(\sum_{1}^{g_k} {}_j |a_{1j}|^2 \Big). \tag{64}$$

Wir behaupten jetzt: *der Ausdruck* $\sum_1^{g_k} |a_{kj}|^2$ *darf aufgefaßt werden als die Wahrscheinlichkeit, daß die mechanische Größe F den Eigenwert* F_k *besitzt; andere Werte als gerade die Eigenwerte kommen überhaupt nicht in Betracht*[1]. Bilden die Eigenwerte ein kontinuierliches Spektrum, und wird die Entartung mittels stetigen Parametern beschrieben, so erhalten wir aus (24), (25), (26) als Analogie zu (62), (63), (64):

$$\psi(q_1 \ldots t) = \int a(F, r_1 \ldots t)\, S(F, r_1 \ldots; q_1 \ldots)\, \varrho\, dF\, dr_1 \ldots, \tag{65}$$

$$a = \int S^* \psi\, d\tau, \tag{66}$$

$$1 = \int |\psi|^2 d\tau = \int |a|^2 \varrho\, dF\, dr_1 \ldots, \tag{67}$$

und *es ist* $dF \int |a|^2 \varrho\, dr_1 \ldots$ *die Wahrscheinlichkeit, daß der Wert der mechanischen Größe F zwischen F und* $F + dF$ *liegt.*

Betrachten wir ψ als Grenzfall einer Funktion unstetigen Argumentes mit Funktionswerten $\psi_1, \psi_2 \ldots, \psi_m \ldots$, so entspricht vor dem Grenzübergang dem Operator F_{op} eine hermitesche Matrix F_{mn}. Durch eine unitäre Transformation, welche F_{mn} auf Diagonalform bringt, möge ψ in eine Funktion a_{kj} transformiert werden ($\psi_m = \sum_{kj} a_{kj} S_m^{kj}$). Die Formeln (64) und (67) sind als Grenzübergänge aus

$$1 = \int \psi^* \psi = \sum_m \psi_m^* \psi_m = \sum_{kj} a_{kj}^* a_{kj} = \sum_k \left(\sum_j |a_{kj}|^2\right)$$

zu betrachten [vgl. (41)].

Von mehreren Autoren (Weyl, Dirac) wird der eben besprochene Wahrscheinlichkeitsansatz, oder jedenfalls eine mit ihm nahe verwandte Behauptung, in engem Anschluß an das allgemeine Superpositionsprinzip (vgl. § 19) mehr oder weniger als Postulat an die Spitze der Quantentheorie gestellt. Es hat sich bei der unrelativistischen Beschreibung von Mehrteilchensystemen vollkommen bewährt und wir werden nachweisen, wie es sich im Sinne des Korrespondenzprinzips an die klassische Beschreibung solcher Systeme anschließt und die schon früher behandelten Verteilungsgesetze für die Koordinaten und für die Impulse als Sonderfälle enthält.

Das gegebene Wahrscheinlichkeitsgesetz erlaubt uns, den *Mittelwert der n-ten Potenz* (n ganze Zahl) unserer mechanischen Größe F über eine physikalische Situation zu berechnen. Indem wir bemerken, daß aus (17) folgt:

$$F_k^n S_{kj} = F_{\mathrm{op}}^n S_{kj},$$

---

[1]) Wenn F mit dem Energieoperator des Systems identisch ist, entspricht diese Aussage eben der in § 32 behandelten Verteilungsfunktion der Energie über ihre möglichen Werte (vgl. § 35). Wo wir dort [vgl. (3. 99, 103, 105)] schrieben: $\psi = \sum_{kj} c_k c_{kj} e^{-\frac{2\pi i E_k t}{h}} \varphi_{kj}$, würden wir hier schreiben: $\psi = \sum_{kj} a_{kj}(t) \varphi_{kj}$. Also gilt:

$$a_{kj} = c_k c_{kj} e^{-\frac{2\pi i E_k t}{h}}, \quad \sum_j |a_{kj}|^2 = |c_k|^2 \cdot \sum_j |c_{kj}|^2 = |c_k|^2.$$

finden wir, unter Benutzung der zu (63) komplex konjugierten Gleichung, für diesen Mittelwert:

$$\overline{F^n} = \sum_k \left(\sum_j |a_{kj}|^2\right) F_k^n = \sum_{kj} a_{kj} \int \psi^* F_k^n S_{kj} d\tau = \int \psi^* F_{\mathrm{op}}^n \left(\sum_{kj} a_{kj} S_{kj}\right) d\tau,$$

$$\overline{F^n} = \int \psi^* F_{\mathrm{op}}^n \psi \, d\tau. \tag{68}$$

Man sieht leicht ein, daß im Falle kontinuierlicher Eigenwerte, und überhaupt bei einem Eigenwertspektrum beliebig verwickelter Art, die einfache Formel (68) noch immer zu Recht besteht.

Dieser Ausdruck deckt sich nun genau mit dem, was wir nach der Bezeichnungsweise in § 30 den Mittelwert der n-ten Potenz des Operators F_{op} nennen würden. Dort war allerdings noch nicht die Rede von einer Verteilungsfunktion für F; jetzt sehen wir, wie sich die Definition (3. 86) eines Mittelwertes im Falle eines hermiteschen Operators widerspruchsfrei mit der Existenz einer Verteilungsfunktion vereinbaren läßt. Man hätte diese Funktion sogar an der Hand von (68) definieren können, denn nach einem bekannten Satze der Wahrscheinlichkeitsrechnung ist die Verteilungsfunktion irgendeiner Größe durch die Mittelwerte aller ganzzahligen Potenzen dieser Größe definiert[1]). Der Mittelwert $\overline{F}$, also das Integral $\int \varphi^* F_{\mathrm{op}} \varphi \, d\tau$, wird gewöhnlich als der *Erwartungswert* der in Rede stehenden mechanischen Größe bezeichnet.

Es möge zu einem gegebenen Zeitpunkt die Situation annähernd durch

$$\psi \cong C(q_1, q_2 \ldots) e^{2\pi i \Sigma \sigma_i q_i}$$

dargestellt werden können, wo C eine „glatte" und im Vergleich mit der Exponentialfunktion langsam veränderliche Funktion der q ist, die nur in der Nähe von $q_i = q_i^0$ praktisch von 0 verschieden ist. Die Situation entspricht angenähert dem klassischen Fall, wo die q_i die Werte q_i^0, und die p_i gleichzeitig die Werte $h\sigma_i = p_i^0$ besitzen (vgl. § 27). Man erkennt leicht, daß annähernd gilt:

$$F_{\mathrm{op}}(p_{i\,\mathrm{op}}, q_i) \psi_0 \cong F(p_i^0, q_i) \psi_0,$$

denn in erster Näherung bewirkt die Differentiationsvorschrift

$$p_{i\,\mathrm{op}} = \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial q_i}$$

einfach Multiplikation mit $h\sigma_i$. Aus (68) folgt somit:

$$\overline{F^n} \cong \int \psi^* F^n(p_i^0, q_i) \psi_0 \, d\tau \cong F^n(p_i^0, q_i^0) \int \psi^* \psi \, d\tau = F^n(p_i^0, q_i^0).$$

Die mechanische Größe F besitzt also mit der in Rede stehenden Annäherung den wohldefinierten Wert $F(p_i^0, q_i^0)$, im Einklang mit der klassischen Definition dieser Größe.

Es sei jetzt F speziell eine Funktion $F(q_1, q_2 \ldots)$ der Koordinaten allein. Ihre Verteilungsfunktion in bezug auf eine willkürliche normierte Lösung der

[1]) Weil F_{op} ein hermitescher Operator ist, ist das Integral (68) reell; seine Konvergenz setzen wir hier voraus, obgleich sie in Wirklichkeit oft nicht zutrifft.

SCHRÖDINGER-Gleichung würde nach (68) also den Bedingungen

$$\overline{F^n} = \int F^n(q_i)\,|\psi|^2 d\tau \tag{69}$$

genügen. Das steht aber in vollkommener Übereinstimmung mit der allgemeinen Deutung der Wellenfunktion (§ 28), nach der $|\psi|^2 d\tau$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß die Werte der q_i innerhalb des Volumelementes $d\tau$ im q_1, q_2... Raume liegen.

Sodann sei F eine polynomische Funktion $F(p_1, p_2 \ldots)$ der Impulskomponenten allein. Unter Benutzung der FOURIER-Analyse von ψ:

$$\psi = \int A(\sigma_1, \sigma_2 \ldots, t)\, e^{2\pi i \Sigma \sigma_i q_i}\, d\sigma_1 d\sigma_2 \ldots, \quad A = \int \psi\, e^{-2\pi i \Sigma \sigma_i q_i}\, d\tau \tag{70}$$

ergibt (68):

$$\overline{F^n} = \int d\tau \int d\sigma_1 \ldots\ \psi^* F^n_{\mathrm{op}} A e^{2\pi i \Sigma \sigma_i q_i} = \int d\sigma_1 \ldots F^n(h\sigma_1, \ldots)\, A \int \psi^* e^{2\pi i \Sigma \sigma_i q_i} d\tau$$
$$= \int F^n(h\sigma_1 \ldots)\, |A|^2 d\sigma_1 \ldots \tag{71}$$

Die Verteilungsfunktion für F entspricht also der Festsetzung: die Wahrscheinlichkeit, daß die Werte der Impulskomponenten $p_i = h\sigma_i$ zwischen $h\sigma_i$ und $h(\sigma_i + d\sigma_i)$ liegen ($i = 1, 2 \ldots$), ist gegeben durch $|A|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \ldots$. Das ist aber genau das Verteilungsgesetz, dem wir schon bei der Behandlung von Ein- und Mehrteilchensystemen (§§ 15, 28) begegnet sind.

Es bietet sich (68) also in natürlicher Weise als allgemeine Bedingung dar, der die Verteilungsfunktion einer mechanischen Größe zu genügen hat. Die allgemeine Vorschrift zur Konstruktion dieser Funktion mit Hilfe der Eigenwerte und -funktionen des zugehörigen Operators wurde im vorhergehenden besprochen. Typisch für diese Vorschrift war, daß die Verteilungsfunktion sich stets mittels des Quadrates des Absolutwertes einer komplexen Funktion stetigen oder unstetigen (oder gemischten) Argumentes darstellen läßt. Nach dem Vorgange PAULIS[1]) nennt man diese Funktion die *Wahrscheinlichkeitsamplitude der vorgelegten physikalischen Situation in bezug auf die in Rede stehende mechanische Größe*; die Wahrscheinlichkeit wird aus ihr berechnet in einer Weise, die der Berechnung der Energie einer harmonischen Schwingung aus ihrer Amplitude formal ähnlich ist.

Ein besonderer Fall kommt vor, wenn zu einer gegebenen Zeit t_0 die physikalische Situation derart beschaffen ist, daß die Wellenfunktion gerade mit einer Eigenfunktion von F_{op} zusammenfällt, d. h. wenn:

$$F_{\mathrm{op}}\,\psi(t_0) = F_e\,\psi(t_0).$$

In diesem Fall ist der Wert der mechanischen Größe in der vorgelegten Situation offenbar wohldefiniert, und zwar gleich F_e. Streng kann dieser Fall nur auftreten, wenn F_e ein eigentlicher Eigenwert ist, zu dem normierbare Eigenfunktionen gehören. Gehört F_e einem kontinuierlichen Teil des Eigenwertspektrums an, so gibt es immerhin physikalische Situationen, für die die Wahrscheinlichkeits-

[1]) Vgl. P. JORDAN, Z. Physik **40**, 811. 1927.

amplitude nur innerhalb eines beliebig kleinen Intervalls von F_e praktisch von 0 verschieden ist [$\psi(t_0)$ sei z. B. ein Eigendifferential; vgl. S. 129]. Die Sachlage ist offenbar der bei den uneigentlichen stationären Zuständen vollkommen analog.

Bisher war immer nur von *einer* mechanischen Größe die Rede. Wir haben aber in § 38 gesehen, daß einer Anzahl von Größen ein und dasselbe System von Eigenfunktionen zugeordnet werden kann, wenn nur die zugehörigen Operatoren untereinander vertauschbar sind. Dieser Umstand kann oft dazu benutzt werden, die Komplikation, welche die vielfach auftretende Entartung der Eigenwerte mit sich bringt (Unbestimmtheit in der Wahl der Eigenfunktionen), teilweise oder ganz zu beheben. In der Tat, man wird oft eine Anzahl vertauschbarer Größen $(F^{(1)}, F^{(2)} \ldots)$ so wählen können, daß das System der zugehörigen Eigenfunktionen (bis auf willkürliche Phasenfaktoren) eindeutig durch Angabe der Eigenwerte festgelegt ist. Der Eigenwert $F^{(1)}_{k_1}$ möge z. B. an und für sich entartet sein, ebenso $F^{(2)}_{k_2}$, $F^{(3)}_{k_3}$ usw; da kann es vorkommen, daß trotzdem niemals mehr als *eine* Eigenfunktion $S_{k_1 k_2 k_3 \ldots}$ existiert, welche zu gleicher Zeit Eigenfunktion von $F^{(1)}_{\mathrm{op}}$, $F^{(2)}_{\mathrm{op}}$ usw. ist:

$$F^{(r)}_{\mathrm{op}} S_{k_1 k_2 \ldots} = F^{(r)}_{k_r} S_{k_1 k_2 \ldots}, \qquad r = 1, 2 \ldots . \tag{72}$$

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude wird da auftreten als ein System von (zeitabhängigen) Koeffizienten $a_{k_1, k_2 \ldots}(t)$, deren Indizes sich auf die Eigenwerte von $F^{(1)}_{\mathrm{op}}$, $F^{(2)}_{\mathrm{op}} \ldots$ beziehen, und es gelten die zu (62) bis (64) analogen Formeln:

$$\begin{aligned} \psi(q_i, t) &= \sum_{k_1 k_2 \ldots} a_{k_1 k_2 \ldots}(t)\, S_{k_1 k_2 \ldots}(q_i) \\ a_{k_1 k_2 \ldots}(t) &= \int S^*_{k_1 k_2 \ldots}\, \psi\, d\tau \\ 1 &= \int |\psi|^2 d\tau = \sum_{k_1 k_2 \ldots} |a_{k_1 k_2 \ldots}|^2 . \end{aligned} \tag{73}$$

Man soll nur darauf achten, daß nicht mehr Größen eingeführt werden als notwendig ist; sind etwa durch Angabe von k_1, k_2, k_3 die Eigenfunktionen vollständig festgelegt, so erübrigt sich die Einführung einer vierten Größe $F^{(4)}$ und der zugehörigen Index k_4.

Fassen wir noch den Fall ins Auge, wo die Größen je nur ein kontinuierliches Spektrum besitzen, und wo durch Angabe ihrer sämtlichen Eigenwerte eine Eigenfunktion vollständig festgelegt ist. Als Analogie zu den Formeln (65) bis (67) erhalten wir da folgende Formeln, aus denen die wegen der Entartung dort eingeführten Parameter $r_1, r_2 \ldots$ verschwunden sind ($F^{(1)}, F^{(2)} \ldots$ sind die Eigenwerte):

$$\begin{aligned} \psi(q_i, t) &= \int a(F^{(1)}, F^{(2)} \ldots, t)\, S(F^{(1)}, F^{(2)} \ldots; q_i)\, \varrho\,(F^{(1)}, F^{(2)} \ldots)\, dF^{(1)} dF^{(2)} \ldots \\ a &= \int S^* \psi\, d\tau \\ 1 &= \int |\psi|^2 d\tau = \int |a|^2 \varrho\, dF^{(1)} dF^{(2)} \ldots . \end{aligned} \tag{74}$$

Im Falle, wo teilweise diskrete, teilweise kontinuierliche Spektren auftreten, kann man (74) formal beibehalten, wenn man nur bedenkt, daß die Variablen

$F^{(1)}, F^{(2)} \ldots$ teilweise stetig, teilweise nur unstetig variieren können und daß das Symbol $\int$ teilweise Integration im gewöhnlichen Sinne mit einer stetigen Dichtefunktion ϱ, teilweise Summation über die diskreten Eigenwerte bedeutet.

Das Quadrat des Absolutwertes einer Wahrscheinlichkeitsamplitude, die von den Eigenwerten mehrerer vertauschbarer F_{op} abhängt, gibt Aufschluß über die Wahrscheinlichkeitsverteilung jeder dieser Größen. Ist im besonderen die Wellenfunktion zu einer Zeit t_0 Eigenfunktion, sowohl für $F^{(1)}$ wie für $F^{(2)}$:

$$F^{(1)}_{\mathrm{op}}\psi(t_0) = F^{(1)}_e\,\psi(t_0), \qquad F^{(2)}_{\mathrm{op}}\psi(t_0) = F^{(2)}_e\psi(t_0),$$

so ist zu dieser Zeit sowohl der Wert von $F^{(1)}$ wie von $F^{(2)}$ wohldefiniert. Wären $F^{(1)}$ und $F^{(2)}$ zwei nicht-vertauschbare Größen, so kann man im allgemeinen bei gegebenem Eigenwert $F^{(1)}_e$ keine Eigenfunktion finden, die diese beiden Gleichungen erfüllt, und die zugleich einem Eigenwert $F^{(2)}_e$ von $F^{(2)}_{\mathrm{op}}$ entspräche. Das heißt: *nur vertauschbare mechanische Größen können allgemein zu gleicher Zeit wohldefinierte Werte besitzen.* Daß nicht-vertauschbare Größen zu gleicher Zeit wohldefiniert sind, kann sozusagen nur als Zufall auftreten[1]).

§ 40. Transformation von Funktionen.

Bei der Beschreibung der physikalischen Situation eines Systems kann man die SCHRÖDINGER-Funktion ψ ersetzen durch ihre Wahrscheinlichkeitsamplitude a in bezug auf irgendeine mechanische Größe, oder auf ein System von Größen, deren zugehörige Operatoren vertauschbar sind; denn es läßt sich sowohl a aus ψ wie ψ aus a ableiten. Man sagt: die Formeln (73), (74) bewirken eine *Transformation der Wellenfunktion* auf eine mit ihr gleichwertige *Darstellung der physikalischen Situation.* Dem kausal bestimmten Verlauf der Erscheinungen in der klassischen Physik entspricht in der Quantenmechanik das Gesetz, welches die zeitliche Änderung der Wellenfunktion vorschreibt, die SCHRÖDINGER-Gleichung (3. 45). Ihm entspricht ein gleichwertiges Gesetz, das die zeitliche Veränderung von a beherrscht.

Die Aufstellung dieses Gesetzes bezeichnet man als die *Transformation der* SCHRÖDINGER-*Gleichung*; sie erfolgt leicht mittels (74). Der Kürze halber wollen wir dabei die Koordinaten $q_1, q_2 \ldots$ und die Eigenwerte $F^{(1)}, F^{(2)} \ldots$ durch einen einzigen Buchstaben q bzw. F andeuten. Wir finden:

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}a(F,t) = -\frac{h}{2\pi i}\int S^*(F,q)\frac{\partial\psi}{\partial t}\,dq = \int S^*(F,q)\,H_{\mathrm{op}}\,\psi\,dq$$
$$= \int S^*(F,q)\,H_{\mathrm{op}}\left\{\int a(F',t)\,S(F',q)\varrho(F')\,dF'\right\}dq.$$

[1]) Da aus obigen Gleichungen folgt:

$$F^{(1)}_{\mathrm{op}}F^{(2)}_{\mathrm{op}}\psi = F^{(2)}_{\mathrm{op}}F^{(1)}_{\mathrm{op}}\psi = F^{(1)}_e F^{(2)}_e\psi,$$

ist eine notwendige Bedingung für das Eintreffen dieses Falles die, daß der hermitesche Operator $iF^{(1)}_{\mathrm{op}}F^{(2)}_{\mathrm{op}} - iF^{(2)}_{\mathrm{op}}F^{(1)}_{\mathrm{op}}$ den Eigenwert Null besitzt. Ein Beispiel liefert ein Atom in einem stationären Zustand, bei dem das Impulsmoment in jeder Richtung gleich Null ist (vgl. § 45).

Das letzte Glied dieser Gleichung ist eine Funktion von F und t, die aus $a(F, t)$ gewonnen wird, mittels einer Rechenvorschrift, von der man unmittelbar erkennt, daß sie einem linearen Operatorverband entspricht. Wir schreiben das so:

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}a(F,t) = H'_{\mathrm{op}}\, a(F,t) \tag{75}$$

und bezeichenen H'_{op} als den *transformierten Energieoperator* des Systems, dargestellt in bezug auf die mechanischen Größen F (oder: dargestellt in bezug auf die Eigenwerte dieser Größen).

Wir wollen im folgenden die Frage nach der Transformation von Funktionen und Operatoren, ohne besondere Rücksicht auf die Wellenfunktion und auf die Energie, allgemein diskutieren. Eine beliebige normierbare Funktion f der Koordinaten kann nach Eigenfunktionen entwickelt werden [vgl. (73), (74)]. Das Koeffizientensystem oder die Koeffizientenfunktion b, die bei dieser Entwicklung auftreten, bilden eine neue Funktion, welche durch Transformation aus f gewonnen ist. Analog zu (74) [oder (24) bis (26)] schreiben wir:

$$f(q) = \int b(F)\, S(F,q)\, \varrho(F)\, dF, \tag{76a}$$

$$b = \int S^* f\, dq, \tag{76b}$$

$$\int f^* f\, dq = \int b^* b\, \varrho\, dF. \tag{76c}$$

Wir bezeichnen $S(F, q)$ als die *Transformationsfunktion*; man kann sie als den Grenzfall einer unitären Matrix auffassen (vgl. S. 138). Die Formeln sind allgemein, wenn man verabredet, daß das Symbol $\int$ gegebenenfalls eine Summation über unstetig variierende F-Werte bedeutet. Eine lineare Kombination $\sum_\lambda c_\lambda f_\lambda$ von Funktionen $f_1, f_2 \ldots$ mit konstanten Koeffizienten $c_1, c_2 \ldots$ wird in die entsprechende lineare Kombination der b hinübertransformiert:

$$\sum_\lambda c_\lambda f_\lambda \rightarrow \sum_\lambda c_\lambda b_\lambda. \tag{77}$$

Anstatt (76c) kann man unter Einführung zweier Funktionen f_1 und f_2 allgemeiner schreiben

$$\int f_2^* f_1\, dq = \int b_2^* b_1\, \varrho\, dF. \tag{78}$$

Diese Gleichung bringt die Invarianz des sog. „inneren Produktes" zweier Funktionen zum Ausdruck. Sie ist charakteristisch für den unitären Charakter (im verallgemeinerten Sinne) der Transformation (vgl. S. 138).

Es entspricht dem Wesen dieser Transformationen, daß man auch sofort von einer transformierten Form von f auf eine andere übergehen kann. Neben (76) sei eine zweite Transformation von f, die sich auf gewisse Größen G bezieht, gegeben durch:

$$f(q) = \int c(G)\, T(G,q)\, \sigma(G)\, dG, \tag{79a}$$

$$c = \int T^* f\, dq, \tag{79b}$$

$$\int f_1^* f_2\, dq = \int c_1^* c_2 \sigma\, dG. \tag{79c}$$

Formal rechnend, findet man leicht:

$$c(G) = \int b(F)\, U(F,G)\, \varrho(F)\, dF. \tag{80a}$$

$$b(F) = \int U^*(F,G)\, c(G)\, \sigma(G)\, dG. \tag{80b}$$

$$\int c_1^*\, c_2\, \sigma\, dG = \int b_1^*\, b_2\, \varrho\, dF. \tag{80c}$$

Die erste dieser Gleichungen ist erhalten durch Einsetzen von (76a) in (79b) und die Transformationsfunktion $U(F, G)$ ist gegeben durch

$$U(F,G) = \int T^*(G, q)\, S(F, q)\, dq. \tag{81}$$

Die vollkommene Reziprozität zwischen $b(F)$ und $c(G)$ wird noch klarer, wenn man (80b) so schreibt:

$$b(F) = \int c(G)\, V(G, F)\, \sigma(G)\, dG \tag{82}$$

und bemerkt, daß U aus V entsteht, und ebenso V aus U, durch Vertauschung der Argumente und komplexe Konjugation. Auch verhalten sich b und c ihrerseits nicht anders wie $f(q)$ seinerseits; nur haben wir uns von Anfang an so eingerichtet, daß bei der Integration über die q (kartesische Koordinaten) keine Dichtefunktion auftritt. Man kann aber — obgleich es nicht immer vorteilhaft ist — die Dichtefunktionen, in denjenigen Fällen, wo von echter Integration über stetige F - und G-Werte die Rede ist, durch Änderung der Normierung stets zum Verschwinden bringen. Man braucht dazu nur b, c, S, T, U bzw. durch b', c', S', T', U' zu ersetzen, mittels der Formeln

$$b' = b\sqrt{\varrho}, \qquad c' = c\sqrt{\sigma}, \qquad S' = S\sqrt{\varrho}, \qquad T' = T\sqrt{\sigma}, \qquad U' = U\sqrt{\varrho\sigma}.$$

Sind sowohl die F wie die G unstetig variierende Argumente, deren Werte wir durch Indizes k bzw. l bezeichnen, so wird aus $U(F, G)$ eine (unendliche) Matrix mit Elementen U_l^k, und (80) lautet jetzt:

$$\begin{aligned} c_l &= \sum_k U_l^k b_k, \quad & c_l^* &= \sum_k b_k^* U_l^{*k}, \quad & \sum_l U_l^{*k} U_l^{k'} &= \delta_{kk'}, \quad & \sum_k U_l^k U_{l'}^{*k} &= \delta_{ll'}, \\ b_k &= \sum_l U_l^{*k} c_l, \quad & b_k^* &= \sum_l c_l^* U_l^k, \quad & \sum_l c_l^* c_l &= \sum_k b_k^* b_k. \end{aligned} \tag{83}$$

Diese Formeln entsprechen vollkommen den Gl. (38) bis (42). Die Reihenfolge der Faktoren ist derart gewählt, daß — unter der Verabredung: bei U_l^k werden die Indizes von unten nach oben gelesen (U_{lk}) und bei U_l^{*k} von oben nach unten (U_{kl}^*) — die Indizes, über die summiert wird, stets gleich nacheinander vorkommen. In der Symbolik der Matrixrechnung und unter Benützung des Symbols $\int$ für das innere Produkt, kann man für (83) einfach schreiben:

$$\begin{aligned} c &= Ub, \quad & c^* &= b^* U^*, \quad & U^* U &= 1, \quad & U U^* &= 1, \\ b &= U^* c, \quad & b^* &= c^* U, \quad & \int c^* c &= \int b^* b. \end{aligned} \tag{84}$$

Diese Symbolik kann man auch allgemein zur kurzen Darstellung von (80) benutzen, wenn man unter U eine unitäre Matrix im verallgemeinerten Sinn versteht. Bei der Zusammensetzung zweier Transformationen kann man da schreiben [vgl. (81)]:

$$\begin{aligned} U &= T^* S, \quad & U^* &= S^* T, \\ S &= TU, \quad & S^* &= U^* T^*. \end{aligned} \tag{85}$$

T bewirkt die Transformation von der q- zu der G-Darstellung, U die von der G- zur F-Darstellung. Ihr Produkt S bewirkt den Übergang von der q- zur F-Darstellung.

DIRACsche *Bezeichnung.* DIRAC[1]) hat eine Bezeichnungsweise eingeführt, die der Äquivalenz zwischen den verschiedenen Beschreibungsformen einer Funktion völlig gerecht wird. Er ersetzt, was wir $f(q)$, $b(F)$, $c(G)$ genannt haben, bzw. durch die Zeichen $(q'|)$, $(F'|)$, $(G'|)$ und ihre komplex konjugierte durch $(|q')$, $(|F')$, $(|G')$, womit angedeutet wird, daß ein und dasselbe Gebilde einmal in der q-„Sprache", ein zweites Mal in der F-„Sprache", ein drittes Mal in der G-„Sprache" dargestellt wird. Die Akzente deuten darauf hin, daß es sich um Eigenwerte handelt; die nicht-akzentuierten Buchstaben benutzt er nur zur allgemeinen Symbolisierung der mechanischen Größen. Für die Transformationsfunktionen S, bzw. S^* schreibt er $(q'|F')$ bzw. $(F'|q')$, für T und T^* kommt $(q'|G')$ und $(G'|q')$, für U und U^* kommt $(G'|F')$ und $(F'|G')$. Die Formeln (80) nehmen z. B. die Form an:

$$\begin{aligned} (G'|) &= \int (G'|F')dF'(F'|), \qquad (|G') = \int (|F')dF'(F'|G'), \\ (F'|) &= \int (F'|G')dG'(G'|), \qquad (|F') = \int (|G')dG'(G'|F'), \\ &\int (|G')dG'(G'|) = \int (|F')dF'(F'|). \end{aligned} \tag{86}$$

Der unitäre Charakter der Transformationsfunktion $(G'|F')$ wird ausgedrückt durch:

$$\int (G'|F')dF'(F'|G'') = \delta_{G'G''}, \qquad \int (F'|G')dG'(G'|F'') = \delta_{F'F''} \tag{87}$$

wenn unter $\delta_{G'G''}$ bzw. $\delta_{F'F''}$ die Operatorfunktion des Einheitsoperators in der G- bzw. in der F-Darstellung (bei unstetigen Argumenten die Einheitsmatrix) verstanden wird. Bei der Zusammensetzung zweier Transformationen gilt [vgl. (81)]:

$$(G'|F') = \int (G'|q')dq'(q'|F'). \tag{88}$$

§ 41. Transformation von Operatoren. Matrixdarstellung einer mechanischen Größe.

Ein linearer Operator Ω möge eine willkürliche Funktion f_1 der Koordinaten in eine andere Funktion f_2 verwandeln:

$$f_2 = \Omega f_1. \tag{89}$$

Mittels eines vollständigen Orthogonalsystems $S(F, q)$ transformieren wir f_1 bzw. f_2 in b_1 bzw. b_2 [vgl. (76)]. Mittels (76), (77) bestätigt man leicht, daß ein linearer Operatorverband zwischen b_1 und b_2 besteht:

$$b_2 = \Omega' b_1. \tag{90}$$

Wir sagen: aus dem Operator Ω entsteht durch *Transformation* der neue Operator Ω', welcher auf Funktionen der (stetigen, unstetigen oder gemischten) Argumente $F^{(1)}, F^{(2)} \ldots$ wirkt. (*Darstellung des Operators in bezug auf die F*, oder in der „F-Sprache").

Ohne auf die Form von Ω' einzugehen, sieht man sofort die Richtigkeit folgender Behauptungen ein. Der Einheitsoperator transformiert sich in den Einheitsoperator. Die Summe, bzw. das Produkt zweier Operatoren gehen in die Summe, bzw. das Produkt der transformierten Operatoren über. Beim Produkt bleibt die Reihenfolge der Faktoren unverändert. Überhaupt geht jeder aus Operatoren polynomisch aufgebaute Operator in das in derselben Weise aufgebaute Polynom

[1]) Vgl. P. A. M. DIRAC, The principles of quantum mechanics. Oxford, 1930.

der transformierten Operatoren über. Insbesondere ist die Vertauschbarkeit und sind die Vertauschungsregeln (3. 77) invariant gegenüber der Transformation. Das Adjungiertsein oder das Komplexkonjugiertsein zweier Operatoren bleibt bei der Transformation nicht erhalten; dagegen wird der adjungierte *und* komplex konjugierte eines Operators bei der Transformation in den adjungierten und komplex konjugierten des transformierten Operators übergeführt. Daraus folgt, daß *der transformierte eines hermiteschen Operators* ($\Omega^{*\dagger} = \Omega$) *wiederum hermitescher Art ist.*

Beweis: Sind f_1 und f_3 zwei willkürliche Funktionen, so folgt:

$$\begin{aligned} &\int f_3^* \Omega f_1 d\tau = \int b_3^* \Omega' b_1 \varrho dF = \int b_1 (\Omega')^\dagger b_3^* \varrho dF = \{\int b_1^* (\Omega')^{*\dagger} b_3 \varrho dF\}^*, \\ &\int f_3^* \Omega f_1 d\tau = \{\int f_1^* \Omega^{*\dagger} f_3 d\tau\}^* = \{\int b_1^* (\Omega^{*\dagger})' b_3 \varrho dF\}^*, \\ &\qquad\qquad (\Omega^{*\dagger})' = (\Omega')^{*\dagger}. \end{aligned} \tag{91}$$

Einen expliziten formalen Ausdruck für den transformierten Operator findet man leicht mit Hilfe von (76) und (89):

$$\begin{aligned} b_2(F) &= \int S^*(F,q)\, f_2(q)\, dq = \int S^*(F,q)\, \Omega\, f_1(q)\, dq \\ &= \int S^*(F,q) \Omega \left\{\int b_1(F') S(F',q) \varrho(F') dF'\right\} dq \\ &= \int \left\{\int S^*(F,q) \Omega S(F',q) dq\right\} b_1(F') \varrho(F') dF' \end{aligned}$$

oder

$$b_2(F) = \int \Omega(F,F') b_1(F')\, \varrho(F')\, dF', \tag{92}$$

$$\Omega(F,F') = \int S^*(F,q)\, \Omega S(F',q)\, dq. \tag{93}$$

Die in (92) auftretende Funktion $\Omega\,(F, F')$ ist die Operatorfunktion, oder kontinuierliche Matrix, welche dem transformierten Operator in (90) zugeordnet ist; ihre Form wird explizite durch (93) gegeben. Sie zeigt, daß sie aufgefaßt werden darf [vgl. (76b)] als Koeffizientenfunktion bei der Entwicklung von $\Omega S\,(F, q)$ nach Eigenfunktionen:

$$\Omega S(F',q) = \int \Omega(F,F')\, S(F,q)\, \varrho(F)\, dF. \tag{94}$$

Ist das Eigenwertspektrum der F diskret, d. h. können die $S\,(F, q)$ in der Form $S_k\,(q)$ geschrieben werden, so bedeutet $\int \ldots \varrho\, dF$ eine Summation über die Indizes k; aus $\Omega\,(F, F')$ wird eine gewöhnliche Matrix, und man kann schreiben:

$$\begin{aligned} &f(q) = \sum_k b_k S_k(q), \qquad f^{(2)} = \Omega f^{(1)}, \qquad \Omega_{kk'} = \int S_k^*(q) \Omega S_{k'}(q) dq, \\ &b_k = \int S^* f\, dq, \qquad b_k^{(2)} = \sum_{k'} \Omega_{kk'}\, b_{k'}^{(1)}, \qquad \Omega S_{k'}(q) = \sum_k \Omega_{kk'}\, S_k(q), \\ &\qquad \int f^* f\, dq = \sum_k b_k^*\, b_k. \end{aligned} \tag{95}$$

Man nennt $\Omega_{kk'}$, die Matrix (oder die Matrixdarstellung) des in Rede stehenden Operators in bezug auf das vorgelegte System von Eigenfunktionen (oder in bezug auf die mechanische Größe oder Größen, zu denen diese Eigenfunktionen gehören).

Man überlegt sich leicht, was für Formeln sich aus (92) und (93) ergeben, wenn die Argumente F teilweise stetig, teilweise unstetig variieren. Im Falle stetig variierender F muß man immer darauf vorbereitet sein, daß $\Omega\,(F, F')$ vielleicht keine eigentliche Funktion im strengen mathematischen Sinne ist (vgl. § 29).

Genau so wie bei den Funktionen, kann man auch bei den Operatoren sofort von einer transformierten Form Ω' auf eine andere Ω'' übergehen. Betrachten wir z. B. die Formeln (80), welche die Transformation einer Funktion von der G-Darstellung in die F-Darstellung bewirken. Die entsprechenden Darstellungen eines Operators Ω mögen die Operatorfunktionen $\Omega(G, G')$ und $\Omega(F, F')$ besitzen. Indem man dem Rechenschema folgt, das zur Ableitung von (92), (93) benutzt wurde, findet man ohne Schwierigkeit:

$$\begin{aligned} \Omega(F,F') &= \int\int U^*(F,G)\,\Omega(G,G')\,U(F',G')\,\sigma(G)\,\sigma(G')\,dG\,dG', \\ \Omega(G,G') &= \int\int U(F,G)\,\Omega(F,F')\,U^*(F',G')\,\varrho(F)\,\varrho(F')\,dF\,dF'. \end{aligned} \tag{96}$$

Dabei ist $U(F, G)$ wiederum die Transformationsfunktion (81), die von der G-Darstellung zur F-Darstellung führt. Sind die F und die G beide unstetig variierende Argumente (Indizes k und l), so handelt es sich in (96) um die Transformation zweier Matrizen ineinander:

$$\Omega_{k\,k'} = \sum_{ll'} U_l^{*k}\,\Omega_{ll'}\,U_{l'}^{k'}, \qquad \Omega_{ll'} = \sum_{kk'} U_l^k\,\Omega_{k\,k'}\,U_{l'}^{*k'}. \tag{97}$$

Denselben Formeln sind wir schon einmal bei der Transformation des Eigenwertproblems einer endlichen Matrix begegnet [vgl. (49)]. Daß es sich dort um eine hermitesche Matrix handelte, ist hier belanglos.

In (97) ist U_l^k eine unitäre Matrix mit unendlich viel Reihen und Kolonnen, und in der Symbolik der Matrixrechnung kann man einfach schreiben:

$$\Omega' = U^*\Omega''U, \qquad \Omega'' = U\Omega'U^*. \tag{98}$$

Versteht man unter U eine unitäre Matrix im verallgemeinerten Sinn, so kann man (98) auch als verkürzte Darstellung von (96) auffassen.

DIRAC bezeichnet die Operatorfunktionen folgendermaßen: $(q'|\Omega|q'')$, $(F'|\Omega|F'')$. Die gestrichenen Buchstaben sind die Eigenwerte der betreffenden mechanischen Größen. Mit der S. 148 erwähnten Bezeichnung erhalten (89), (90) die Form:

$$\begin{aligned} (q'|)_2 &= \int (q'|\Omega|q'')\,dq''(q''|)_1, \\ (F'|)_2 &= \int (F'|\Omega|F'')\,dF''(F''|)_1. \end{aligned} \tag{99}$$

Mit Hilfe des Symbols für die Transformationsfunktion schreibt sich sodann die Transformation eines Operators wie folgt:

$$(F'|\Omega|F'') = \int (F'|q')\,dq'(q'|\Omega|q'')\,dq''(q''|F''). \tag{100}$$

Es existiert offenbar ein enger Zusammenhang zwischen der DIRACschen Schreibweise und der Matrixsymbolik (84), (85), (98). Ein weiterer Vorteil dieser Schreibweise besteht darin, daß sie sofort auch auf eine weitere Klasse von Transformationen anwendbar ist als eben die der (verallgemeinerten) unitären Transformationen, nämlich auf die allgemeinsten linearen Transformationen. Sie entsprechen den auf S. 131 behandelten Transformationen mittels einer willkürlichen Matrix T (mit nicht verschwindender Determinante), und sie treten auf, wenn man eine Funktion der Koordinaten nach einem willkürlichen (also nicht normalisierten und orthogonalen) vollständigen Funktionensystem entwickelt. Man kann in diesem Fall die Gl. (84), (85), (98) beibehalten; nur entspricht das Zeichen * nicht mehr der komplexen Konjugation, sondern es wird U^* das Analogon der zu U inversen Matrix U^{-1}, während b^* und c^* nicht mehr die zu b und c komplex-konjugierten Funktionen sind, sondern die sogenannten komplementären Funktionen, die eben durch ihre Transformation aus der ursprünglichen Funktion f^* definiert sind. Dabei soll etwa die Verabredung gelten, daß für Funktionen der Koordinaten q die komplementäre Funktion f^* mit der komplex-konjugierten identisch

sei. Bei gewissen Anwendungen der Quantenmechanik empfiehlt sich die Einführung solcher allgemeinen Transformationen.

Eine Eigenfunktion $S(q)$ eines hermiteschen Operators F_{op} genügt der Gleichung (16). Wir transformieren beide Seiten dieser Gleichung mittels eines normierten Orthogonalsystems von Funktionen $T(G, q)$, das sich auf eine mechanische Größe G oder auf ein System solcher Größen bezieht. Die Funktion $S(q)$ möge dabei in $U(G)$, der Operator F_{op} in F'_{op} übergehen. Aus (16) wird sodann:

$$F'_{\mathrm{op}}\, U(G) = F_e\, U(G), \qquad U(G) = \int T^*(G, q)\, S(q)\, dq, \tag{101}$$

oder, explizite mittels einer Operatorfunktion geschrieben:

$$\int F(G, G')\, U(G')\, \sigma(G')\, dG' = F_e\, U(G), \quad F(G, G') = \int T^*(G, q)\, F_{\mathrm{op}}\, T(G', q)\, dq. \tag{102}$$

Das Eigenwert- und -funktionproblem (101) ist äquivalent mit dem ursprünglichen Problem (16). Es hat formal die Form einer FREDHOLMschen Integralgleichung[1]) mit einem hermiteschen Kern $F(G, G') = F^*(G', G)$. Man kann die Lösungen von (101) formal in derselben Weise diskutieren wie die von (16). Ist $F(G, G')$ eine echte Funktion der Argumente im mathematischen Sinne, so kann man sich überdies explizite auf die Theorie der Integralgleichungen berufen. Variieren die Eigenwerte der G_{op} alle unstetig und werden sie durch Indizes l voneinander unterschieden [Eigenfunktionen $T_l(q)$], dann hat man anstatt (102) zu schreiben:

$$\sum_l F_{ll'}\, U_{l'} = F_e\, U_l, \qquad F_{ll'} = \int T_l^*(q)\, F_{\mathrm{op}}\, T_{l'}(q)\, dq, \tag{103}$$

und das Problem ist genau analog zum algebraischen Problem (44). Nur handelt es sich jetzt um unendlich viele Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten und die Säkulargleichung besitzt einen unendlich hohen Grad.

Sämtliche Lösungen von (101) schreiben wir in der Form $U(F, G)$, womit angedeutet wird, daß die U noch von den jeweiligen Eigenwerten F abhängen. Auch wenn diese Eigenwerte entartet sind, kann man die U so einrichten, daß sie ein vollständiges normiertes Orthogonalsystem bilden. F steht in diesem Fall sowohl für einen Eigenwert von F_{op}, wie für gewisse Parameter $r_1, r_2 \ldots$. Eventuell kann man, anstatt *einen* Operator F_{op} zu betrachten, mehrere miteinander vertauschbare Operatoren $F^{(1)}_{\mathrm{op}}, F^{(2)}_{\mathrm{op}} \ldots$ in Betracht ziehen, und zwar so, daß durch Angabe ihrer Eigenwerte die Eigenfunktionen $U(F, G)$ bis auf Phasenfaktoren vollkommen bestimmt sind. Identifizieren wir jetzt die F_{op} und G_{op} mit den gleichnamigen Größen, die (76) und (79) zugrunde lagen, so wird die soeben gewonnene $U(F, G)$-Funktion offenbar identisch mit der in (80) auftretenden Transformationsfunktion, welche von der G- in die F-Darstellung transformiert, und die zweite der Gleichungen (101) geht tatsächlich über in (81).

Wenn die mechanische Größe F_{op} im besonderen mit den Größen $G^{(1)}, G^{(2)} \ldots$ vertauschbar ist, so nimmt der transformierte Operator eine sehr einfache Form an; er bedeutet Multiplikation mit einer Funktion der G-Eigenwerte. In der Tat, die Eigenfunktionen der $G^{(r)}$ werden in diesem Fall auch Eigenfunktionen von F_{op}

[1]) Vgl. etwa COURANT-HILBERT, Methoden der mathematischen Physik, Kap. III.

sein (vgl. § 38) und die Eigenwerte von F_{op} kann man mit $F(G^{(1)}, G^{(2)} \ldots)$ bezeichnen, denn zu jeder durch die Eigenwerte von $G^{(1)}_{op}, G^{(2)}_{op} \ldots$ gekennzeichneten Eigenfunktion $T(G^{(r)}, q)$ gehört ein Eigenwert von F:

$$F_{op}\, T(G^{(r)}, q) = F(G^{(r)})\, T(G^{(r)}, q). \tag{104}$$

Wir finden also mittels (79a):

$$f^{(2)}(q) = F_{op} f^{(1)}(q) = F_{op} \int c^{(1)}(G^{(r)})\, T(G^{(r)}, q)\, \sigma\, dG = \int F(G^{(r)})\, c^{(1)}(G^{(r)})\, T(G^{(r)}, q)\, \sigma\, dG.$$

Die transformierte Form von $f^{(2)}(q)$ ist daher ohne weiteres gegeben durch:

$$c^{(2)}(G^{(r)}) = F(G^{(r)})\, c^{(1)}(G^{(r)}), \tag{105}$$

womit die Behauptung bewiesen ist. Im Falle unstetig variierender $G^{(r)}$-Eigenwerte besagt (105), daß die Matrix einer mit allen $G^{(r)}_{op}$ vertauschbaren Größe in der G-Darstellung eine Diagonalmatrix wird; in der Diagonale stehen eben die entsprechenden Eigenwerte von F_{op}.

Aus dem Ausdruck (93) für die Operatorfunktion, welche einem transformierten Operator zugeordnet ist, hätten wir diese Verhältnisse auch sofort ablesen können. Es folgt nämlich [vgl. (27)]:

$$F(G^{(r)}, G^{(r)\prime}) = F(G^{(r)\prime}) \int T^*(G^{(r)}, q)\, T(G^{(r)\prime}, q)\, dq = F(G^{(r)\prime})\, \delta_{G^{(r)} G^{(r)\prime}},$$

wo unter $\delta_{G^{(r)} G^{(r)\prime}}$, wie in (87), die zum Einheitsoperator gehörige Operatorfunktion verstanden wird. Variieren die $G^{(r)}$ unstetig, so ist $\delta_{G^{(r)} G^{(r)\prime}}$ die Einheitsmatrix und $F(G^{(r)}, G^{(r)\prime})$ wird eine Diagonalmatrix. Variieren sie aber stetig, so sind $\delta_{G^{(r)} G^{(r)\prime}}$ und $F(G^{(r)}, G^{(r)\prime})$ uneigentliche mathematische Gebilde. Trotzdem pflegt man sich so auszudrücken: der Operator wird durch die in Rede stehende Transformation auf Diagonalform gebracht. Der eben erwähnte Umstand erinnert uns aber daran, daß wir bei der Anwendung des in diesem Abschnitt entwickelten Formalismus jeweils darauf vorbereitet sein müssen, solchen uneigentlichen Gebilden zu begegnen[1]). Dieser Formalismus ist, wie mehrmals betont, als eine Verallgemeinerung oder Analogie der rein algebraischen Theorie von den unitären Transformationen in einem „Raume" von endlicher Dimensionszahl aufzufassen. Auch folgende Überlegung möge zeigen, wie große Vorsicht bei der in Rede stehenden Verallgemeinerung geboten ist.

Die in der Quantenmechanik vorkommenden Größen sind immer aus den Grundoperatoren q und p, den Koordinaten und den entsprechenden Impulskomponenten der Elementarteilchen, aufgebaut. Diese Operatoren genügen den Vertauschungsrelationen (3. 77). Unterwirft man die q und p irgendeiner verallgemeinerten unitären Transformation, so behalten diese Relationen unverändert ihre Richtigkeit bei. Bilden die Eigenfunktionen, welche die Transformation bewirken, eine diskrete Folge, und können sie also mittels Indizes $k_1, k_2 \ldots$ (kurz

[1]) In seinem auf S. 130 zitierten Buch zeigt VON NEUMANN, wie sich die Transformation normierbarer Funktionen durchführen läßt, ohne sich auf uneigentliche Gebilde zu berufen.

geschrieben k) bezeichnet werden, so werden aus den q und p unendliche Matrizen $q_{k,k'}$ und $p_{k,k''}$. Seien insbesondere p und q (ohne Index) zwei zueinander konjugierte Variablen, so gilt:

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} 1, \tag{106}$$

wo 1 für die Einheitsmatrix steht. In der k-Darstellung wird aus dieser Relation

$$\sum_{k'} p_{kk'} q_{k'k''} - \sum_{k'} q_{kk'} p_{k'k''} = \frac{h}{2\pi i} \delta_{kk''}.$$

Handelte es sich einfach um endliche Matrizen (N Zeilen und Kolonnen), so wäre diese Gleichung widerspruchsvoll. Setzt man nämlich speziell $k'' = k$ und wird über alle möglichen k-Werte summiert, so ergibt sich:

$$\sum_{kk'} p_{kk'} q_{k'k} - \sum_{kk'} q_{kk'} p_{k'k} = \frac{h}{2\pi i} N. \tag{107}$$

Die zwei Terme im linken Gliede heben einander gerade auf, das rechte Glied ist aber nicht gleich 0. Daß trotzdem die Gl. (106) in der Quantenmechanik zu Recht besteht, liegt also daran, daß es sich stets um unendliche Matrizen handelt. Die Doppeltsummen in (107) konvergieren nicht, und Vertauschung der Summationsreihenfolge ist nicht gestattet. In einem endlich-dimensionalen Raum existieren aber keine Operatoren, welche die Eigenschaft (106) besitzen[1]).

§ 42. Die transformierte Schrödinger-Gleichung.

Kehren wir jetzt zurück zur Transformation der SCHRÖDINGER-Gleichung (vgl. S. 145). Es mögen die $S(F, q)$ ein normiertes Orthogonalsystem von Eigenfunktionen bilden (F stehe für die Eigenwerte eines hermiteschen Operators F_{op} und gewissen Entartungsparametern $r_1, r_2 \ldots$, oder auch für die Eigenwerte einer Anzahl von vertauschbaren hermiteschen Operatoren $F^{(1)}_{\mathrm{op}}, F^{(2)}_{\mathrm{op}} \ldots$), und man transformiere beide Seiten der SCHRÖDINGER-Gleichung (3. 45) mit Hilfe dieses Systems. Es entsteht so die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung (75):

$$H'_{\mathrm{op}}\, a(F, t) = -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial a(F', t)}{\partial t},$$

wo a die Wahrscheinlichkeitsamplitude der vorgelegten Situation in bezug auf die $S(F, q)$ ist, während H'_{op} die entsprechende Darstellung des Energieoperators bezeichnet.

Bilden die S eine stetige Schar von Eigenfunktionen (stetige F-Argumente), so gilt:

$$\begin{aligned} a(F,t) &= \int S^*(F,q)\, \psi(q,t)\, d\tau, \\ H'_{\mathrm{op}} a &= \int H(F,F')\, a(F',t)\, \varrho(F')\, dF', \\ H(F,F') &= \int S^*(F,q)\, H_{\mathrm{op}} S(F',q)\, d\tau. \end{aligned} \tag{108}$$

[1]) H. WEYL (Z. Physik **46**, 1. 1927) hat angegeben, wie man in einem endlich-dimensionalen Raum Operatoren q_i, p_i in natürlicher Weise so definieren kann, daß sie beim Grenzübergang nach unendlich vielen Dimensionen im Limes eben den Vertauschungsrelationen (3. 77) genügen.

Bilden sie dagegen eine diskrete Reihe von Funktionen $S_k(q)$, so haben wir:

$$\begin{aligned} a_k(t) &= \int S_k^*(q)\,\psi(q,t)\,d\tau, \\ H'_{\mathrm{op}}a &= \sum_{k'} H_{kk'}\,a_{k'}, \\ H_{kk'} &= \int S_k^*(q)\,H_{\mathrm{op}}\,S_{k'}(q)\,d\tau, \end{aligned} \tag{109}$$

wo $H_{kk'}$ die *Energiematrix* in der k-Darstellung ist.

Bringt die Transformation die Energie auf Diagonalform [Eigenwerte $E(F)$ oder E_k], so kann die transformierte Gleichung

$$E(F)\,a(F,t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\,a(F,t) \quad \text{oder} \quad E_k a_k(t) = -\frac{h}{2\pi i}\,\dot{a}_k \tag{110}$$

sofort gelöst werden:

$$\begin{aligned} a(F,t) &= c(F)\,e^{-\frac{2\pi i E(F)}{h}t}, \quad \int |c(F)|^2 \varrho(F)\,dF = 1 \\ \text{oder} \qquad & \\ a_k(t) &= c_k e^{-\frac{2\pi i E_k}{h}t}, \quad \sum_k |c_k|^2 = 1, \end{aligned} \tag{111}$$

wo die c zeitunabhängige Integrationskonstanten sind. Wir haben so die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung wieder gefunden, welche einer Superposition von stationären Zuständen entspricht (vgl. § 32). Es ist gleichgültig, ob man die Verteilungsfunktion der Energie mittels der $|a|^2$ oder der $|c|^2$ beschreibt, denn $|a|^2$ enthält die Zeit nicht mehr und ist gleich $|c|^2$.

Man kann dafür sorgen, daß a in (111) nicht nur Wahrscheinlichkeitsamplitude für die Energie selbst, sondern auch für irgendeine mit der Energie vertauschbare Größe ist, d. h. für irgendein Integral des vorgelegten quantenmechanischen Systems (vgl. S. 113). Für alle diese Integrale gilt also, daß ihre Wahrscheinlichkeitsverteilung zeitlich konstant ist; dieser Satz entspricht der klassischen Konstanz eines Integrals der Bewegungsgleichungen (vgl. das Beispiel des Impulssatzes in § 31 und des Energiesatzes in § 33).

Ist eine mechanische Größe nicht mit der Energie vertauschbar, so ändert sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung ihrer Eigenwerte im allgemeinen mit der Zeit nach einem Gesetz, daß der Änderung der Wahrscheinlichkeitsamplitude (75) folgt. Nur wenn das System sich eben in einem stationären Zustand befindet, ist die Verteilungsfunktion jeder mechanischen Größe F (welche die Zeit nicht explizite enthält) zeitlich stationär. Zum Beweise betrachte man etwa den Ausdruck (68) für den Mittelwert $\overline{F^n}$; dieser ist zeitlich konstant, da ψ die Zeit nur in der Form eines Phasenfaktors enthält. Dasselbe gilt also auch für die Wahrscheinlichkeitsverteilung von F.

Die Transformation der SCHRÖDINGER-Gleichung ist das quantenmechanische Gegenstück der kanonischen Transformation der Bewegungsgleichungen in der klassischen Mechanik; aus diesem Grunde bezeichnet man die verallgemeinerten unitären Transformationen (76) und (84) auch wohl als kanonische Trans-

formationen. In beiden Fällen handelt es sich um die Einführung neuer mechanischer Größen, Funktionen der ursprünglichen Koordinaten und Impulse, die einer neuen Beschreibung des zeitlichen Verhaltens des Systems zugrunde gelegt werden. Klassisch kann man das Transformationsverfahren so beschreiben[1]): Die Variablen $F^{(1)}$, $F^{(2)} \ldots F^{(s)}$ seien s ($s =$ Anzahl der Freiheitsgrade) unabhängige Funktionen der q und p. Wenn und nur wenn die $F^{(r)}$ in Involution miteinander sind, d. h. wenn alle POISSONschen Klammersymbole $\{F^{(r')} F^{(r)}\}$ identisch verschwinden:

$$\{F^{(r')} F^{(r)}\} = \sum_i \left\{ \frac{\partial F^{(r)}}{\partial p_i} \frac{\partial F^{(r')}}{\partial q_i} - \frac{\partial F^{(r')}}{\partial p_i} \frac{\partial F^{(r)}}{\partial q_i} \right\} = 0, \tag{112}$$

so können noch s weitere Funktionen $J^{(r)}$ ($r = 1, 2 \ldots s$) der p, q eingeführt werden, welche zu den $F^{(r)}$ kanonisch konjugiert sind, und es gelten die Bewegungsgleichungen:

$$\dot{F}^{(r)} = \frac{\partial H}{\partial J^{(r)}}, \qquad \dot{J}^{(r)} = -\frac{\partial H}{\partial F^{(r)}},$$

wo H die Energie des Systems ist, ausgedrückt in den F und J. Es gelten die Beziehungen:

$$\{J^{(r')} J^{(r)}\} = 0 \quad \text{und} \quad \{F^{(r')} J^{(r)}\} = \delta_{rr'}. \tag{113}$$

In der Quantenmechanik führt man auch eine Anzahl neuer mechanischer Größen $F^{(r)}_{\mathrm{op}}$ ein. Diese sollen miteinander vertauschbar sein:

$$[F^{(r)}_{\mathrm{op}} F^{(r')}_{\mathrm{op}}]_- = F^{(r)}_{\mathrm{op}} F^{(r')}_{\mathrm{op}} - F^{(r')}_{\mathrm{op}} F^{(r)}_{\mathrm{op}} = 0 \tag{114}$$

und die physikalische Situation wird durch eine Funktion a von den Eigenwerten der F beschrieben (die Wahrscheinlichkeitsamplitude), welche die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung befriedigt. Nach dem auf S. 111 Gesagten ist (114) eben die quantenmechanische Analogie von (112).

Man möchte nun vermuten, daß man auch in der Quantenmechanik Größen $J^{(r)}$ immer so einführen kann, daß außer (114) noch die Relationen

$$[J^{(r)}_{\mathrm{op}} J^{(r')}_{\mathrm{op}}]_- = 0 \quad \text{und} \quad [J^{(r)}_{\mathrm{op}} F^{(r')}_{\mathrm{op}}]_- = \frac{h}{2\pi i} \delta_{rr'} \tag{115}$$

zu Recht bestehen, und daß also allgemein von den zu den $F^{(r)}$ kanonisch konjugierten $J^{(r)}$ gesprochen werden kann. Schreibt man in (114) und (115) $J^{(r)} = p_r$ und $F^{(r)} = q_r$, so bekommt man tatsächlich eben die gewöhnlichen Vertauschungsrelationen (3. 77). Auch im Falle, wo die F einfach Funktionen q' der Koordinaten allein sind (vgl. § 34) kann man Differentialoperatoren einführen [vgl. (15)], welche einerseits den klassischen verallgemeinerten Impulsen entsprechen und andererseits den Vertauschungsrelationen genügen. Im allgemeinen ist aber die

---

[1]) Vgl. etwa E. T. WHITTAKER, Analytical Dynamics, Kap. 11.

in Rede stehende Analogie mit der klassischen Mechanik nicht vorhanden; es ist meistens unmöglich, in ungezwungener Weise Größen $J^{(r)}$ zu definieren, welche in dem Sinne (115) zu den $F^{(r)}$ kanonisch konjugiert wären[1]). Die präzise mathematische Behandlung dieser Fragen ist nicht leicht[2]); wir wollen uns mit der Bemerkung begnügen, daß in der klassischen Theorie die zu einem System von Größen $F^{(r)}$ kanonisch konjugierten $J^{(r)}$ im allgemeinen eine derartige Abhängigkeit von den p und q aufweisen, daß von vornherein eine quantenmechanische Analogie ausgeschlossen erscheint. Sind die $F^{(r)}$ polynomisch in den p, so daß der Definition der $F^{(r)}_{\mathrm{op}}$ keine Schwierigkeiten im Wege stehen, so pflegen die $J^{(r)}$ in verwickelter Weise von den p abzuhängen[3]). Ohne daß wir behaupten, daß ein eventuell zu $F^{(r)}_{\mathrm{op}}$ kanonisch konjugiertes $J^{(r)}_{\mathrm{op}}$ sofort aus dem klassischen $J^{(r)}$ abgeleitet werden könnte, so zeigt dieser Umstand trotzdem darauf hin, daß sich überhaupt kein vernünftiges J_{op} definieren läßt.

Der in Rede stehende eigenartige Unterschied zwischen der klassischen Mechanik und der Quantenmechanik hängt eng damit zusammen, daß in ersterer die Anwendung der Differentialrechnung von Anfang an das unentbehrliche Hilfsmittel ist, während bei dem Rechnen mit Operatoren die Differentialrechnung sozusagen ein fremdes Element ist, deren Symbolik nur in einfachen Fällen, und sodann oft in mehr oder weniger gekünstelter Weise, anwendbar ist (vgl. S. 110). Die Idee eines kleinen Zuwachses steht dem Wesen eines Operators fremd gegenüber. Es ist vielmehr so, daß Ausdrücke in der klassischen Theorie, welche Differentialquotienten enthalten, in der Operatorenrechnung ihr Gegenstück finden in rein algebraisch aufgebauten Ausdrücken, bei denen die Nichtvertauschbarkeit von Faktoren eine ausschlaggebende Rolle spielt. Wir denken dabei vor allem an die Analogie zwischen dem POISSONschen Klammerausdruck $\{GF\}$ und dem Operator $[F_{\mathrm{op}} G_{\mathrm{op}}]_- = F_{\mathrm{op}} G_{\mathrm{op}} - G_{\mathrm{op}} F_{\mathrm{op}}$ (vgl. S. 111). Diese Beschränkung in der Wahl der zu betrachtenden mechanischen Größen in der Quantenmechanik verglichen mit der unendlich großen Freiheit in der Wahl von kanonischen Transformationen in der klassischen Mechanik gibt ersterer sozusagen ein einfacheres Gepräge im Vergleich mit letzterer.

---

[1]) In den ursprünglichen Artikeln von DIRAC (Pr. Roy. Soc. **113**, 621. 1927) und JORDAN (Z. Physik **40**, 809. 1927), wo die Transformationstheorie zum ersten Male entwickelt wurde, spielte die formale Einführung von kanonisch konjugierten Variablen eine große Rolle. Bei den Anwendungen traten sie aber niemals explizite auf. Der Versuch JORDANS (Z. Physik **44**, 6. 1927), das Kanonisch-Konjugiertsein zweier Variablen mittels der Transformationsfunktion, welche von F auf J transformieren sollte, zu definieren, hat sich als undurchführbar erwiesen.

[2]) Die Fragen, was für Operatoren man als zulässig erkennt, und in welchem Umfang das allgemeine Schema der Transformationstheorie beibehalten werden soll, spielen dabei eine große Rolle.

[3]) In einem System von einem Freiheitsgrad ist z. B. die zu $F = \frac{p^2+q^2}{2}$ kanonisch konjugierte: $J = \operatorname{arc\,tg}\left(\frac{p}{q}\right)$.

§ 43. Die Definierbarkeit mechanischer Größen in ihrer Zeitabhängigkeit.

Bisher war immer nur die Rede gewesen von den instantanen Werten einer mechanischen Größe F. In § 39 wurde gezeigt, wie man bei einer gegebenen physikalischen Situation in jedem Augenblick von einer Wahrscheinlichkeitsverteilung von F über seine Eigenwerte reden konnte. Im folgenden zeigen wir, wie diese Überlegungen erweitert werden können, so daß *auch klassisch sinnvolle Größen, bei deren Definition die zeitliche Änderung der p und q eine Rolle spielt, ihr quantenmechanisches Gegenstück bekommen.*

Es seien ψ und χ zwei Lösungen der zeitabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung eines Systems (Energieoperator H_{op}), und zwar derart, daß zur Zeit t_1 gilt:

$$\chi(t_1) = F_{\mathrm{op}}\, \psi(t_1). \tag{116}$$

wo F_{op} der der gleichnamigen klassischen Größe entsprechende Operator ist. Wir nehmen an, daß weder F noch H die Zeit explizite enthalten. Bei vorgegebener ψ ist auch χ zu allen Zeiten festgelegt; im besonderen wird es möglich sein, aus dem Wert von ψ zur Zeit t_2 den Wert von χ zur selben Zeit zu bestimmen. Dieser Bestimmung entspricht offenbar ein linearer Operatorverband, der von t_1 und t_2 nur in ihrer Verbindung $t_1 - t_2$ abhängt. Den zugehörigen Operator bezeichnen wir mit $F_{\mathrm{op}}(t_1 - t_2)$, so daß gilt:

$$\chi(t_2) = F_{\mathrm{op}}(t_1 - t_2)\, \psi(t_2). \tag{117}$$

Es ist $F(0)$ identisch mit dem Operator F selbst.

Bezeichnen wir den Abgeleiteten des Operators $F(t_1 - t_2)$ nach seinem Argument mit $\dot{F}(t_1 - t_2)$, so finden wir durch Differentiation beider Seiten von (117) nach t_2:

$$\left(\frac{\partial \chi}{\partial t}\right)_{t=t_2} = -\dot{F}_{\mathrm{op}}(t_1 - t_2)\, \psi(t_2) + F_{\mathrm{op}}(t_1 - t_2) \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{t=t_2}$$

oder, von der SCHRÖDINGER-Gleichung Gebrauch machend:

$$-\frac{2\pi i}{h} H_{\mathrm{op}}\, \chi(t_2) = -\dot{F}_{\mathrm{op}}(t_1 - t_2)\, \psi(t_2) - F_{\mathrm{op}}(t_1 - t_2) \frac{2\pi i}{h} H_{\mathrm{op}}\, \psi(t_2).$$

Ersetzen wir $\chi(t_2)$ durch $F_{\mathrm{op}}(t_1 - t_2)\, \psi(t_2)$ und bemerken wir, daß $\psi(t_2)$ willkürlich gewählt werden darf, so folgt

$$\dot{F}_{\mathrm{op}}(t) = \frac{2\pi i}{h} (H_{\mathrm{op}} F_{\mathrm{op}}(t) - F_{\mathrm{op}}(t) H_{\mathrm{op}}), \tag{118}$$

wo das Argument $t_1 - t_2$ einfach durch t ersetzt wurde.

Wir behaupten nun, daß *der Operator $F_{\mathrm{op}}(t_1 - t_2)$ die quantenmechanische Analogie ist einer klassischen mechanischen Größe F, deren Wert man durch die Zeit hindurch verfolgt.* Um diese Behauptung korrespondenzmäßig zu beweisen, stellen wir, analog zu den Überlegungen auf S. 142, folgende Betrachtung an. Es möge ψ eine physikalische Situation beschreiben, bei der — jedenfalls im Zeitabschnitt $t_1 \to t_2$ — die Koordinaten und Impulse der Teilchen möglichst genau definiert sind. Dasselbe wird für χ gelten, denn (116) bringt zum Ausdruck, daß χ aus ψ entsteht, indem man ψ mit dem „Werte" der Größe F zur Zeit t_1 multipliziert. Der

Operator $F_{op}(t)$ bedeutet also allgemein: Multiplikation mit dem Werte, den die Größe eine Zeit t nach dem ins Auge gefaßten Zeitpunkt annimmt. In verschärfter Weise wurde diese Korrespondenz an den Tag gebracht in unseren Überlegungen über den verallgemeinerten EHRENFESTschen Satz (vgl. § 30), wo gezeigt wurde, daß für $t = 0$ der quantenmechanische Mittelwert der rechten Seite von (118) jeweils dem Zeitabgeleiteten des Mittelwertes von F_{op} gleich ist.

Explizite können wir den Operator $F_{op}(t)$ folgendermaßen mittels $F_{op}[= F_{op}(0)]$ und H_{op} ausdrücken:

$$F_{op}(t) = e^{\frac{2\pi i}{h} t H_{op}} \; F_{op} \, e^{-\frac{2\pi i}{h} t H_{op}}, \tag{119}$$

wo der Exponentialfaktor folgendermaßen gemeint ist:

$$e^{\frac{2\pi i}{h} t H_{op}} = \sum_0^\infty \frac{1}{n!} \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^n t^n H_{op}^n$$

und wo angenommen wird, daß das Auftreten der unendlichen Doppeltsummen von Operatoren in (119) bei den Anwendungen zu keinen Konvergenzschwierigkeiten Anlaß gibt. Man sieht sofort, daß der Ausdruck (119) die Differentialgleichung (118) befriedigt. Wir hätten ihn aber auch sofort aus (116) und (117) ableiten können, indem man bemerkt, daß die TAYLOR-Entwicklung:

$$\psi(t_2) = \sum_0^\infty \frac{(t_2 - t_1)^n}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \psi(t_1)$$

mittels der SCHRÖDINGER-Gleichung sofort in der Form:

$$\psi(t_2) = \sum_0^\infty \frac{1}{n!} \left(\frac{2\pi i}{h}\right)^n (t_1 - t_2)^n \; H_{op}^n \psi(t_1) = e^{\frac{2\pi i}{h}(t_1 - t_2) H_{op}} \psi(t_1)$$

geschrieben werden kann, während analoges für χ gilt. Hierdurch geht (117) über in:

$$e^{\frac{2\pi i}{h}(t_1 - t_2) H_{op}} \; F_{op} \psi(t_1) = F_{op}(t_1 - t_2) \, e^{\frac{2\pi i}{h}(t_1 - t_2) H_{op}} \psi(t_1),$$

woraus, wegen der Willkür in der Wahl von t_2 sofort (119) folgt. Man überzeugt sich leicht, daß (119) einen hermiteschen Operator darstellt[1]).

Man beachte, daß die Vertauschungsrelationen (3.77) der p und q unverändert erhalten bleiben, wenn man die p und q im obigen Sinne als zeitabhängige Operatoren auffaßt:

$$\begin{gathered} q_i(t)\, q_{i'}(t) - q_{i'}(t)\, q_i(t) = 0, \qquad p_i(t) p_{i'}(t) - p_{i'}(t)\, p_i(t) = 0, \\ p_i(t)\, q_{i'}(t) - q_{i'}(t)\, p_i(t) = \frac{h}{2\pi i} \delta_{ii'} \end{gathered} \tag{120}$$

---

[1]) Es gilt $\int \psi_1^* e^{\frac{2\pi i}{h} t H_{op}} \psi_2 d\tau = \int \psi_2 e^{\frac{2\pi i}{h} t H_{op}^*} \psi_1^* d\tau$.

Die Eigenwerte von $F_{\mathrm{op}}(t)$ sind dieselben, wie die von F_{op}, während ihre Eigenfunktionen $S(t)$ sich aus denen von F_{op} [die wir mit $S(0)$ bezeichnen] ergeben mittels

$$S(t) = e^{\frac{2\pi i}{h} t H_{\mathrm{op}}} S(0).$$

Obige Überlegungen setzen uns im Prinzip imstande, den quantenmechanischen Begriff der Verteilungsfunktion und der Wahrscheinlichkeitsamplituden auch auf solche klassisch sinnvolle Größen zu erweitern, die sich nicht auf den instantanen Zustand, sondern auf den zeitlichen Verlauf eines Systems beziehen.

Die Matrixelemente von $F(t)$ in bezug auf irgendein normiertes Orthogonalsystem von Funktionen $T_k(q)$ sind zeitabhängig und gegeben durch [vgl. (95)]:

$$\{F(t)\}_{l l'} = \int T_l^*(q)\, F_{\mathrm{op}}(t)\, T_{l'}(q)\, d\tau = \int T_l^*(q,t)\, F_{\mathrm{op}}\, T_{l'}(q,t)\, d\tau. \quad (121)$$

Dabei sind die Funktionen $T_l(q,t)$ in ihrer t-Abhängigkeit definiert durch die SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$H_{\mathrm{op}}\, T_l(q,t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\, T_l(q,t),$$

die gelöst werden soll unter der Anfangsbedingung, daß zur Zeit $t = 0$ die $T_l(q,t)$ mit dem gegebenen Orthogonalsystem $T_l(q)$ übereinstimmen:

$$T_l(q,0) \equiv T_l(q).$$

Es bilden die $T_l(q,t)$ selbst zu allen Zeiten ein normiertes Orthogonalsystem; dieses folgt sofort aus

$$\frac{d}{dt}\int T_l^*(q,t)\, T_{l'}(q,t)\, d\tau = 0,$$

was eine unmittelbare Konsequenz von (3. 84) ist.

Bilden die $T_l(q)$ insbesondere ein System von Eigenfunktionen des Energieoperators, was wir folgendermaßen schreiben:

$$T_l(q) = \varphi_l(q),$$

so gilt [vgl. etwa (111)]:

$$T_l(q,t) = \varphi_l(q) e^{-\frac{2\pi i}{h} E_l t}$$

und die Matrixelemente von $F_{\mathrm{op}}(t)$ werden besonders einfach:

$$\{F(t)\}_{l l'} = \int \varphi_l^*\, F_{\mathrm{op}}\, \varphi_{l'}\, d\tau \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(E_l - E_{l'})t} = F_{l l'} e^{2\pi i \nu_{l l'} t}. \quad (122)$$

Hier bezeichnet $\nu_{l l'}$ die BOHRsche Frequenz des $l \to l'$-Überganges (vgl. S. 60).

Den mechanischen Größen $F(t)$ sind immer hermitesche Operatoren zugeordnet und man kann sie zueinander addieren oder miteinander multiplizieren, um so neue Größen zu erhalten, ohne daß man sich darum zu kümmern braucht, auf welche Argumente sie wirken, d. h. die Ausführbarkeit jener analytischen Prozesse ist unabhängig von ihrer Darstellung. Unabhängig davon sind auch die Operatorgleichungen (118), welche die zeitliche Änderung der $F(t)$ bestimmen und die man als die allgemeinen „quantenmechanischen Bewegungsgleichungen" bezeichnen darf. Ähnliches gilt in der klassischen Mechanik, wo es auch nicht darauf ankommt, in welche Variablen man die Größen ausdrückt, und wo man die Bewegungsgleichungen (3.19)

in der zu (118) vollkommen analogen Form $\dot{F} = \{FH\}$ schreiben kann. Ein großer Unterschied besteht jedoch darin, daß in der Quantenmechanik den Größen im allgemeinen keine bestimmten numerischen Werte zugeordnet werden können, wenn es sich um eine willkürliche physikalische Situation handelt; damit hängt eng zusammen, daß diese Größen in bezug auf Multiplikation oft nicht vertauschbar sind. DIRAC hat die Bezeichnung „q-Zahlen" für Größen dieser Art eingeführt[1]) (q-numbers; q von „quantum"), während er Größen, die numerisch definierbar sind, und bei deren Auftreten die Nichtvertauschbarkeit von Faktoren nicht in Frage kommt, als „c-Zahlen" bezeichnet (c-numbers; c von „commutative"). Neben Konstanten wie Elektronenladung und Elektronenmasse, Wirkungsquantum usw. gehören zu den c-Zahlen die Eigenwerte der mechanischen Größen und (jedenfalls in der nichtrelativistischen Quantenmechanik) auch die Zeit.

In HEISENBERGS erstem Ansatz zur Quantenmechanik[2]) spielten die zeitabhängigen Größen (122) eben eine primäre Rolle; wir wollen sie daher die HEISENBERG*schen Matrizen* nennen. In vieler Hinsicht bilden sie das korrespondenzmäßige Analogon der zeitlich harmonischen Schwingungskomponenten, in die nach der klassischen Mechanik eine zeitlich veränderliche Größe zerlegt werden kann (vgl. Abschn. 8). Im ursprünglichen Matrizenkalkül von BORN, JORDAN und HEISENBERG[3]) (vgl. S. 62) wurde das zentrale Problem der Quantenmechanik so formuliert: es sollen von den quantenmechanischen Bewegungsgleichungen (118) Lösungen gesucht werden, derart, daß jede mechanische Größe durch eine HEISENBERGsche Matrix dargestellt wird, und zwar so, daß die Matrizen für die p und q den Vertauschungsrelationen (120) genügen. Die Energie selbst wird dabei eine Diagonalmatrix $E_l\,\delta_{ll'}$.

Obgleich viele Probleme der Quantentheorie auf dieser Grundlage ihre prinzipielle Lösung schon erhalten, so ist es von der erwähnten Problemstellung aus kaum möglich, zu einer vollständigen korrespondenzmäßigen Theorie von den Beobachtungsresultaten atomarer Erscheinungen zu gelangen. Diese hat sich erst an der Hand der von SCHRÖDINGER aufgestellten Differentialgleichung entwickelt; besonders wichtig ist für sie der Begriff der physikalischen Situation, die in der SCHRÖDINGERschen Wellenfunktion ihre mathematische Symbolisierung findet, und die untrennbar mit dem quantenmechanischen Superpositionsprinzip verbunden ist.

B. Beispiele.

§ 44. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinaten und Impulse. Wahrscheinlichkeitsstrom.

Es sei q die Koordinate eines Systems mit einem Freiheitsgrad, d. h. es definiert q den Ort eines Massenteilchens auf einer geraden Linie ($-\infty < q < \infty$); p sei der Impuls des Teilchens. Eine normierte Wellenfunktion $\psi\,(q, t)$ beschreibe die physikalische Situation des Systems. Wir fragen nach den Eigenwerten,

[1]) P. A. M. DIRAC, Pr. Roy. Soc. **110**, 562. 1926.

[2]) W. HEISENBERG, Z. Physik **33**, 879. 1925.

[3]) M. BORN, P. JORDAN und W. HEISENBERG, Z. Physik **34**, 858. 1925; **35**, 557. 1925.

den Eigenfunktionen und der Wahrscheinlichkeitsverteilung einer Größe $F(q)$; dabei sei F eine Funktion der Koordinate allein, welche in einem Intervall $q' < q < q''$ gleich 1 ist, sonst überall gleich 0:

$$F(q) \begin{cases} = 1 & (q' < q < q'') \\ = 0 & (q < q',\ q'' < q). \end{cases} \tag{123}$$

Ist F_e ein Eigenwert und $S(q)$ eine zugehörige Eigenfunktion, so gilt nach (16):

$$F_{\mathrm{op}}(q)\, S(q) = F_e\, S(q).$$

Es gibt offenbar zweierlei Lösungen: solche für die $S(q)$ nur innerhalb $q' \to q''$ und solche, wo sie nur außerhalb dieses Intervalls von 0 verschieden ist. Im ersteren Fall ist $F_e = 1$, im letzteren $F_e = 0$:

$$\begin{aligned} &F_e = 1, \quad S_1(q) = 0 \text{ für } q < q',\ q'' < q, \\ &F_e = 0, \quad S_0(q) = 0 \text{ für } q' < q < q''. \end{aligned} \tag{124}$$

Übrigens besteht sowohl in der Wahl von S_1 wie von S_0 eine unendlich große Freiheit. Beide Eigenwerte sind unendlichfach entartet und man kann leicht Systeme von normierten und orthogonalen Funktionen $S_{1k}(q)$ und $S_{0k}(q)$ $(k = 1, 2, 3 \ldots)$ angeben, nach denen eine beliebige Funktion f entwickelt werden kann. Um die Wahrscheinlichkeitsverteilung von f zu finden, ist das aber gar nicht notwendig. Bezeichnen wir diejenige Funktion, welche mit $\psi(q,t)$ im Intervall $q' < q < q''$ identisch ist, sonst aber überall 0, mit $\psi_1(q,t)$, und $\psi - \psi_1$ mit ψ_0, so sind ψ_1 und ψ_0 zu jeder Zeit Eigenfunktionen und die Formel

$$\psi = \psi_1 + \psi_0$$

bedeutet schon eine Entwicklung nach Eigenfunktionen. Schreibt man:

$$\begin{gathered} b_1(t) = \{\int |\psi_1|^2\, d\, q\}^{1/2}, \qquad b_0(t) = \{\int |\psi_0|^2\, d\, q\}^{1/2}, \qquad b_1^2 + b_0^2 = 1, \\ \psi = b_1 \frac{\psi_1}{b_1} + b_0 \frac{\psi_0}{b_0}, \end{gathered} \tag{125}$$

so haben wir eine Entwicklung nach den normierten Eigenfunktionen ψ_1/b und ψ_0/b vor uns. Nach § 39 können wir somit b_1^2 bzw. b_0^2 als die Wahrscheinlichkeit dafür ansehen, daß $F = 1$ bzw. $F = 0$ ist. Nun bedeutet $F = 1$: das Teilchen befindet sich im Intervall $q' < q < q''$ und die Wahrscheinlichkeit, daß dies der Fall ist, wird also gleich $b_1^2 = \int_{q'}^{q''} |\psi|^2\, dq$. Dieses Resultat steht in völliger Übereinstimmung mit der Deutung von ψ als Wahrscheinlichkeitsamplitude für die Koordinaten; es ist nur ein Beispiel des auf S. 143 Gesagten.

Wir hatten hier das einfachste Beispiel einer Funktion der Koordinaten gewählt, deren Eigenfunktionen Funktionen im strengen mathematischem Sinne sind. Sobald das vorgelegte $F(q)$ in einem endlichen Intervalle stetig variiert, kann man nur Eigenfunktionen dafür definieren, wenn man uneigentliche Gebilde heranzieht. So kann man bei beliebigem $F(q)$ unter Benutzung der DIRACschen δ-Funktion (vgl. S. 105) immer formal schreiben:

$$F_{\mathrm{op}}(q)\,\delta(q-q') = F(q')\,\delta(q-q'),$$

wo q' willkürlich ist und wo der Wert den F für $q = q'$ annimmt als ein Eigenwert von $F_{\mathrm{op}}(q)$ auftritt. Somit kann man die Funktionen $\delta(q-q')$ $(-\infty < q' < \infty)$ als ein normiertes Orthogonalsystem ansehen, nach dem jede Funktion von q entwickelt werden kann:

$$f(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(q')\delta(q-q')dq', \qquad f(q') = \int_{-\infty}^{+\infty} f(q)\delta^*(q-q')dq.$$

Da δ reell ist, fallen δ und δ^* zusammen. Dem Operator $F_{\mathrm{op}}(q)$ ist formal die Operatorfunktion $F(q')\delta(q-q')$ zugeordnet. Im besonderen sind die Eigenwerte der Koordinate selbst, als Operator q_{op} aufgefaßt, einfach die Gesamtheit aller reellen Werte, deren die Koordinate, ihrer klassischen Definition nach, fähig ist. Die zugehörige Operatorfunktion lautet $q'\delta(q-q')$.

Die Durchführung des Schemas der allgemeinen Transformationstheorie verlangt also gerade bei den denkbar einfachsten Operatoren die Einführung uneigentlicher Gebilde.

Die reine Koordinatentransformation $q \to Q(q)$ (vgl. § 34) verlangt in diesem Schema die Existenz einer solchen Transformationsfunktion $S(Q, q)$, daß gilt:

$$f(q) = \int b(Q)S(Q, q)\varrho(Q)dQ, \qquad b(Q) = \int S^*(Q, q)f(q)dq.$$

Diese Gleichungen werden erfüllt durch:

$$S(Q, q) = S^*(Q, q) = \delta(q'(Q) - q) = \varrho^{-1/2}(Q)\delta(Q - Q'(q))\varrho^{-1/2}(Q')$$

$$\varrho(Q) = \frac{dq'}{dQ}.$$

Dies ist offenbar eine sehr komplizierte Weise, um zum Ausdruck zu bringen, daß $b(Q)$ aus $f(q)$ entsteht, indem man einfach q in Q ausdrückt. Sie impliziert die formale Transformation der DIRAC-Funktion von q auf Q ($q'(Q)$ bzw. $Q'(q)$ bedeuten q als Funktion von Q bzw. Q als Funktion von q').

Man erweitert diese Formeln leicht auf den Fall mehrerer Freiheitsgrade; gleicherweise ist es nicht schwer, die in § 34 beschriebene Transformation der SCHRÖDINGER-Gleichung nach dem allgemeinen Schema der Theorie durchzuführen. Der reinen Koordinatentransformation entspricht, bei Funktionen unstetiger Argumente, offenbar der (bei endlichem Wertvorrat der Argumente) triviale Prozeß einer Umbezeichnung der Argumente.

Das *Eigenwertproblem des Impulses* p verlangt in unserem eindimensionalen System die Lösung der Differentialgleichung:

$$p_{\mathrm{op}}\, S(q) = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S}{\partial q} = p_e S.$$

Die Lösung heißt:

$$S(q) = \mathrm{const} \cdot e^{\frac{2\pi i p_e q}{h}}.$$

Nur für reelles p_e $(-\infty < p_e < \infty)$ bekommt man Funktionen, nach denen eine beliebige normierbare Funktion entwickelt werden kann, d. h. die Eigenwerte von p_{op} sind erwartungsgemäß reell und wir sind auf die schon im ersten Abschnitt behandelte Darstellung der Wellenfunktion als ein FOURIER-Integral und auf die physikalische Deutung dieses Integrals zurückgelangt (vgl. auch § 15). Ohne die dort immer benutzten Wellenzahlen einzuführen, und indem wir für die Eigenwerte von p_{op} einfach p setzen, können wir schreiben:

$$\psi(q, t) = \int a(p, t)\, e^{\frac{2\pi i p q}{h}} \frac{dp}{h}, \qquad a(p, t) = \int \psi(q, t)\, e^{-\frac{2\pi i p q}{h}} dq.$$

Wählen wir als Eigenfunktionen einfach

$$S(p, q) = e^{\frac{2\pi i p q}{h}}, \tag{126}$$

so sind die S normiert in bezug auf eine Dichtefunktion $1/h$, und $|a|^2/h$ ist die Wahrscheinlichkeit, damit der Wert des Impulses zwischen p und $p + dp$ liegt (vgl. S. 51). Man erweitert diese Formeln leicht auf den Fall mehrerer Freiheitsgrade (mehrere Teilchen im dreidimensionalen Raum).

Bei den Anwendungen führt man oft mit Vorteil die Wahrscheinlichkeitsamplitude $a\,(p_x, p_y, p_z \ldots t)$ in bezug auf die Impulskomponenten der Teilchen ein. Viele Experimente befassen sich eben mit dem Resultat eines Zusammenstoßes von freien Teilchen untereinander oder von freien Teilchen mit Atomsystemen; man mißt etwa die Energien und Richtungsverteilung von elastisch und unelastisch gestreuten Elektronen bei bekannter Einfallsrichtung und Anfangsenergie. Eine Beschreibung der jeweils vorliegenden Situation mittels der sich auf die Impulse beziehenden Wahrscheinlichkeitsamplitude schließt sich also der experimentellen Sachlage enger an. Demgegenüber steht der Nachteil, daß die auf die Impulse transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung mathematisch weniger handlich ist als die ursprüngliche Gleichung. Im eindimensionalen Fall nimmt z. B. die Beziehung

$$f_2(q) = \Omega f_1(q)$$

nach Transformation folgende Form an [vgl. (93)]:

$$b_2(p) = \int\int e^{-\frac{2\pi i p q}{h}} \Omega\, e^{\frac{2\pi i p' q}{h}} b_1(p') \frac{dp'}{h} dq', \tag{127}$$

einer Operatorfunktion

$$\Omega(p, p') = \int e^{-\frac{2\pi i p q}{h}} \Omega\, e^{\frac{2\pi i p' q}{h}} dq$$

entsprechend. Ist Ω gleich $p_{\mathrm{op}} = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial q}$, so besagt (127) einfach:

$$b_2(p) = \frac{1}{h}\int\int e^{\frac{2\pi i q(p'-p)}{h}} p'\, b_1(p')\, dp'\, dq = p\, b_1(p).$$

Ist dagegen $\Omega = q_{\mathrm{op}}$, so findet man mittels partieller Integration:

$$b_2(p) = \frac{1}{h}\int\int q\, e^{\frac{2\pi i q(p'-p)}{h}} b_1(p')\, dp'\, dq = \frac{1}{h}\int\int \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial p'}\left(e^{\frac{2\pi i q(p'-p)}{h}}\right) b_1(p') dp' dq$$

$$= -\frac{1}{2\pi i}\int\int e^{\frac{2\pi i q(p'-p)}{h}} \frac{\partial}{\partial p'} b(p') \cdot dp'\, dq = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial p} b(p).$$

Es bedeutet also jetzt p_{op} Multiplikation mit p, und q_{op} Differentiation nach p und Multiplikation mit $-\frac{h}{2\pi i}$. Die Vertauschungsrelationen (3. 77) sind mit dieser Deutung in Übereinstimmung. Man sieht, daß der lineare Operatorverband zwischen b_2 und b_1 von mathematisch verwickelter Art wird, sobald Ω nicht als

ein endliches Polynom in den Koordinaten geschrieben werden kann. Beim Energieoperator ist das gewöhnlich der Fall; nur in den Impulskomponenten ist dieser immer polynomisch.

Wenn R den Abstand eines Teilchen mit Koordinaten x, y, z (Vektor $\vec{r}$) zu einem Punkte x_0, y_0, z_0 (Vektor $\vec{r_0}$) bezeichnet ($R^2 = (x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2$), so entspricht dem Ausdruck $\frac{e^{-\lambda R}}{R}$, als Operator aufgefaßt, nach Transformation auf die Impulse, ein Operator mit Operatorfunktion $\left(\text{Dichtefunktion } \frac{1}{h^3}\right)$:

$$\Omega(\vec{p}, \vec{p'}) = \int \frac{e^{-\lambda R}}{R} e^{\frac{2\pi i}{h}(\vec{p'}-\vec{p}, \vec{r})} dx\, dy\, dz = \frac{4\pi}{\lambda^2 + |\vec{p'}-\vec{p}|^2 \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\vec{p'}-\vec{p}, \vec{r_0})}.$$

Dabei sind $\vec{p}$ und $\vec{p'}$ zwei Vektoren mit Komponenten p_x, p_y, p_z bzw. p_x', p_y', p_z', welche die zwei Punkte im Impulsraum bestimmen, von denen die Operatorfunktion abhängt. Für $\lambda = 0$ geht obige Formel über in:

$$\frac{1}{R}(\vec{p}, \vec{p'}) = \frac{h^2}{\pi |\vec{p'} - \vec{p}|^2} e^{\frac{2\pi i}{h}(\vec{p'}-\vec{p}, \vec{r_0})}. \tag{128a}$$

Ist $\vec{r_0}$ der Radiusvektor eines zweiten Teilchens, dessen Impulsvektor $\vec{p_0}$ heißt, so wird die Operatorfunktion von $1/R$ in bezug auf die Impulskomponenten beider Teilchen (Dichtefunktion $1/h^6$):

$$\begin{aligned}\frac{1}{R}(\vec{p}, \vec{p_0}; \vec{p'}, \vec{p_0'}) &= \frac{h^2}{\pi |\vec{p'}-\vec{p}|^2} \int e^{\frac{2\pi i}{h}(\vec{p'}-\vec{p}, \vec{r_0})} e^{\frac{2\pi i}{h}(\vec{p_0'}-\vec{p_0}, \vec{r_0})} dx_0\, dy_0\, dz_0 \\ &= \frac{h^5}{\pi |\vec{p'}-\vec{p}|^2} \delta(\vec{p'} + \vec{p_0'} - \vec{p} - \vec{p_0}).\end{aligned} \tag{128b}$$

Der letzte Ausdruck, in dem die δ-Funktion eine verkürzte Schreibweise ist für

$$\delta(p_x' + p_{0x}' - p_x - p_{0x})\,\delta(p_y' \ldots)\,\delta(p_z' \ldots),$$

ist seiner Bedeutung nach symmetrisch in beiden Teilchen, denn er ist als eine Funktion anzusehen, die nur von Null verschieden ist für $\vec{p'} + \vec{p_0'} - \vec{p} - \vec{p_0} = 0$, d. h. für $|\vec{p'}-\vec{p}| = |\vec{p_0'}-\vec{p_0}|$.

Diese Formeln sind nützlich zur Berechnung von Matrixelementen, welche bei der Behandlung von Stoßproblemen mittels der Störungstheorie auftreten[1]).

Der in Abschnitt 1 und 2 behandelte Ausdruck für den *Wahrscheinlichkeitsstrom* kann man folgendermaßen mit der Transformationstheorie in Verbindung setzen. Es sei $F(q)$ wiederum die durch (123) definierte Funktion der Koordinate eines eindimensionalen Problems. Wir betrachten die mechanische Größe pF/m. Nach klassischer Auffassung ist sie gleich der Geschwindigkeit v des Teilchens, wenn dieses sich innerhalb des Intervalls $q' \to q''$ befindet, sonst aber 0. Im ersteren Fall wird also das Teilchen innerhalb der Zeitspanne $\frac{q''-q'}{|v|}$ das (klein gedachte) Intervall $q' \to q''$ entweder am Punkte q'' (v positiv) oder am Punkte q' (v negativ) sicherlich verlassen.

Quantenmechanisch sind p und q nicht zu gleicher Zeit definierbar, denn p und q sind nicht vertauschbar. Das Produkt pF/m ist also zu hermiteisieren;

[1]) Vgl. H. BETHE, Ann. Physik **5**, 325. 1930.

an seiner Stelle muß $\frac{pF+Fp}{2m}$ geschrieben werden, damit man mit dem Analogon der klassischen reellen Größe pF/m zu tun hat (vgl. S. 108). Es ist offenbar schwierig, eine vernünftige Versuchsanordnung anzugeben, die uns den Wert dieses Ausdrucks zu messen gestattet. Sein Mittelwert wird aber, für kleines $q' - q''$, dem über eine große Anzahl von Fällen gemittelten Wert der klassisch definierten Größe pF/m entsprechen und als die Wahrscheinlichkeit anzusehen sein, daß das Teilchen innerhalb der Zeit $q' - q''$ das enge Intervall in positiver Richtung durchläuft, vermindert um die Wahrscheinlichkeit für Durchquerung in der entgegengesetzten Richtung. Der Limes $q'' - q' \to 0$ des Mittelwertes $\overline{\frac{pF+Fp}{2m(q''-q')}}$ wird also voraussichtlich dem früher definierten Wahrscheinlichkeitsstrom S entsprechen.

Man findet:

$$\frac{1}{2m}\overline{pF+Fp} = \frac{1}{2m}\int \psi^*\,(pF+Fp)\,\psi\,dq = \frac{1}{2m}\int (\psi^* F p\psi + \psi F^* p^* \psi^*)\,dq$$

$$= \frac{h}{4\pi i m}\int\left(\psi^* F\frac{\partial\psi}{\partial q} - \psi F\frac{\partial\psi^*}{\partial q}\right)dq = \frac{h}{4\pi i m}\int_{q'}^{q''}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial q} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial q}\right)dq.$$

$$S = \operatorname*{Limes}_{q''-q'\to 0}\overline{\frac{pF+Fp}{2m(q''-q')}} = \frac{h}{4\pi i m}\left(\psi^*\frac{\partial\psi}{\partial q} - \psi\frac{\partial\psi^*}{\partial q}\right).$$

Dieser Ausdruck stimmt tatsächlich mit den früheren Formeln überein (vgl. S. 50); nur hatten wir damals von vornherein ein Teilchen im dreidimensionalen Raum betrachtet. Es ist aber leicht, obige Ableitung auf drei Dimensionen zu erweitern.

Ohne Rücksicht auf die spezielle Form des Energieoperators könnte man nach obigen Überlegungen die Komponenten des Wahrscheinlichkeitsstromes $\vec{S}$ bei einem Teilchen im dreidimensionalen Raum (x_1, x_2, x_3) allgemein durch

$$S_k = \tfrac{1}{2}\,(\psi^* \dot{x}_k \psi + \psi \dot{x}_k^* \psi^*) \tag{129}$$

darzustellen versuchen, wo der Operator $\dot{x}_k$ nach § 43 als

$$\dot{x}_k = \frac{2\pi i}{h}\,(H x_k - x_k H)$$

aufzufassen ist. Wenn $F(x_1, x_2, x_3)$ eine beliebige Funktion des Raumes ist, findet man nach kurzer Rechnung:

$$\frac{h}{2\pi i}\int F \operatorname{div}\vec{S}\,d\tau = \frac{1}{2}\int \psi^* \sum_k [(F p_k - p_k F)\,\dot{x}_k + \dot{x}_k\,(F p_k - p_k F)]\,\psi\,d\tau.$$

Wenn $J = \psi^*\psi$ die Wahrscheinlichkeitsdichte bezeichnet, gilt andererseits:

$$\frac{h}{2\pi i}\int F\frac{\partial J}{\partial t}\,d\tau = \int \psi^*(HF - FH)\,\psi\,d\tau.$$

Das Zurechtbestehen der Kontinuitätsgleichung (vgl. S. 32)

$$\frac{\partial J}{\partial t} + \operatorname{div}\vec{S} = 0$$

verlangt also, daß die Identität

$$HF - FH = -\tfrac{1}{2} \sum_k [(Fp_k - p_k F)\dot{x}_k + \dot{x}_k (Fp_k - p_k F)] \tag{130}$$

für willkürliche F zutrifft. Sie ist das quantenmechanische Analogon der klassischen Gleichung:

$$\frac{dF}{dt} = \sum_k \frac{\partial F}{\partial x_k} \dot{x}_k.$$

Man findet nun aber leicht, daß (130) im allgemeinen nur zutrifft, wenn H, als Polynom in den p aufgefaßt, keine Terme von höherem Grade als dem zweiten enthält. Das hängt damit zusammen, daß die Hermiteisierungsvorschrift $\dot{x}_k F \to \frac{1}{2}(\dot{x}_k F + F\dot{x}_k)$, auf der der Ausdruck (129) beruht, nur eine unter mehreren Möglichkeiten ist, sobald $\dot{x}_k$ in den p höher als vom ersten Grad ist. Die Frage, wie man bei beliebigem (in den p polynomischen) H zu verfahren hätte, um einen mit der Kontinuitätsgleichung verträglichen Wahrscheinlichkeitsstrom zu erhalten, ist nicht schwer zu beantworten; für die bisherigen Anwendungen der Quantentheorie hat sie jedoch wenig Interesse.

§ 45. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Impulsmoments.

Äußerst wichtig für die Quantenmechanik ist das Eigenwertproblem des Impulsmomentes eines Massenteilchens im dreidimensionalen Raum und die daran anschließenden Transformationen. Es sei der Vektor des Impulsmomentes in bezug auf den Nullpunkt des Koordinatensystems dargestellt durch $\vec{M}\,(M_x, M_y, M_z)$:

$$\begin{aligned} M_x &= yp_z - zp_y \\ M_y &= zp_x - xp_z \\ M_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \tag{131}$$

In Vektorbezeichnung:

$$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{p}.$$

Fassen wir diese Größen als Operatoren auf, so macht [vgl. (3. 77)] die Reihenfolge der Faktoren in den rechten Gliedern nichts aus, und es stellen diese Ausdrücke ohne weiteres hermitesche Operatoren dar. Es sind M_x, M_y und M_z nicht untereinander vertauschbar und die verschiedenen Impulsmomentkomponenten können also im allgemeinen nicht zu gleicher Zeit wohldefinierte Werte besitzen. Man findet ja, unter Benutzung der Vertauschungsrelationen (3. 77):

$$\begin{aligned} M_x M_y - M_y M_x &= (yp_z - zp_y)(zp_x - xp_z) - (zp_x - xp_z)(yp_z - zp_y) = \\ [M_x M_y]_- &= yp_x(p_z z - zp_z) + p_y x(zp_z - p_z z) = -\frac{h}{2\pi i} M_z, \\ [M_y M_z]_- &= -\frac{h}{2\pi i} M_x, \\ [M_z M_x]_- &= -\frac{h}{2\pi i} M_y. \end{aligned} \tag{132}$$

Die linken Seiten haben dieselbe Form wie die Komponenten des Vektorproduktes von M mit sich selbst und man kann (132) verkürzt so darstellen:

$$\vec{M} \times \vec{M} = -\frac{h}{2\pi i}\vec{M}.$$

Auch mit den Koordinaten und mit den Impulskomponenten sind die Impulsmomentkomponenten nicht allgemein vertauschbar. Man rechnet leicht folgende Formeln nach:

$$\begin{aligned} &[M_x x]_- = 0, \quad [M_x y]_- = -\frac{h}{2\pi i} z, \quad [M_x z]_- = \frac{h}{2\pi i} y, \text{ cycl.} \\ &[M_x p_x]_- = 0, \quad [M_x p_y]_- = -\frac{h}{2\pi i} p_z, \quad [M_x p_z]_- = \frac{h}{2\pi i} p_y, \text{ cycl.} \end{aligned} \tag{133}$$

Das Quadrat des totalen Impulsmomentes

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$$

ist, als Operator aufgefaßt, mit jeder Komponente von $\vec{M}$ vertauschbar. Man findet, unter Benutzung von (132):

$$\begin{aligned} &[M_x^2, M_x]_- = 0, \\ &[M_y^2, M_x]_- = [M_y M_x]_- M_y + M_y [M_y M_x]_- = \frac{h}{2\pi i}(M_z M_y + M_y M_z) \\ &[M_z^2, M_x]_- = [M_z M_x]_- M_z + M_z [M_z M_x]_- = -\frac{h}{2\pi i}(M_y M_z + M_z M_y) \\ &[M^2, M_x]_- = [M^2, M_y]_- = [M^2, M_z]_- = 0. \end{aligned} \tag{134}$$

Man rechnet mittels (133) leicht nach, daß alle Komponenten von $\vec{M}$ sowohl mit dem Abstand r zum Koordinatenmittelpunkt wie mit dem Quadrate des totalen Impulses $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ vertauschbar sind:

$$\begin{aligned} &[M_x, r]_- = 0, \text{ cycl.} \quad [M_x, p^2]_- = 0, \text{ cycl.} \\ &[M^2, r]_- = 0, \quad [M^2, p^2]_- = 0. \end{aligned} \tag{135}$$

Die Eigenfunktionen des Impulsmomentes M_z entlang der z-Achse ergeben sich aus der Differentialgleichung:

$$M_{z\,\mathrm{op}} S = \frac{h}{2\pi i}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) S = (M_z)_e S.$$

Wir führen das Azimut φ und den Abstand ϱ von der z-Achse ein mittels

$$x = \varrho \cos\varphi, \qquad y = \varrho \sin\varphi,$$

und betrachten S als eine Funktion von z, ϱ, φ. Der Differentialoperator $x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}$ nimmt dadurch die einfache Form $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ an, und obige Gleichung wird:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial S(z, \varrho, \varphi)}{\partial \varphi} = (M_z)_e S.$$

Ihre Lösung heißt:

$$S = \sigma(z, \varrho) e^{\frac{2\pi i}{h}(M_z)_e \varphi}.$$

Da wir verlangen, daß die Eigenfunktionen eindeutige Funktionen des Raumes sind (die Wellenfunktion, die nach ihnen entwickelt wird, soll, ihrer physikalischen Bedeutung nach, ja eindeutig sein), muß der Exponent des e-Faktors ein ganzzahliges Multiplum von $i\varphi$ sein. Die Eigenwerte sind also gegeben durch:

$$(M_z)_e = m\frac{h}{2\pi}, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \tag{136}$$

und die Eigenfunktionen haben die Form:

$$S = \sigma(z, \varrho)\, e^{im\varphi}, \qquad m = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \tag{137}$$

Man bezeichnet m als die *Quantenzahl der in Rede stehenden Impulsmomentkomponente.* Soll S eine normierte Eigenfunktion sein, so muß gelten:

$$\int S^* S\, dx\, dy\, dz = 2\pi \int \sigma^* \sigma\, \varrho\, dz\, d\varrho = 1,$$

sonst ist $\sigma(z, \varrho)$ vollkommen willkürlich und die Eigenwerte sind also unendlich vielfach entartet.

Die Entwickelbarkeit einer willkürlichen Funktion des Raumes nach diesen Eigenfunktionen besagt nichts anderes, als daß sie, aufgefaßt als Funktion von z, ϱ, φ als eine FOURIER-Reihe des Winkels φ geschrieben werden kann. Die Wellenfunktion des Systems: Massenteilchen im räumlichen Kraftfelde, läßt sich also folgendermaßen schreiben:

$$\psi(z, \varrho, \varphi, t) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} a_m(z, \varrho, t)\, e^{im\varphi}$$

$$a_m = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-im\varphi}\, \psi\, d\varphi. \tag{138}$$

Vom Standpunkte der Transformationstheorie kann diese Entwicklung in verschiedener Weise gedeutet werden. Erstens kann man schreiben:

$$\psi = \sum_m \sqrt{N_m}\frac{a_m}{\sqrt{N_m}} e^{im\varphi}, \quad N_m = 2\pi \int |a_m|^2 \varrho\, dz\, d\varrho.$$

Die Faktoren von $\sqrt{N_m}$ sind zu jeder Zeit normierte Eigenfunktionen: $\sqrt{N_m}$ spielt die Rolle einer Wahrscheinlichkeitsamplitude und es ist N_m die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Komponente M_z den Wert $m\frac{h}{2\pi}$ besitzt. Man kann aber auch $a(z, \varrho, t)$ selbst als Wahrscheinlichkeitsamplitude auffassen; z und ϱ sind dabei Parameter nach der Art der r in Formel (24) und die Eigenfunktionen sind die zeitunabhängigen Größen $e^{im\varphi}$; sie sind normiert in bezug auf die Dichtefunktion $2\pi\varrho$[1]). Wir haben eine quantenmechanische Transformation vor uns,

[1]) Um das Schema (24) bis (26) genau beizubehalten, müßte man für die Eigenfunktionen schreiben:

$$S_m(z'\varrho'; z\,\varrho\,\varphi) = \frac{1}{2\pi\varrho}\,\delta(z-z')\,\delta(\varrho-\varrho')\,e^{im\varphi}$$

und für die Entwicklung (138):

$$\psi = \sum_m \iint a_m(z', \varrho', t) S_m(z', \varrho'; z, \varrho, \varphi)\cdot 2\pi\varrho' d\varrho' dz', \qquad a_m = \int S_m^*\, \psi d\tau.$$

Diese Gleichungen sind aber äquivalent mit (138).

bei der zwei Koordinaten, z und ϱ, nicht mittransformiert werden; nur der Winkel φ hat für den Index m Platz gemacht. Auch bei dieser Auffassung ergibt sich [vgl. (67)] der Ausdruck für N_m sofort als die Wahrscheinlichkeit, daß $M_z = m\frac{h}{2\pi}$.

Ist der Energieoperator H mit M_z vertauschbar, d. h. ist M_z ein Integral des Problems (klassisch: M_z ist konstant), so ist N_m eine zeitunabhängige Zahl. Eventuell kann N_m gleich 0 sein für alle m außer für $m = m_0$ ($N_{m_0} = 1$); die Impulskomponente hat sodann den wohldefinierten Wert $m_0\frac{h}{2\pi}$. Es entspricht dies der „Quantisierung" des Impulsmomentes um eine Achse in der älteren Quantentheorie.

Die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung nimmt folgende Form an (vgl. § 42):

$$\sum_{m'} H_{m\,m'}\, a_{m'}\,(z,\varrho,t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\, a_m(z,\varrho,t), \tag{139}$$

wo die $H_{m\,m'}$ ein unendliches System von Operatoren bilden, die auf Funktionen von z und ϱ wirken. Wenn H der ursprüngliche Operator ist, der auf eine Funktion von x, y, z oder z, ϱ, φ wirkte, so findet man mittels (93), (138):

$$\begin{aligned} -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a_m}{\partial t} &= \frac{1}{2\pi}\int e^{-im\varphi} H\psi\, d\varphi = \frac{1}{2\pi}\sum_{m'}\int e^{-im\varphi} H a_{m'}\, e^{im'\varphi} d\varphi, \\ H_{m\,m'} &= \frac{1}{2\pi}\int e^{-im\varphi} H e^{im'\varphi}\, d\varphi. \end{aligned} \tag{140}$$

Da M_z nach (132) nicht mit M_x und M_y vertauschbar ist, existiert kein System von gemeinschaftlichen Eigenfunktionen für M_z und M_x oder für M_z und M_y. Dagegen wird wohl wegen der Vertauschbarkeit von M_z und M^2 ein gemeinschaftliches System von Eigenfunktionen für diese zwei Größen existieren.

Wir untersuchen zuerst *die Eigenfunktionen vom Quadrate des Impulsmomentes* für sich. Wir behaupten: *Diese sind die* LAPLACE*schen Kugelfunktionen multipliziert mit einer willkürlichen Funktion vom Abstand r zum Koordinatenanfangspunkt.* Im Interesse späterer Anwendungen gehen wir kurz auf die Definition und Eigenschaften der Kugelfunktionen ein[1]). Ein Raumpunkt ist definiert durch seinen Abstand r und die Richtung des Radiusvektors. Letztere hängt von zwei Parametern ab, etwa Polabstand ϑ und Azimut φ; wir bezeichnen sie kurz mit dem Symbol ω, das etwa als ein Punkt auf der Einheitskugel aufgefaßt werden kann. Ein Raumwinkelelement sei $d\omega$ und es bedeute $\int \ldots d\omega$ Integration über alle Raumrichtungen. Eine LAPLACEsche Kugelfunktion, oder kurzweg Kugelfunktion $Y_l(\omega)$ ist definiert als ein durch r^l dividiertes homogenes Polynom l-ten Grades in x, y, z, das der LAPLACEschen Differentialgleichung genügt („harmonisches Polynom" l-ten Grades):

$$Y_l(\omega) = r^{-l} H_l(x,y,z), \qquad \Delta H_l = 0. \tag{141}$$

[1]) Vgl. etwa COURANT-HILBERT, Methoden der mathematischen Physik, Kap. 7; WHITTAKER und WATSON, Modern Analysis, Kap. 18.

Ein willkürliches Polynom l-ten Grades H_l enthält $(l+1)(l+2)/2$ willkürliche Koeffizienten; ΔH_l enthält $(l-1)\,l/2$ Koeffizienten, die linear von den ersteren abhängen. Setzt man ΔH_l gleich 0, so kann man also nur

$$(l+1)(l+2)/2 - (l-1)\,l/2 = 2\,l+1$$

Koeffizienten willkürlich wählen, d. h. es existieren $2\,l+1$ harmonische Polynome (und ebenso viele Kugelfunktionen) l-ten Grades, welche untereinander linear unabhängig sind.

Eine Lösung von $\Delta H_l = 0$ wird offenbar gegeben durch:

$$H_l = T^l = (a\,x + b\,y + c\,z)^l, \tag{142}$$

$$a^2 + b^2 + c^2 = 0. \tag{143}$$

Hier sind a, b, c drei Zahlen, die wegen (143) nicht alle zugleich reell sein können. Man kann sie allgemein in folgender Form schreiben:

$$a = \frac{\xi^2 - \eta^2}{2}, \qquad b = \frac{\xi^2 + \eta^2}{2\,i}, \qquad c = -\,\xi\,\eta, \tag{144}$$

wo ξ und η zwei willkürliche komplexe Zahlen sind. Einsetzen in (142) macht H_l zu einem in ξ und η homogenen Polynom $2\,l$-ten Grades:

$$H_l = 2^{-l}\left\{\xi^2(x - i\,y) - 2\,\xi\,\eta\,z - \eta^2(x + i\,y)\right\}^l = \sum_{m=-l}^{m=+l} \xi^{l-m}\,\eta^{l+m}\,Q_l^m(x,y,z). \tag{145}$$

Einsetzen in (141) gibt:

$$\sum_m \xi^{l-m}\,\eta^{l+m}\,\Delta Q_l^m = 0.$$

Jedes der Polynome Q_l^m ist also für sich harmonisch. Damit haben wir eben eine spezielle Darstellung von $2\,l+1$ linear unabhängigen Polynomen l-ten Grades gewonnen. Unter Einführung von Polarkoordinaten

$$z = r\cos\vartheta, \qquad x \pm i\,y = r\sin\vartheta\,e^{\pm i\varphi} \tag{146}$$

und mit den Substitutionen

$$\xi = X e^{\frac{i\varphi}{2}}, \quad \eta = Y e^{-\frac{i\varphi}{2}}, \quad \sigma = \cos\vartheta + \frac{Y}{X}\sin\vartheta, \quad \tau = \cos\vartheta - \frac{X}{Y}\sin\vartheta$$

nimmt (145) die Form

$$T^l = \left(\frac{r}{2}\right)^l [X^2\sin\vartheta - 2\,X\,Y\cos\vartheta - Y^2\sin\vartheta]^l = \left(\frac{r}{2}\right)^l X^{2l}\left(\frac{1-\sigma^2}{\sin\vartheta}\right)^l$$
$$= \left(\frac{r}{2}\right)^l Y^{2l}\left(\frac{\tau^2-1}{\sin\vartheta}\right)^l$$

an. TAYLOR-Entwicklung nach Y/X bzw. X/Y ergibt:

$$T^l = \sum_m \left(\frac{r}{2}\right)^l X^{l-m} Y^{l+m} \frac{1}{(l+m)!}\left(\sin\vartheta \frac{d}{d\sigma}\right)^{l+m} \left(\frac{1-\sigma^2}{\sin\vartheta}\right)^l_{\sigma=\cos\vartheta}$$

$$= \sum_m \left(\frac{r}{2}\right)^l X^{l-m} Y^{l+m} \frac{(-1)^l}{(l-m)!}\left(-\sin\vartheta \frac{d}{d\tau}\right)^{l-m} \left(\frac{1-\tau^2}{\sin\vartheta}\right)^l_{\tau=\cos\vartheta}$$

$$= \left(\frac{r}{2}\right)^l \sum_m \frac{\xi^{l-m}\eta^{l+m}}{(l+m)!} \sin^m\vartheta e^{im\varphi}\left(\frac{d}{d\cos\vartheta}\right)^{l+m} (1-\cos^2\vartheta)^l$$

$$= \left(\frac{r}{2}\right)^l \sum_m \frac{\xi^{l-m}\eta^{l+m}}{(l-m)!} (-\sin\vartheta)^{-m} e^{im\varphi}\left(\frac{d}{d\cos\vartheta}\right)^{l-m} (1-\cos^2\vartheta)^l.$$

Vergleich dieser Formeln mit (145) lehrt uns zwei äquivalente Darstellungen von den $Q_l^m(x, y, z)$. Bezeichnen wir die zugehörigen Kugelfunktionen, die durch Division von Q_l^m mit $(-r)^l$ entstehen, mit $P_l^m(\vartheta, \varphi)$ (in der Literatur wird oft $P_l^m(\cos\vartheta)\, e^{im\varphi}$ geschrieben):

$$T^l = (-r)^l \sum_m \xi^{l-m} \eta^{l+m} P_l^m, \tag{147}$$

so gilt

$$P_l^m(\vartheta, \varphi) = \frac{\sin^m\vartheta\, e^{im\varphi}}{2^l(l+m)!}\left(\frac{d}{d\cos\vartheta}\right)^{l+m}(\cos^2\vartheta-1)^l \qquad (m=0, \pm1, \cdots \pm l) \tag{148}$$

$$= \frac{(-\sin\vartheta)^{-m} e^{im\varphi}}{2^l(l-m)!}\left(\frac{d}{d\cos\vartheta}\right)^{l-m}(\cos^2\vartheta-1)^l,$$

$$P_l^{*m}(\vartheta, \varphi) = (-1)^m P_l^{-m}(\vartheta, \varphi).$$

Für $m = 0$ hängt $P_l^0(\vartheta, \varphi)$ nur von ϑ ab und ist ein Polynom in $\cos\vartheta$. Die Funktionen $P_l^0(\vartheta, \varphi)$ oder kurzweg $P_l(\cos\vartheta)$ sind die *Legendreschen* oder *zonalen Kugelfunktionen*; die Funktionen $P_l^m(\vartheta, \varphi)$ heißen die *tesseralen Kugelfunktionen*. Allgemein bezeichnen wir die $P_l^m(\vartheta, \varphi)$ als die *polaren Kugelfunktionen*. Eine willkürliche Kugelfunktion l-ten Grades kann immer linear in den P_l^m ausgedrückt werden: $Y_l(\omega) = \sum_m b_m P_l^m(\vartheta, \varphi)$.

Zwei Kugelfunktionen $Y_{l_1}(\omega)$ und $Y_{l_2}(\omega)$ besitzen folgende Orthogonalitätseigenschaft:

$$\int Y_{l_1}^*(\omega)\, Y_{l_2}(\omega)\, d\omega = 0, \qquad (l_1 \neq l_2). \tag{149}$$

Das Zeichen * wäre an und für sich überflüssig, da Y^* selbst eine Kugelfunktion ist. Man beweist (149) leicht mittels des GREENschen Integralsatzes[1]). Aus der Mathematik entnehmen wir nun den Satz, daß eine beliebige eindeutige Funktion $f(\omega)$ von ω immer nach Kugelfunktionen entwickelt werden kann:

$$f(\omega) = \sum_{l=0}^{\infty} Y_l(\omega) = \sum_{lm} b_{lm} P_l^m. \tag{150}$$

---

[1]) Aus diesem findet man ja sofort:

$$\int (H_{l_1}^* \Delta H_{l_2} - H_{l_2} \Delta H_{l_1}^*) dV = \oint \left(H_{l_1}^* \frac{\partial H_{l_2}}{\partial r} - H_{l_2} \frac{\partial H_{l_1}^*}{\partial r}\right) dS,$$

wo die Integration über das Volumen, bzw. über die Oberfläche einer Kugel erstreckt ist. Das erste Glied verschwindet wegen (141); das zweite ist gleich $(l_2 - l_1) r^{l_1+l_2+1} \int Y_{l_1}^* Y_{l_2} d\omega$.

Es leisten die Y_l somit für die Kugel, was die Kreisfunktionen $\cos m\varphi$, $\sin m\varphi$, $e^{im\varphi}$ (m ganzzahlig) für den Kreis liefern (jede auf einem Kreis eindeutige Funktion, d. h. eine periodische Funktion von φ mit Periode 2π, kann in eine FOURIER-Reihe entwickelt werden).

Zurückkehrend zum Operator M^2 behaupten wir zunächst, daß die harmonischen Polynome (142) der Differentialgleichung

$$M^2_{\mathrm{op}} H_l = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 l\,(l+1) H_l \tag{151}$$

genügen[1]). Nun folgt aus der Bedeutung von M_z (vgl. S. 167), daß $M^2_{\mathrm{op}} f\,(x, y, z)$ seiner Bedeutung nach nur abhängt von der Änderung von f auf der Kugel, welche durch x, y, z geht[2]). Man darf also ungestraft das H_l auf beiden Seiten von (151) mit einer beliebigen Funktion $f(r)$ als Faktor versehen. Dasselbe folgt auch, wenn man beide Glieder von (151) vorne mit $f(r)$ multipliziert und auf (135) achtet:

$$f(r) M^2_{\mathrm{op}} H_l = M^2_{\mathrm{op}} f(r) H_l = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 l\,(l+1) f(r)\, H_l,$$

oder

$$M^2_{\mathrm{op}} g(r)\, Y_l(\omega) = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 l(l+1)\, g(r)\, Y_l(\omega). \tag{152}$$

Da gemäß (150) die $Y_l\,(\omega)$ ein vollständiges System bilden, nach dem eine beliebige Funktion von ω entwickelt werden kann, bilden also die Kugelfunktionen, multipliziert mit willkürlichen Funktionen von r, das vollständige System der Eigenfunktionen von M^2. Die Eigenwerte sind gegeben durch

$$(M^2_{\mathrm{op}})_e = l(l+1)\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2, \qquad l = 0, 1, 2\ldots \tag{153}$$

Man nennt l *die Quantenzahl des totalen Impulsmomentes*. Es entspricht diese Formel der *Quantisierung des totalen Impulsmomentes* in der älteren Quantentheorie. Hier hatte man die Regel: ist der Absolutwert des totalen Impulsmomentes eines Teilchens zeitlich konstant, so ist es immer einem ganzzahligen Vielfachen von $h/2\pi$ gleichzusetzen. Das Quadrat des Absolutwertes wäre also gleich $l^2\,(h/2\pi)^2$. Demgegenüber gibt (153) den richtigen quantenmechanischen Ausdruck $l\,(l+1)\,(h/2\pi)^2$.

Gleichung (149) drückt einfach die allgemeine Orthogonalität der Eigenfunktionen von M^2 aus. Diese sind $(2l+1)$-fach entartet in bezug auf ihre

---

[1]) $M_x T^l = \frac{h}{2\pi i}\, l\,(yc - zb)\, T^{l-1}$, $M_x^2 T^l = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \{l\,(yb+zc)\, T^{l-1} - l\,(l-1)\,(yc-zb)^2 T^{l-2}\}$

$M^2 T^l = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \{2l T^l + l\,(l-1)\,[T^2 - r^2(a^2+b^2+c^2)] T^{l-2}\} = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 l\,(l+1) T^l$.

[2]) Man könnte schreiben:

$$M^2_{\mathrm{op}} = \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi_x{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi_y{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varphi_z{}^2}\right),$$

wo φ_x, φ_y, φ_z, sich auf das Azimut um die x, y, bzw. z-Achse beziehen. Diese φ sind aber nicht voneinander unabhängige Koordinaten.

Abhängigkeit von ω und unendlichfach entartet, was ihre r-Abhängigkeit betrifft. Man kann in unendlichfacher Weise jeweils $2l+1$ untereinander orthogonale Kugelfunktionen $Y_l(\omega)$ konstruieren. Die polaren Kugelfunktionen P_l^m [vgl. (148)] liefern das einfachste Beispiel eines solchen Orthogonalsystems; denn aus der Abhängigkeit vom Azimut erkennt man sofort (man beachte $d\omega = d\varphi\, d\cos\vartheta$)

$$\int P_l^{*m_1}(\vartheta,\varphi)\, P_l^{m_2}(\vartheta,\varphi)\, d\omega = \int_{-1}^{+1} P_l^{*m_1}(\cos\vartheta)\, P_l^{m_2}(\cos\vartheta)\, d\cos\vartheta \cdot \int_0^{2\pi} e^{i(m_2-m_1)\varphi} d\varphi = 0. \qquad (m_1 \neq m_2)$$

Vergleich mit (137) *zeigt, daß die P_l^m zu gleicher Zeit Eigenfunktionen des Impulsmomentes in der z-Richtung sind.* Bei vorgegebenem (nicht-negativem, ganzzahligem) l und ganzzahligem m besteht aber eine Eigenfunktion P_l^m nur dann, wenn $|m|$ kleiner als oder gleich l ist; dies entspricht dem klassischen Tatbestande, daß das Impulsmoment in irgendeiner Richtung niemals größer als das totale Impulsmoment sein kann.

Entwickeln wir also eine willkürliche Raumfunktion $f(x, y, z)$ oder $f(r, \vartheta, \varphi)$ nach den P_l^m, so gewinnen wir damit eine *Transformation auf die r, l, m-Darstellung, wo die Indizes l, m die Eigenwerte der zwei vertauschbaren Größen M^2 und M_z klassifizieren*:

$$f(r,\vartheta,\varphi) = \sum_{\substack{l,m \\ (|m|\leq l)}} b_{lm}(r)\, P_l^m(\vartheta,\varphi). \qquad (154)$$

Die Entwicklungskoeffizienten ergeben sich aus:

$$\int P_l^{*m}(\vartheta,\varphi)\, f(r,\vartheta,\varphi)\, d\omega = b_{lm}(r) \int P_l^{*m}(\vartheta,\varphi)\, P_l^m(\vartheta,\varphi)\, d\omega.$$

Das Integral im rechten Gliede findet man sofort mit Hilfe von (148) (wir schreiben $\cos\vartheta = \tau$, $d\omega = d\tau\, d\varphi$):

$$\int |P_l^m|^2 d\omega = \frac{2\pi(-1)^m}{2^{2l}(l+m)!\,(l-m)!} \int_{-1}^{+1} \left(\frac{d}{d\tau}\right)^{l+m} (\tau^2-1)^l \cdot \left(\frac{d}{d\tau}\right)^{l-m} (\tau^2-1)^l d\tau$$
$$= \frac{2\pi(2l)!}{2^{2l}(l+m)!\,(l-m)!} \int_{-1}^{+1} (1-\tau^2)^l d\tau = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{(l!)^2}{(l+m)!\,(l-m)!} = C_{lm}. \qquad (155)$$

Also gilt:

$$b_{lm} = \frac{1}{C_{lm}} \int P_l^{*m} f\, d\omega. \qquad (156)$$

Aus (154), (156) folgt:

$$\int |f|^2 dx\, dy\, dz = \int |f|^2 r^2 dr\, d\omega = \sum_{lm} \int_0^\infty |b_{lm}(r)|^2\, C_{lm}\, r^2 dr.$$

Man kann also sagen, die P_l^m bilden ein Orthogonalsystem von Eigenfunktionen von M^2 und M_z, welches von r, ϑ, φ auf r, l, m transformiert. Sie sind normiert in bezug auf eine Dichtefunktion $C_{lm} r^2$.[1])

[1]) Um das Schema (76) vollkommen beizubehalten, müßte man eigentlich für die Eigenfunktionen schreiben:

$$S_{lm}(r';\, r\vartheta\varphi) = \frac{1}{r^2 C_{lm}}\, \delta(r'-r)\, P_l^m(\vartheta,\varphi)$$

und anstatt (154), (156) hätte man die äquivalenten Formeln:

$$f(r\vartheta\varphi) = \sum_{lm} \int b_{lm}(r') S_{lm}(r';\, r\vartheta\varphi) r'^2 C_{lm} dr', \quad b_{lm} = \int S_{lm}^* f\, d\tau.$$

Führt ein Operator Ω eine Raumfunktion $f^{(1)}$ in $f^{(2)}$ über:

$$f^{(2)} = \Omega f^{(1)},$$

so hat man nach Transformation auf r, l, m:

$$b^{(2)}_{lm} = \frac{1}{C_{lm}} \int P^{*m}_l \Omega f^{(1)} d\omega = \frac{1}{C_{lm}} \sum_{l'm'} \int P^{*m}_l \Omega b^{(1)}_{l'm'} P^{m'}_{l'} d\omega = \sum_{l'm'} \Omega_{lm,\,l'm'} b^{(1)}_{l'm'},$$

$$\Omega_{lm,l'm'} = \frac{1}{C_{lm}} \int P^{*m}_l \Omega P^{m'}_{l'} d\omega. \tag{157}$$

Die $\Omega_{lm,l'm'}$ bilden eine unendliche Matrix, deren Elemente Operatoren sind, die auf r wirken. In einfachen Fällen können sie sich zu Funktionen von r oder gar zu Konstanten reduzieren.

Wir wollen einige Beispiele von Operatoren in der r, l, m-Darstellung näher untersuchen, an erster Stelle die Operatoren, welche M_x, M_y, M_z, M^2 entsprechen. Nach S. 152 [vgl. (105)] müssen M_z und M^2 zu Diagonalmatrizen werden. Aus (153), (136) finden wir sofort:

$$\begin{aligned} (M^2)_{lm,l'm'} &= \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 l\,(l+1)\,\delta_{ll'}\delta_{mm'} \\ (M_z)_{lm,l'm'} &= \frac{h}{2\pi}\, m\,\delta_{ll'}\delta_{mm'}. \end{aligned} \tag{158}$$

M_x und M_y sind vertauschbar mit M^2 und werden deshalb Diagonalmatrizen in bezug auf l; mit M_z sind sie aber nicht vertauschbar und ihre Matrizen werden nicht-diagonal Elemente in bezug auf m aufweisen. Aus der Vertauschbarkeit mit M^2 folgt, daß die Ausdrücke $M_x Y_l(\omega)$ und $M_y Y_l(\omega)$ selbst Kugelfunktionen l-ten Grades sind. Man zeigt leicht:

$$\begin{aligned} (M_x + iM_y)_{\mathrm{op}}\, P^{m-1}_l &= -\frac{h}{2\pi}\,(l+m)\,P^m_l, \\ (M_x - iM_y)_{\mathrm{op}}\, P^{m+1}_l &= -\frac{h}{2\pi}\,(l-m)\,P^m_l. \end{aligned} \qquad (P^m_l = 0 \text{ für } |m| > l) \tag{159}$$

Beweis:

$$M_x T^l = l\,T^{l-1}(yp_z - zp_y)_{\mathrm{op}}\,(ax+by+cz) = \frac{h}{2\pi i}\,l\,(yc-zb)\,T^{l-1},$$

$$M_y T^l = \frac{h}{2\pi i}\,l\,(za-xc)\;T^{l-1}, \quad (M_x \pm iM_y)\,T^l = \frac{h}{2\pi i}\,l\,(c\,[\mp ix + y] + z\,[-b \pm ia])\,T^{l-1}.$$

Einführung von (144) gibt:

$$(M_x + iM_y)\,T^l = \frac{h}{2\pi i}\,l\,(-\xi\eta\,[-ix+y] + i\,\xi^2 z)\,T^{l-1} = \frac{-h}{2\pi i}\,l\,i\,\xi\,\frac{\partial T}{\partial \eta}\,T^{l-1} = -\frac{h}{2\pi}\,\xi\,\frac{\partial (T^l)}{\partial \eta}$$

$$(M_x - iM_y)\,T^l = \qquad\qquad = -\frac{h}{2\pi}\,\eta\,\frac{\partial (T^l)}{\partial \xi}.$$

Unter Benutzung von (147) folgt:

$$\sum_m (M_x \pm i\,M_y)\,\xi^{l-m}\,\eta^{l+m} P_l{}^m = \sum_m -\frac{h}{2\pi}\,\xi^{l-m\pm 1}\,\eta^{l+m\mp 1} P_l{}^m (l \pm m).$$

Vergleich der Koeffizienten auf beiden Seiten dieser Gleichung liefert (159).

Aus (157), (159) folgt:

$$(M_x \pm iM_y)_{l,\,m;\,l,\,m\mp 1} = -\frac{h}{2\pi}\,(l \pm m) \tag{160}$$

und alle anderen Matrixelemente sind 0.

Die hieraus durch Addition und Subtraktion berechneten Matrizen für M_x und M_y sind nicht hermitesch; das liegt daran, daß die Funktionen und Operatoren in der r, l, m-Darstellung normiert sind in bezug auf die Dichtefunktion $C_{lm}\, r^2$, welche noch von m abhängt. Es ist oft bequem, es so einzurichten, daß die Dichtefunktion einfach gleich r^2 wird. Dazu müssen wir die polaren Kugelfunktionen, nach denen entwickelt wird, anders normieren, und zwar so, daß das Quadrat ihres Absolutwertes über alle Richtungen integriert unabhängig von m wird, etwa gleich 1. Man erreicht dies [vgl. (155)] durch Einführung von:

$$\underline{P}_l^m = (-1)^m C_{lm}^{-1/2} P_l^m, \qquad \int |\underline{P}_l^m|^2 d\omega = 1. \tag{161}$$

Der Faktor $(-1)^m$ ist eingeführt, um engeren Anschluß an die üblichen Formeln zu erzielen. Unter Benutzung der $\underline{P}_l^m$ verschwindet der Faktor C_{lm} in (156), (157). Formel (158) bleibt unverändert, während man anstatt (159), (160) jetzt zu schreiben hat:

$$(M_x \pm i M_y)_{\mathrm{op}}\, C^{1/2}_{l,m\mp1}\, \underline{P}_l^{m\mp1} = \frac{h}{2\pi}(l \pm m)\, C^{1/2}_{lm}\, \underline{P}_l^m$$

$$(M_x \pm i M_z)_{l,m;\,l,m\mp1} = \frac{h}{2\pi}\, C^{1/2}_{l,m}\, C^{-1/2}_{l,m\mp1}\,(l \pm m) = \frac{h}{2\pi}\sqrt{(l \pm m)(l \mp m + 1)}. \tag{162}$$

Hieraus ergeben sich hermitesche Matrizen in m, m' für M_x und M_y, deren Bild folgendermaßen ausschaut. Das Bild der M_z-Matrix haben wir hinzugefügt.

$\frac{2\pi}{h} M_x$

$m \backslash m'$	l	$l-1$	$l-2$	$\ldots$	$-l+1$	$-l$
l	0	$\frac{1}{2}\sqrt{2l\cdot 1}$	0			
$l-1$	$\frac{1}{2}\sqrt{2l\cdot 1}$	0	$\frac{1}{2}\sqrt{(2l-1)2}$		0	
$l-2$	0	$\frac{1}{2}\sqrt{(2l-1)2}$	0	$\ddots$	$\ddots$	
$\vdots$			$\ddots$	$\ddots$	$\ddots$	
$-l+1$		0		$\ddots$	0	$\frac{1}{2}\sqrt{1\cdot 2l}$
$-l$					$\frac{1}{2}\sqrt{1\cdot 2l}$	0

$\frac{2\pi}{h} M_y$

$m \backslash m'$	l	$l-1$	$l-2$	$\ldots\ldots$
l	0	$-\frac{i}{2}\sqrt{2l\cdot 1}$	0	
$l-1$	$\frac{i}{2}\sqrt{2l\cdot 1}$	0	$-\frac{i}{2}\sqrt{(2l-1)2}$	
$l-2$	0	$\frac{i}{2}\sqrt{(2l-1)2}$	0	$\ddots$
$\vdots$			$\ddots$	$\ddots$

$\frac{2\pi}{h} M_z$

$m \backslash m'$	l	$l-1$	$\ldots$	$-l+1$	$-l$
l	l	0	$\ddots$		
$l-1$	0	$l-1$	$\ddots$	$\ddots$	
$\vdots$		$\ddots$	$\ddots$	$\ddots$	
$-l+1$			$\ddots$	$-l+1$	0
$-l$				0	$-l$

An diesen Matrizen bestätigt man leicht das Zurechtbestehen der Vertauschungsrelationen (132).

Die Transformation der Operatoren x_{op}, y_{op}, z_{op} und $p_{x\mathrm{op}}$, $p_{y\mathrm{op}}$, $p_{z\mathrm{op}}$ erhält man mittels der Formeln [vergl. (157)]:

$$\begin{aligned} z\,b(r)\,P^m_{l-1} &= \Big(\frac{l-1}{2l-1}\,P^m_{l-2} + \frac{(l+m)\,(l-m)}{l\,(2\,l-1)}\,P^m_l\Big)\,b(r)\,r \\ (x \pm i y)\,b\,P^m_{l-1} &= \mp\Big(\frac{l-1}{2l-1}\,P^{m\pm1}_{l-2} - \frac{(l\pm m+1)\,(l\pm m)}{l\,(2\,l-1)}\,P^{m\pm1}_l\Big)\,br \\ \frac{2\pi i}{h}\,p_z\,b\,P^m_{l-1} &= \frac{l-1}{2l-1}\,P^m_{l-2}\,r^{-l}\,\frac{d}{dr}\,(br^l) + \frac{(l+m)\,(l-m)}{l\,(2\,l-1)}\,P^m_l\,r^{l-1}\,\frac{d}{dr}\,(br^{-l+1}) \end{aligned} \tag{163}$$

$$\begin{aligned} &\frac{2\pi i}{h}\,(p_x \pm i p_y)\,b\,P^m_{l-1} \\ &= \mp\Big(\frac{l-1}{2l-1}\,P^{m\pm1}_{l-2}\,r^{-l}\,\frac{d}{dr}\,(br^l) - \frac{(l\pm m+1)\,(l\pm m)}{l\,(2\,l-1)}\,P^{m\pm1}_l\,r^{l-1}\,\frac{d}{dr}\,(br^{-l+1})\Big). \end{aligned} \tag{164}$$

Ableitung: A, B, C, seien drei willkürliche Zahlen. Wir setzen:

$$V = (A\,x + B\,y + C\,z)\,T^l, \qquad W = (A\,a + B\,b + C\,c)\,r^2\,T^{l-1}.$$

Man findet:

$$\Delta\,V = 2\,l\,(A\,a + B\,b + C\,c)\,T^{l-1}, \qquad \Delta\,W = 2\,(2\,l+1)\,(A\,a + B\,b + C\,c)\,T^{l-1}.$$

Es ist also $V - \frac{l}{2l+1}\,W$ eine Kugelfunktion $(l+1)$-ten Grades. Führt man wieder ξ, η ein mittels (144), so bestätigt man leicht:

$$(A\,x + B\,y + C\,z)\,T^l = \frac{l}{2l+1}\,(A\,a + B\,b + C\,c)\,r^2\,T^{l-1} + \frac{1}{2\,(l+1)\,(2l+1)}\,D\,T^{l+1},$$

wo D steht für den Differentialoperator:

$$D = (A + i\,B)\,\frac{\partial^2}{\partial\xi^2} - 2\,C\,\frac{\partial^2}{\partial\xi\,\partial\eta} - (A - i B)\,\frac{\partial^2}{\partial\eta^2}.$$

Führt man sodann (147) ein, und vergleicht man die Koeffizienten von $\xi^{l-m}\,\eta^{l+m}$ und von A, B, C links und rechts, so folgen die Formeln (163) sofort. Macht man Gebrauch von den Formeln:

$$\frac{2\pi i}{h}\,p_z\,f(r)\,T^l = \frac{\partial}{\partial z}\,f(r)\,T^l = \frac{1}{r}\,\frac{df}{dr}\cdot z\,T^l + l\,f(r)\cdot c\,T^{l-1}, \text{ usw.},$$

so erhält man in ähnlicher Weise leicht die Ausdrücke (164).

Mittels (163) und (164) berechnet man unmittelbar die Matrixkomponenten von x_{op}, y_{op}, z_{op}, $p_{x\mathrm{op}}$, $p_{y\mathrm{op}}$, $p_{z\mathrm{op}}$ in bezug auf die P^m_l oder auf die $\underline{P}^m_l$. Man sieht, daß bei gegebenem l und l' die Abhängigkeit dieser Matrixelemente von m und m' dieselbe ist für z und p_z; ebenso für x und p_x, und für y und p_y. Auf ihre explizite Form gehen wir hier nicht ein.

Schließlich untersuchen wir noch die Transformation des Operators

$$p^2_{\mathrm{op}} = -\Big(\frac{h}{2\pi}\Big)^2\,\Delta.$$

Mit Hinblick auf (157) müssen wir $p_{\mathrm{op}}^2 b(r) P_l^m$ ausrechnen. Man findet

$$p_{\mathrm{op}}^2 b(r) P_l^m = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \left\{ -\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(br) + \frac{l(l+1)}{r^2} b \right\} P_l^m$$
$$= -\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \left\{ \frac{d^2}{dr^2}\left(\frac{b}{r^l}\right) + \frac{2(l+1)}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{b}{r^l}\right) \right\} r^l P_l^m. \tag{165}$$

Ableitung:

$$\Delta(f(r) T^l) = \Delta(f(r)) \cdot T^l + 2(\mathrm{grad}\, f(r) \cdot \mathrm{grad}\, T^l)$$
$$= \left(\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{df}{dr} + \frac{2l}{r}\frac{df}{dr}\right) T^l = \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2(l+1)}{r}\frac{d}{dr}\right) f \cdot T^l. \tag{165a}$$

Setzt man für f den Ausdruck b/r^l und für T^l den Ausdruck (147) ein, so folgt (165). Vergleich mit (157) zeigt, daß erwartungsgemäß (p^2 vertauscht mit M^2 und M_z) der Operator p^2 in der r, l, m-Darstellung Diagonalmatrix ist in bezug auf l und m:

$$(p^2)_{lm,\, l'm'} = \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \left[-\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \delta_{ll'} \delta_{mm'}.$$

Aus dieser Formel folgt die Identität:

$$p_{\mathrm{op}}^2 = \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} M_{\mathrm{op}}^2, \tag{166}$$

wo $\frac{\partial}{\partial r}$ Differentiation in der Richtung des Radiusvektors bedeutet. Diese Identität hätte man auch mittels elementarer Rechnung sofort aus (131) ableiten können, wenn man bedenkt, daß gilt:

$$x p_x + y p_y + z p_z = r \frac{\partial}{\partial r}.$$

Schreibt man den bekannten [etwa mittels des Verfahrens (14) erhältlichen] Ausdruck hin, welcher entsteht, wenn man den LAPLACEschen Operator auf Polarkoordinaten transformiert:

$$\Delta \equiv \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2}\left\{ \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}, \tag{167}$$

so lehrt Vergleich von (166) und (167):

$$M_{\mathrm{op}}^2 = \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}. \tag{168}$$

Diese Gleichung hätte man auch durch explizite Transformation von M_x, M_y, M_z auf Polarkoordinaten finden können:

$$M_x = \frac{\hbar}{2\pi i}\left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \mathrm{ctg}\,\vartheta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right),$$
$$M_y = \frac{\hbar}{2\pi i}\left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\vartheta} - \mathrm{ctg}\,\vartheta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right),$$
$$M_z = \frac{\hbar}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Die Summe der Quadrate dieser Operatoren gibt eben (168). Die Eigenfunktionen von M^2 hätten wir sodann durch Betrachtung der Differentialgleichung

$$\left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 \left\{ \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial S}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 S}{\partial\varphi^2} \right\} = (M^2)_e S$$

gewinnen können mittels des Ansatzes (Separation der Koordinaten, vgl. S. 82)

$$S = f(\vartheta) e^{im\varphi},$$

$$\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{d}{d\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{df}{d\vartheta}\right) - \frac{m^2}{\sin^2\vartheta} f = -\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 (M^2)_e f.$$

Die Diskussion dieser Gleichung zeigt, daß sie nur überall endliche Lösungen besitzt, wenn M^2 den Eigenwert $\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 l(l+1)$ annimmt ($l = |m|, |m|-1, \ldots 0$). Die so erhaltenen Lösungen S sind eben die in (148) definierten Funktionen $P_l^m(\vartheta, \varphi)$.

§ 46. Massenteilchen im Zentralfelde. Wasserstoffatom.

Haben wir mit einem Massenpunkt in einem dreidimensionalen Kraftfelde zu tun [Potential $U(x, y, z)$], so können wir die Wahrscheinlichkeitsamplitude $a_{lm}(r, t)$ in bezug auf die polaren Kugelfunktionen einführen gemäß [vgl. (154)]:

$$\begin{aligned} \psi(r, \vartheta, \varphi, t) &= \sum_{lm} a_{lm}(r, t)\, P_l^m(\vartheta, \varphi), \\ 1 = \int |\psi|^2 d\tau &= \sum_{lm} \int_0^\infty |a_{lm}|^2 C_{lm}\, r^2 dr. \end{aligned} \tag{169}$$

Es ist $|a_{lm}|^2 C_{lm} r^2 dr$ die Wahrscheinlichkeit, daß der Abstand r zwischen r und $r + dr$ liegt, M^2 den Wert $\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 l(l+1)$ und M_z den Wert $m\frac{h}{2\pi}$ besitzt. Der Energieoperator ist gegeben durch $H_{\text{op}} = \frac{1}{2m} p_{\text{op}}^2 + U$, und die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung besitzt die Form eines unendlichen Systems simultaner Gleichungen. Mittels (166), (158), (157) findet man:

$$\frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(a_{lm} r) + \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{l(l+1)}{r^2} a_{lm}\right\} + \sum_{l'm'} U_{lm,\, l'm'} a_{l'm'} = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a_{lm}}{\partial t}. \tag{170}$$

Ist das Kraftfeld zentralsymmetrisch, d. h. hängt U nur von r ab, so wird $U_{lm,\, l'm'}$ eine Diagonalmatrix $U(r)\, \delta_{ll'} \delta_{mm'}$ und man hat für jedes l die einzige Gleichung

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}(a_{lm} r) + \frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{l(l+1)}{r^2} a_{lm} + U a_{lm} = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial a_{lm}}{\partial t} \tag{171}$$

zu lösen. Der Form nach ist das Problem also auf eine eindimensionale SCHRÖDINGER-Gleichung zurückgeführt, welche die Quantenzahl l des totalen Impulsmomentes als Parameter enthält.

Dieses entspricht vollkommen der klassischen Reduktion des Zentralfeldproblemes auf ein eindimensionales radiales Problem. Bezeichnen wir die mit r multiplizierte Wahrscheinlichkeitsamplitude mit $R_{lm}(r, t)$:

$$a_{lm}(r, t) \cdot r = R_{lm}(r, t),$$

so genügt $R_{lm}(r, t)$ der Gleichung:

$$\begin{aligned} H_{\text{op}} R &= -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial R}{\partial t}, \\ H_{\text{op}} &= \frac{1}{2m}\left\{\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{h^2}{4\pi^2}\frac{l(l+1)}{r^2}\right\} + U(r). \end{aligned} \tag{172}$$

Klassisch lautet die Energie nach Einführung von Polarkoordinaten:

$$H = \frac{1}{2m}\left(p_r^2 + \frac{M^2}{r^2}\right) + U, \tag{173}$$

wo p_r der zu r kanonisch konjugierte Impuls ist ($= m\dot{r}$) und M^2/r^2 als die potentielle Energie der Zentripetalkraft erscheint. Man darf also nach denselben Regeln wie bei einem eindimensionalen Problem aus (173) die SCHRÖDINGER-Gleichung (172) ableiten $\left(H \to H_{\text{op}};\quad p_r \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial r}\right)$, wenn man nur für M^2 den richtigen quantenmechanischen Eigenwert einsetzt.

Im besonderen kann man an der Hand von (172) die Eigenwerte und -funktionen des Zentralfeldproblems diskutieren. Diese Frage kann man aber leicht auch sofort im räumlichen Koordinaten erledigen, ohne sich explizite auf die transformierte Form der SCHRÖDINGER-Gleichung zu berufen. Die ursprüngliche SCHRÖDINGER-Gleichung lautet:

$$\Delta\varphi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - U(r)]\,\varphi = 0. \tag{174}$$

Da der Energieoperator mit M^2 vertauschbar ist, kann man die Lösungen in der Form

$$\begin{gathered}\varphi = b_l(r)\,Y_l(\omega) \quad \text{oder} \quad \varphi = f_l(r)\,(a\,x + b\,y + c\,z)^l, \\ b_l(r) = r^l f_l(r), \qquad a^2 + b^2 + c^2 = 0,\end{gathered} \tag{175}$$

schreiben. Einsetzen in (174) gibt sofort eine Differentialgleichung für b_l oder f_l. Wählt man den zweiten Ansatz (175), so hat man nur die einfache Rechnung (165a) auszuführen und man findet:

$$\frac{d^2 f_l}{dr^2} + \frac{2(l+1)}{r}\frac{df_l}{dr} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - U(r)]f_l = 0. \tag{176}$$

Daraus folgt für den „radialen Bestandteil" b_l der Wellenfunktion die Gleichung

$$\frac{d^2}{dr^2}(b_l r) + \left\{\frac{8\pi^2 m}{h^2}[E - U(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\}(b_l r) = 0. \tag{177}$$

Sie ist eben das Eigenwertproblem des Operators H_{op} in (172).

Die Gleichung (177) eignet sich unmittelbar zur qualitativen Diskussion des Eigenwertproblems (vgl. S. 55 ff.); dabei soll man beachten, daß der Wertbereich der Variablen r von 0 bis ∞ geht. Jeder Eigenwert E von (176) stellt im Hinblick auf die Eigenschaften der Kugelfunktionen einen $(2l+1)$-fach entarteten Eigenwert des dreidimensionalen Problems dar. Er entspricht einem stationären Zustand des Teilchens im Zentralfelde, bei dem die Quantenzahl des totalen Impulsmomentes gleich l ist. Im Sinne des Korrespondenzprinzips kann man diesen Zustand vergleichen mit einer klassischen Zentralbewegung, bei der das Impulsmoment senkrecht zur Bahnebene gleich $l\frac{h}{2\pi}$ ist. Die $(2l+1)$-fache Entartung entspricht der Willkür in der Orientierung der Bahnebene im Raume. Wählt man für $Y_l(\omega)$ in (175) eine der polaren Kugelfunktionen $P_l^m(\vartheta\varphi)$ $(m = l, l-1, \ldots -l)$,

so haben wir in der Tat eine Situation vor uns, wo das Impulsmoment entlang der Polarachse den Wert $m\frac{h}{2\pi}$ besitzt; dies entspricht im klassischen Bilde der Zentralbahn einer gewissen Orientierung der Bahnebene in bezug auf diese Achse. Hätte man aber für $Y_l(\omega)$ eine willkürliche Kugelfunktion l-ten Grades gewählt, so wäre es im allgemeinen nicht mehr möglich, die entsprechende Situation einer klassischen orientierten Bahnebene analog zu setzen.

Der Fall einer anziehenden Zentralkraft, welche dem Quadrat des Abstandes umgekehrt proportional ist, entspricht dem *Problem eines Elektrons im Kraftfeld eines positiven Kernes* (Wasserstoffatom, einfach ionisiertes Heliumatom usw.), wenn man den Kern als Kraftzentrum im Koordinatenursprung auffaßt. Die potentielle Energie wird in diesem Fall durch das COULOMBsche *Potential* dargestellt:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r}. \tag{178}$$

Es bezeichnen Ze die Kernladung und $-e$ die Elektronenladung, während m in (176) die Elektronenmasse bedeutet. Bei der strengen Behandlung des Systems als Zweiteilchenproblem kommt auch genau die Gleichung (174) zum Vorschein; nur bedeutet m sodann die reduzierte Masse des Systems:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_{\text{Elektron}}} + \frac{1}{m_{\text{Kern}}}, \tag{179}$$

und es sind x, y, z die relativen Koordinaten der zwei Teilchen.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung für das Zweiteilchensystem heißt [vgl. (3. 26)]:

$$\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left(\frac{1}{2m_1}\Delta_1\psi + \frac{1}{2m_2}\Delta_2\psi\right) + U(r)\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t}, \tag{180}$$

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \qquad r^2 = (x_1-x_2)^2 + (y_1-y_2)^2 + (z_1-z_2)^2.$$

x_1, y_1, z_1, m_1 bzw. x_2, y_2, z_2, m_2 sind die Koordinaten und Masse des Elektrons bzw. des Kernes. Einführung der Schwerpunktskoordinaten X, Y, Z und der relativen Koordinaten x, y, z:

$$(m_1+m_2)X = m_1x_1 + m_2x_2 \text{ usw.}, \qquad x = x_1 - x_2 \text{ usw.}$$

verwandelt (180) in:

$$\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\left[\frac{1}{m_1+m_2}\Delta_S\psi + \left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_1}\right)\Delta_r\psi\right] + U(r)\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t},$$

$$\Delta_S = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}, \qquad \Delta_r = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Diese Gleichung wird mittels Separation der Koordinaten folgendermaßen gelöst:

$$\begin{gathered}\psi = \psi_s(XYZt)\cdot\psi_r(xyzt),\\ \frac{1}{2(m_1+m_2)}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\Delta_S\psi_S = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi_S}{\partial t},\\ \frac{1}{2}\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2\Delta_r\psi_r + U(r)\psi_r = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi_r}{\partial t}.\end{gathered} \tag{181}$$

Die erste Gleichung ist die SCHRÖDINGER-Gleichung eines freien Massenpunktes mit Masse m_1+m_2, die zweite ist eben die SCHRÖDINGER-Gleichung eines Teilchens mit der reduzierten Masse $m = \frac{m_1m_2}{m_1+m_2}$ im Potentialfelde $U(r)$. Wir haben hier die genaue Analogie der klassischen *Elimination des Schwerpunktes* vor uns.

Schreiben wir ähnlich wie in Abschnitt 2, § 17, die Gleichung (177) in der Form

$$\frac{d^2R}{dr^2} + C\,(E - V)\,R = 0,$$
$$R = r \cdot b(r), \qquad C = \frac{8\pi^2 m}{h^2}, \qquad V = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{l(l+1)}{Cr^2}, \tag{182}$$

so wird der Verlauf von $C\,(E - V)$ qualitativ durch Fig. 11 oder 12 wiedergegeben, je nachdem $l > 0$ oder $l = 0$ ist.

Für $l > 0$ liefert das qualitative Verfahren in § 17 und § 23 sofort das Resultat: *Ist E negativ, so gibt es eine Reihe von diskreten Energiewerten*, welche alle größer sind als der Minimalwert V_M von V. Die zugehörigen Eigenfunktionen

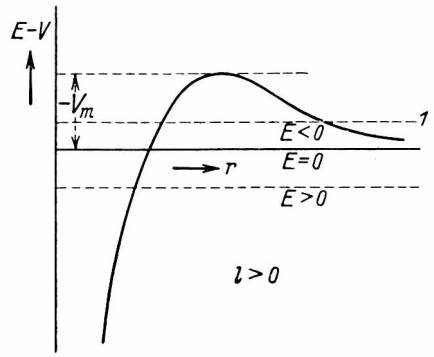


Fig. 11. Nicht verschwindendes Impulsmoment ($l > 0$).

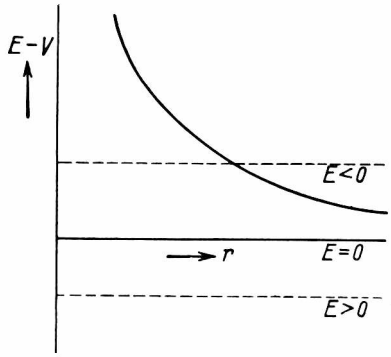


Fig. 12. Verschwindendes Impulsmoment ($l = 0$).

Zur Diskussion der Eigenwerte und radialen Eigenfunktionen des Systems: geladenes Massenteilchen im COULOMB-Felde.

gehen nach 0, sowohl wenn r nach 0, wie wenn r nach ∞ strebt. Sie werden unterschieden durch die Anzahl der Nullpunkte von R zwischen 0 und ∞. *Jeder positive E-Wert dagegen stellt einen uneigentlichen Eigenwert des Problems dar*; die zugehörigen Eigenfunktionen fangen bei $r = 0$ mit 0 an und verhalten sich für $r \to \infty$ oszillatorisch.

Der Fall $l = 0$ erfordert eine besondere Untersuchung, weil $E - V$ bei $r = 0$ unendlich wird. Ansatz in (182) der Reihenentwicklung

$$R = r^\lambda\,(a_0 + a_1 r + \ldots)$$

ergibt[1]):

$$\lambda\,(\lambda - 1) = l\,(l + 1), \qquad \lambda = l + 1 \text{ oder } -l.$$

Mit dem Werte $\lambda = l + 1$ können alle Koeffizienten a sukzessive in a_0 ausgedrückt werden, und man bekommt so für jedes E Lösungen, die für $r \to 0$ wie r^{l+1} verschwinden. Im besonderen für $l = 0$ gibt es also eine Lösung, die für $r \to 0$

[1]) Dieses gilt nicht nur, wenn $U = -\frac{Ze^2}{r}$, sondern auch allgemein, wenn U für $r \to 0$ höchstens wie $-1/r$ nach $-\infty$ strebt.

linear nach 0 geht. Wir müssen annehmen, daß die Eigenfunktionen eben nur dieser Lösung entsprechen können. Das Verfahren in § 17 und § 23 liefert somit wiederum: für $E < 0$ besteht eine Reihe von diskreten Eigenwerten, während alle $E > 0$ uneigentliche Eigenwerte sind.

Ist $R_1 = r(a_0 + a_1 r + \ldots)$ die in Rede stehende Lösung von (182) für $l = 0$, so lautet die allgemeinste Lösung:

$$R = R_1(r)\int^r \frac{dr'}{R_1^2(r')} = R_1(r)\int^r \frac{1}{r'^2}\left(\frac{1}{a_0^2} - \frac{2a_1}{a_0^3}r' + \ldots\right)dr'$$
$$= -\frac{2a_1}{a_0^3}R_1(\log r + \text{konst.}) + \left(-\frac{1}{a_0} + b_1 r + b_2 r^2 \ldots\right).$$

Es bleibt also R endlich bei $r = 0$ und für jedes negative E könnte man eine Lösung konstruieren, die für $r \to \infty$ in exponentieller Weise nach Null geht, und für $r \to 0$ endlich bliebe. Diesen Lösungen würden quadratisch integrierbare Lösungen des vorgelegten dreidimensionalen Problems entsprechen; denn nach (175) heißt das Normierungsintegral:

$$\int |\varphi|^2 d\tau = \int_0^\infty |b_l(r)|^2 r^2 dr \cdot \int |Y_l(\omega)|^2 d\omega = \int_0^\infty R^2(r)dr \cdot \int |Y_l(\omega)|^2 d\omega,$$

und der zweite Faktor im letzten Glied ist immer endlich. Trotzdem sind die in Rede stehenden $R(r)$ aus mehreren Gründen zu verwerfen. Der Umstand, daß die Wellenfunktion selbst, $\varphi = bY = \frac{R}{r}Y$, wie $1/r$ unendlich wird, ist an und für sich kaum ein genügendes physikalisches Argument. Sieht man aber das Potential (178) etwa als den Grenzfall $r_0 \to 0$ eines Potentials:

$$U(r) = +\infty\ (r < r_0), \qquad U(r) = -\frac{Ze^2}{r}\ (r > r_0) \tag{183}$$

an (d. h. der Kern sei eine kleine harte Kugel mit Radius r_0), so muß $R(r)$ für $r = r_0$ Null werden, also im Limes $r_0 \to 0$ bei $r = 0$ verschwinden. Dazu kommt noch, daß — wie man leicht nachrechnet (vgl. S. 64) — die allgemeinen in Rede stehenden $R(r)$ keinen Teil eines Systems von orthogonalen Funktionen ausmachen. Ganz befriedigend sind diese Argumente noch nicht; indem man einen anderen Verlauf als (183) für $U(r)$ bei $r < r_0$ annimmt (etwa $U(r) = -K$, wo K eine sehr große positive Konstante ist, die um so größer gewählt wird, je kleiner r_0 ist), kann man es so einrichten, daß die Eigenfunktionen für $r > r_0$, $l = 0$ sich im Limes $r_0 \to 0$ nicht dem oben definierten R_1 anschließen. Die Annahme, sie sollen sich wie R_1 verhalten, ist von mathematischem Gesichtspunkte aus nur als die natürlichste ausgezeichnet und stimmt eben mit der Erfahrung überein. Es sei noch erwähnt, daß sie sich auch eindeutig der relativistischen Behandlung des Zentralfeldproblems nach der DIRACschen Theorie anschließt.

Die quantitative Lösung von (182) erhalten wir folgendermaßen: Wir führen die Abkürzungen ein:

$$r = \varrho a_1, \qquad a_1 = \frac{h^2}{4\pi^2 Z e^2 m}, \qquad E = \varepsilon W_1, \qquad W_1 = \frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{h^2}. \tag{184}$$

Aus (182) wird:

$$\frac{d^2R}{d\varrho^2} + \left(\varepsilon + \frac{2}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right)R = 0. \tag{185}$$

Wir substituieren:

$$R = \varrho^{l+1} e^{\pm\varrho\sqrt{-\varepsilon}} S(\varrho), \tag{186}$$

wo $S(\varrho)$ für $\varrho \to 0$ endlich bleiben soll, und finden:

$$S'' + \left(\pm 2\sqrt{-\varepsilon} + \frac{2(l+1)}{\varrho}\right) S' + \frac{2 \pm 2(l+1)\sqrt{-\varepsilon}}{\varrho} S = 0. \tag{187}$$

Wir definieren die Funktion $F(a, c; x)$ durch die überall konvergente Reihe

$$F = 1 + \frac{a}{1 \cdot c} x + \frac{a(a+1)}{1 \cdot 2 \cdot c(c+1)} x^2 + \ldots \tag{188}$$

Wenn der Realteil von x nach $+\infty$ strebt, verhält F sich asymptotisch wie $x^{a-c} e^x$, außer wenn a eine nicht positive ganze Zahl ist. Sie genügt der Differentialgleichung:

$$F'' + \left(\frac{c}{x} - 1\right) F' - \frac{a}{x} F = 0. \tag{189}$$

Vergleich von (187) und (189) zeigt, daß:

$$S = \text{const} \cdot F\left(\pm \frac{1}{\sqrt{-\varepsilon}} + l + 1,\ 2(l+1);\ \mp 2\varrho\sqrt{-\varepsilon}\right) \tag{190}$$

eben die gesuchte Lösung ist.

Setzen wir zunächst ε negativ voraus und wählen wir in (186), (187), (190) das untere Vorzeichen, so sehen wir, daß R für $r \to \infty$ im allgemeinen nach unendlich strebt, wie $\varrho^{-\frac{1}{\sqrt{-\varepsilon}}} e^{+\varrho\sqrt{-\varepsilon}}$. Nur wenn $-\frac{1}{\sqrt{-\varepsilon}} + l + 1$ eine nicht positive ganze Zahl ist, bricht die Reihe für S ab und stellt ein endliches Polynom dar; die Funktion R geht für $\varrho \to \infty$ in exponentieller Weise nach 0 und stellt somit eine Eigenfunktion des Problems dar.

Setzen wir:

$$\frac{1}{\sqrt{-\varepsilon}} = n, \qquad n = l + 1,\ l + 2, \ldots \tag{191}$$

so wird n die *Hauptquantenzahl* oder Bohrsche *Quantenzahl* des in Rede stehenden stationären Zustandes genannt. Sie soll die Quantenzahl l des totalen Impulsmomentes, die sogenannte *Nebenquantenzahl*, mindestens um 1 übertreffen, und es ist $n - l - 1$ die Anzahl der Nullpunkte der radialen Wellenfunktion zwischen 0 und ∞. Für die Energie findet man:

$$\varepsilon_n = -\frac{1}{n^2}, \qquad E_n = -\frac{W_1}{n^2} = -\frac{2\pi^2 Z^2 e^4 m}{n^2 h^2}. \tag{192}$$

Eben diese Formel wurde von Bohr 1913 in seiner Theorie des Wasserstoffspektrums angegeben und begründet[1]). Das negative Vorzeichen der Energie bedeutet, daß positive Arbeit geleistet werden soll, um das Teilchen ins Unendliche zu entfernen; es ist im Kraftfelde des Kerns gebunden, und die Situation ist einem klassischen Bewegungszustande analog zu setzen, wo das Teilchen eine Keplersche Ellipse beschreibt. Der Wert $n = 1$, $E_1 = -W_1$ bezeichnet den tiefsten Energiezustand, in dem das System sich befinden kann. Man nennt ihn den *Grundzustand* oder *Normalzustand* des Systems.

---

[1]) N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1. 1913; Nature **92**, 231. 1913.

Ein wesentlicher Zug ist, daß die Energiewerte gar nicht von l abhängen. Für gegebenes n kann l die Werte $0, 1, \ldots, n-1$ annehmen; die entsprechenden Wellenfunktionen sind ganz verschieden, aber die Energie ist dieselbe. Die negativen Energiewerte sind also beim Massenpunkt im COULOMB-Felde noch stärker entartet, als im allgemeinen für die Eigenwerte in einem Zentralfeldproblem zu erwarten ist (Entartungsgrad $2l+1$). Für den totalen Entartungsgrad g_n eines Zustandes mit Hauptquantenzahl n finden wir:

$$g_n = \sum_{l=0}^{l=n-1} (2l+1) = n^2. \tag{193}$$

Nach der klassischen Mechanik würde ein Teilchen, das sich im COULOMB-Feld (178) bewegt, einen Kegelschnitt durchlaufen mit dem Zentrum in dem einen Brennpunkt. Insbesondere entspricht einem Zustand negativer Energie eine elliptische KEPLER-*Bahn*. Die große Achse einer solchen Bahn sowie ihre Umlauffrequenz sind durch Angabe der Energie vollkommen festgelegt, unabhängig davon, welchen Wert das Impulsmoment M annimmt. Die klassische Mechanik liefert die Beziehungen:

$$a = \frac{Ze^2}{2|E|}, \qquad a(1-\eta^2) = \frac{M^2}{Ze^2m}, \tag{194}$$

wo a die halbe große Achse und η die Exzentrizität ist ($\eta = 0$: Kreisbahn). Es kann also M^2 alle Werte von 0 bis $\frac{Z^2e^4m}{2|E|}$ annehmen. Illustrieren wir, wie BOHR 1913 tat, einen stationären Zustand mit Hauptquantenzahl n durch eine klassische Bahn mit derselben Energie (BOHR*sche Bahn*), so wird dieser Maximalwert von M^2 gleich $\left(n\frac{h}{2\pi}\right)^2$ [vgl. (192)]. Dies ist offenbar die klassische Analogie zur Beschränkung des Wertvorrates von l bei gegebenem n.

Die halbe große Achse einer klassischen Bahn mit Energie E_n wird nach (194), (184) gleich

$$a_n = \frac{n^2h^2}{4\pi^2Ze^2m} = n^2a_1. \tag{195}$$

Im Falle einer Kreisbahn wird a_n dem Kreisradius gleich; insbesondere ist a_1 *gleich dem Radius der ersten* BOHR*schen Kreisbahn*. Mittels (196) findet man leicht, daß n^2a_1 größenordnungsgemäß eben den Radius des Gebietes kennzeichnet, innerhalb dessen die Wellenfunktion merklich von 0 verschieden ist.

Setzt man (191) in (190) ein, so bestätigt man unschwer folgende einfache Darstellung für die radialen Eigenfunktionen R_{nl} in (186), die gegebenen Quantenzahlen l und n entsprechen:

$$R_{nl} = -\left(\frac{n}{2}\right)^{2l+1} \varrho^{l+1} e^{\frac{\varrho}{n}} \left(\frac{d}{d\varrho}\right)^{n+l} \varrho^{n-l-1} e^{-\frac{2\varrho}{n}} = \varrho^{-l} e^{\frac{\varrho}{n}} \left(\frac{d}{d\varrho}\right)^{n-l-1} \varrho^{n+l} e^{-\frac{2\varrho}{n}}, \quad \left(\varrho = \frac{r}{a_1}\right). \tag{196}$$

Aus dieser Darstellung entnimmt man sofort, daß R_{nl} gerade $n-l-1$ Nullpunkte zwischen 0 und ∞ besitzt. Für viele Zwecke ist es nützlich, das Normierungsintegral zu kennen. Man findet:

$$\int_0^\infty |R_{nl}|^2 \, d\varrho = 4 \left(\frac{n}{2}\right)^{2l+4} (n-l-1)! \; (n+l)! \tag{197}$$

Wählen wir jetzt ε positiv, so sind wir im kontinuierlichen Eigenwertspektrum positiver Energiewerte ($E = \varepsilon W_1$). Das Teilchen ist „frei", und die Situation hat ihre klassische Analogie in einer Hyperbelbahn, wo das Teilchen mit endlicher Geschwindigkeit aus dem Unendlichen kommt und mit derselben Geschwindigkeit wieder ins Unendliche geht. Die DE BROGLIEsche Wellenzahl eines freien Teilchens mit Energie εW_1 wollen wir mit $\frac{\varkappa}{2\pi}$ bezeichnen:

$$\varkappa = 2\pi \frac{\sqrt{2m\varepsilon W_1}}{h} = \frac{\sqrt{\varepsilon}}{a_1}. \tag{198}$$

Es ist also $\frac{\varkappa}{2\pi}$ die Wellenzahl, welche die SCHRÖDINGERsche Wellenfunktion auf großem Abstand des anziehenden Zentrums kennzeichnet. Das Argument $\varrho\sqrt{-\varepsilon}$ in (190) wird dadurch gleich $i\varkappa r$, und für die Darstellung (186) der radialen Wellenfunktionen können wir mit Hilfe von (190) schreiben:

$$R_l(\varkappa, r) = (\varkappa r)^{l+1} e^{\pm i\varkappa r} F\left(\mp \frac{i}{\varkappa a_1} + l + 1, \; 2l+2; \; \mp 2i\varkappa r\right). \tag{199}$$

Diese Formel muß bis auf einen (eventuell komplexen) konstanten Faktor für $0 < r < \infty$ eine überall reelle Funktion von r darstellen, welche sich für große r voraussichtlich wie $\cos(\varkappa r - \beta)$ verhalten muß (vgl. S. 73, 74). Die genaue Untersuchung des asymptotischen Verhaltens von F bei großem r ergibt:

$$R_l(\varkappa, r) \underset{r\to\infty}{=} 2^{-l} e^{-\frac{1}{2}\pi\sigma} (2l+1)! \, \Re\mathrm{e}\left\{\Gamma^{-1}(i\sigma + l + 1) \, e^{i\left(\varkappa r + \sigma \log(2\varkappa r) - \frac{1}{2}\pi(l+1)\right)}\right\}, \tag{200}$$

$$\sigma = \frac{1}{\varkappa a_1} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}.$$

Dieser Ausdruck ist das erste Glied einer asymptotischen Reihenentwicklung, welche nach fallenden Potenzen von r fortschreitet.

Am leichtesten erhält man diese Reihe mit Hilfe der Integraldarstellung für F:

$$F(a, c; x) = \text{konst.} \int_C z^{a-1}(1-z)^{c-a-1} e^{xz} \, dz, \tag{201}$$

wo die Kontur C bei ganzzahligem c eine einfache geschlossene Kurve ist, welche die Punkte 0 und 1 umfaßt. Die Konstante ergibt sich aus der Forderung $F \to 1$ für $x = 0$. Um (200) zu erhalten (x sehr groß positiv imaginär), verzerrt man die Kontur, bis sie aus zwei Schleifen besteht, die sich in die Richtung der positiven imaginären Achse ins Unendliche erstrecken und die beziehungsweise die Punkte 0 und 1 umschlingen. Sodann entwickelt man auf der ersten Schleife $(1-z)^{c-a-1}$ nach Potenzen von z und auf der zweiten z^{a-1} nach Potenzen von $1-z$. Γ^{-1} bedeutet die reziproke Gammafunktion.

Das Auftreten des Gliedes $\sigma \log(2\varkappa r)$ im Exponenten in (200) bedeutet, daß die Phase der Wellenfunktion bei großem r noch immer schneller verläuft als $\varkappa r$.

Die Zustände positiver Energie sind offenbar unendlichfach entartet, denn bei gegebenem $\varkappa$ kann die Quantenzahl l noch alle möglichen Werte von 0 bis ∞ annehmen.

Der besondere Fall, in dem die Energie des Teilchens gleich 0 ist, entspricht den parabolischen Bahnen der klassischen Mechanik. Die radiale Wellenfunktion kann in diesem Fall mittels einer BESSEL-Funktion dargestellt werden. Die Gleichung (185) geht in diesem Fall ja über in:

$$R'' + \left(\frac{2}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right) R = 0.$$

Die Lösung heißt (vgl. etwa JAHNKE und EMDES Funktionentafeln, S. 166):

$$R = \sqrt{\varrho}\, J_{2l+1}(\sqrt{8\varrho}). \tag{202}$$

Sie verhält sich für große ϱ wie:

$$R \underset{\varrho\to\infty}{=} \sqrt[4]{\frac{\varrho}{2\pi^2}} \cos\left[\sqrt{8\varrho} - \left(l + \frac{3}{4}\right)\pi\right]. \tag{203}$$

5. Störungstheorie.

§ 47. Einleitung.

Wenn von einem quantenmechanischen Problem eine angenäherte Lösung bekannt ist, so gibt es mehrere jeweils der Art des Problems entsprechenden Verfahren, welche uns in den Stand setzen, eine genauere Lösung zu erzielen. Diese Verfahren faßt man unter dem Namen *Störungstheorie* zusammen. Bald handelt es sich um die Entwicklung der Eigenfunktionen und Eigenwerte eines Systems nach Potenzen von einem oder mehreren kleinen Parametern, welche in der Energiefunktion auftreten (Beispiel: Bei Atomen oder Molekülen, die einem homogenen elektrischen oder magnetischen Kraftfelde ausgesetzt sind, wird nach der Feldstärke entwickelt), bald um die Beschreibung der Änderung, welche die physikalische Situation eines Systems im Laufe der Zeit allmählich auf Grund einer als klein zu betrachtenden Wechselwirkung („Koppelung") mit einem zweiten System erleidet (Beispiel: Zusammenstoß zwischen Atomsystemen und schnell vorbeifliegenden Elementarteilchen, oder Wechselwirkung zwischen Atomen und Strahlungsfeld), bald um die Frage nach der Wechselwirkung zwischen vielen eventuell gleichartigen Systemen (Beispiel: Theorie der nicht-idealen Gase) u. dgl. Bei allen Störungsproblemen handelt es sich in rein mathematischer Hinsicht immer um die Auffindung von approximativen Lösungen einer SCHRÖDINGER-Gleichung, deren genaue Lösung entweder nicht bekannt oder schwer überblickbar ist. Sowohl bei der Wahl des jeweils einzuschlagenden Verfahrens wie bei der Deutung der gewonnenen Formeln spielen jedoch physikalische Gesichtspunkte eine ausschlaggebende Rolle; daß dem so ist, äußert sich z. B. in dem Umstand, daß oft mit Vorteil formale Entwicklungen nach einem kleinen Parameter herangezogen werden, welche gar nicht konvergent sind, oder, wo sogar das zweite Glied in der Entwicklung schon nicht klein ist. In den meisten Fällen haben die quantenmechanischen Störungsmethoden ihr direktes korrespondenzmäßiges Analogon in der Störungstheorie der klassischen Mechanik, wenn auch die notwendigen Rechnungen im einzelnen ganz anders verlaufen.

In diesem Abschnitt werden wir die wichtigsten Störungsmethoden allgemein darstellen; dabei werden wir die Gelegenheit benutzen, einige wichtige quantenmechanische Fragen, wie den Einfluß „adiabatischer" Prozesse und die Frage nach dem Zeitmittelwert einer mechanischen Größe, näher zu behandeln.

§ 48. Die Störung eines nicht-entarteten diskreten stationären Zustandes[1]).

Wir fragen nach den stationären Zuständen und Energieeigenwerten eines Systems, dessen Energiefunktion in der Form

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)} + \lambda^2 H^{(2)} + \ldots \tag{1}$$

vorgelegt ist. Das rechte Glied in dieser Gleichung ist eine endliche oder unendliche Reihe, und λ ist ein „kleiner" reeller Parameter, derart, daß jeder Term als groß verglichen mit dem nächsten aufgefaßt werden kann. Wenn $\lambda = 0$, nennen wir das System „ungestört"; die Terme mit $\lambda, \lambda^2, \ldots$ bilden die „Störungsenergie". Die $H^{(n)}$ sind Funktionen der Koordinaten und Impulse; ihnen entsprechen HERMITEsche Operatoren $H^{(n)}_{\mathrm{op}}$, die wir im folgenden einfach mit $H^{(n)}$ bezeichnen. Die Koordinaten q_k, von der die Wellenfunktion abhängt, dürfen irgendwelche verallgemeinerten LAGRANGEschen Koordinaten sein; ist H ursprünglich als Funktion der kartesischen Koordinaten und Impulse gegeben, so können wir die $H^{(n)}$ etwa nach dem in § 34 beschriebenen Verfahren immer so transformieren, daß sie auf Funktionen der q_k wirken.

Die Eigenfunktionen φ und Eigenwerte E denken wir uns entwickelt nach λ:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^{(0)} + \lambda\varphi^{(1)} + \lambda^2\varphi^{(2)} + \ldots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \ldots \end{aligned} \tag{2}$$

Die zeitfreie SCHRÖDINGER-Gleichung nimmt folgende Form an:

$$(H - E)\varphi = \Big\{\sum_n \lambda^n (H^{(n)} - E^{(n)})\Big\}\Big\{\sum_n \lambda^n \varphi^{(n)}\Big\} = 0.$$

Gleichsetzung der Koeffizienten von λ^n ergibt sofort folgendes System von Differentialgleichungen:

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\varphi^{(0)} = 0. \tag{3a}$$

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\varphi^{(1)} = -(H^{(1)} - E^{(1)})\varphi^{(0)}. \tag{3b}$$

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\varphi^{(2)} = -(H^{(1)} - E^{(1)})\varphi^{(1)} - (H^{(2)} - E^{(2)})\varphi^{(0)}. \tag{3c}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\varphi^{(n)} = -\sum_{m=1}^{n} (H^{(m)} - E^{(m)})\varphi^{(n-m)}. \tag{3d}$$

Es ist (3a) eine homogene Differentialgleichung, welche mit der SCHRÖDINGER-Gleichung des „ungestörten" Systems zusammenfällt. Wir wollen zunächst annehmen, daß dieses System nur diskrete nicht-entartete Energieeigenwerte $E^{(0)}_k$

[1]) Vgl. E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **80**, 437. 1926.

besitzt, deren zugehörige normierten Eigenfunktionen wir mit $\varphi_k^{(0)}$ bezeichnen. Die $E_k^{(0)}$ und $\varphi_k^{(0)}$ setzen wir als bekannt voraus.

Als Beispiel können wir den Fall eines eindimensionalen Systems betrachten, wo ein Teilchen mit Masse m sich im Potentialfelde

$$U = a x^2 + \lambda b x^3 + \lambda^2 c x^4 + \ldots \tag{4}$$

bewegt und wo a eine positive Konstante ist. Das ungestörte System besitzt die Energiefunktion $\frac{1}{2m} p^2 + a x^2$ und entspricht also einem linearen harmonischen Oszillator, dessen Eigenwertspektrum diskret ist und dessen Eigenwerte und Eigenfunktionen bekannt sind (vgl. S. 58).

Die Gleichungen (3b), (3c) usw. sind inhomogene Differentialgleichungen, die nun dazu benutzt werden können, um sukzessive für jeden stationären Zustand die Glieder höherer Ordnung in (2) zu bestimmen. Zunächst multiplizieren wir die beiden Glieder von Gl. (3b), in der $E^{(0)}$ und $\varphi^{(0)}$ sich auf einen bestimmten ungestörten stationären Zustand beziehen, links mit $\varphi^{*(0)}$ und integrieren (unter Berücksichtigung einer eventuellen Dichtefunktion ϱ) über das ganze Variationsgebiet aller Koordinaten:

$$\int \varphi^{*(0)} (H^{(0)} - E^{(0)}) \varphi^{(1)} d\tau = - \int \varphi^{*(0)} (H^{(1)} - E^{(1)}) \varphi^{(0)} d\tau, \quad d\tau = \varrho\, dq_1 dq_2 \ldots \tag{5}$$

Wegen der Hermiteizität von $H^{(0)}$ und des Normiertseins von $\varphi^{(0)}$ können wir dafür schreiben:

$$\int \varphi^{(1)} (H^{*(0)} - E^{(0)}) \varphi^{*(0)} d\tau = - \overline{H^{(1)}} + E^{(1)},$$

wo $\overline{H^{(1)}}$ den quantenmechanischen Mittelwert des Operators $H^{(1)}$ im ungestörten stationären Zustand darstellt (vgl. S. 112). Wegen (3a) verschwindet das linke Glied dieser Gleichung, und wir erhalten:

$$E^{(1)} = \overline{H^{(1)}}. \tag{6}$$

In Worten: *Die Energiestörung eines Eigenwertes ist in erster Näherung gleich dem Mittelwert des ersten Gliedes in der Störungsenergie, genommen über den ungestörten stationären Zustand.*

Das rechte Glied in der inhomogenen Gleichung (3b) ist jetzt bekannt; die Lösung dieser Gleichung ist also bestimmt bis auf Addition einer Lösung der homogenen Gleichung, d. h. bis auf einen zusätzlichen Term $a\varphi^{(0)}$. Am bequemsten legen wir $\varphi^{(1)}$ fest durch die Bedingung: $\varphi^{(1)}$ soll zu $\varphi^{(0)}$ orthogonal sein:

$$\int \varphi^{*(0)} \varphi^{(1)} d\tau = 0. \tag{7}$$

Diese Festsetzung hat u. a. den Vorteil, daß der Ausdruck $\varphi^{(0)} + \lambda\varphi^{(1)}$ nicht nur in „nullter", sondern auch in erster Näherung eine auf 1 normierte Funktion ist. Dasselbe würde zwar auch gelten, wenn man in erster Näherung

$$\varphi = \varphi^{(0)} + \lambda (a\varphi^{(0)} + \varphi^{(1)})$$

schriebe, wo a rein imaginär ist; dies würde aber auf dasselbe herauskommen,

wie wenn man $\varphi^{(0)} + \lambda\varphi^{(1)}$ mit dem belanglosen Phasenfaktor $e^{\lambda a}$ multipliziert hätte, also eine unnotwendige Komplikation bedeuten.

Wie man explizite die Funktion $\varphi^{(1)}$ aus (3b) bestimmt, wird etwas später besprochen; zunächst nehmen wir an, sie sei bestimmt, und schreiten zur Lösung von (3c). Aus dieser Gleichung wird allererst $E^{(2)}$ bestimmt mittels desselben Verfahrens, das bei (3b) verwendet wurde:

$$\int \varphi^{*(0)}(H^{(0)} - E^{(0)})\varphi^{(2)} d\tau = -\int \varphi^{*(0)}(H^{(1)} - E^{(1)})\varphi^{(1)} d\tau - \int \varphi^{*(0)}(H^{(2)} - E^{(2)})\varphi^{(0)} d\tau.$$

Da $H^{(0)}$ hermitesch ist, verschwindet das linke Glied. Wegen (7) kann man den Term mit $E^{(1)}$ weglassen, und man findet:

$$E^{(2)} = \int \varphi^{*(0)} H^{(1)} \varphi^{(1)} d\tau + \overline{H^{(2)}}. \tag{8}$$

Das zweite Glied rechts entspricht dem Mittelwert des zweiten Termes in der Störungsenergie über den ungestörten Zustand; das erste entspricht der Hälfte vom zu λ proportionalen Glied des Mittelwertes von $H^{(1)}$ über den gestörten Zustand[1]).

Das rechte Glied in (3c) ist jetzt bekannt, und man kann sich mittels dieser Gleichung $\varphi^{(2)}$ gelöst denken. Diese Lösung ist wiederum bestimmt bis auf einen additiven Term $a\varphi^{(0)}$; diese Unbestimmtheit werden wir beheben durch die Festsetzung: $\varphi^{(2)}$ soll zu $\varphi^{(0)}$ orthogonal sein:

$$\int \varphi^{*(0)} \varphi^{(2)} d\tau = 0. \tag{9}$$

Das Normierungsintegral des angenäherten Ausdruckes $\varphi = \varphi^{(0)} + \lambda\varphi^{(1)} + \lambda^2\varphi^{(2)}$ wird dadurch bis auf Terme dritten und höheren Grades in λ gleich

$$1 + \lambda^2 \int \varphi^{*(1)} \varphi^{(1)} d\tau.$$

Das geschilderte Verfahren läßt sich offenbar beliebig fortsetzen. Aus (3d) läßt sich zunächst $E^{(n)}$ durch Multiplikation mit $\varphi^{*(0)}$ und Integration bestimmen; sodann kann man mit seiner Hilfe $\varphi^{(n)}$ lösen, und zwar können wir $\varphi^{(n)}$ immer orthogonal zu $\varphi^{(0)}$ wählen.

Die Differentialgleichungen (3b), (3c), (3d) besitzen die Form

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\chi = K, \tag{10}$$

wo K eine bekannte Koordinatenfunktion ist, welche orthogonal ist zur (quantenmechanischen) Lösung $\varphi^{(0)}$ der homogenen Gleichung.

Nur in besonderen Fällen kann die Lösung von (10) in geschlossener Form etwa mittels Quadraturen dargestellt werden. Ein Beispiel liefert ein eindimensionales System, wo $H^{(0)}$ die Form

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{d^2}{dq^2} + U(q)$$

besitzt. In diesem Fall besitzt (10) die Lösung:

$$\chi = -\frac{8\pi^2 m}{h^2} \varphi \int^{q} \frac{dq'}{\varphi^2} \int_{-\infty}^{q'} K\varphi dq'', \tag{11}$$

[1]) Dieser Mittelwert heißt: $\int (\varphi^{*(0)} + \lambda\varphi^{*(1)}) H^{(1)} (\varphi^{(0)} + \lambda\varphi^{(1)})$ und das erwähnte Glied wird $\lambda (\int \varphi^{*(1)} H^{(1)} \varphi^{(0)} d\tau + \int \varphi^{*(0)} H^{(1)} \varphi^{(1)} d\tau)$. Diese beiden Integrale sind reell und gleichgroß; denn wegen (3b) sind sie beide gleich $-\int \varphi^{*(1)}(H^{(0)} - E^{(0)})\varphi^{(1)} d\tau$.

wo φ die (quantenmechanische) Lösung der inhomogenen Gleichung ist. Bei ihrer Anwendung hat man aber wegen des eventuellen Auftretens von Nullpunkten in φ besondere Vorsicht zu üben.

Die gebräuchlichste Methode, um die Lösung von (10) zu erhalten, ist folgende: Es sei speziell $E^{(0)}$ der Eigenwert $E_k^{(0)}$ des k-ten stationären Zustandes:

$$(H^{(0)} - E_k^{(0)})\,\chi = K, \tag{12}$$

und es möge χ nach dem Gesamtsystem $\varphi_l^{(0)}$ der normierten Eigenfunktionen des Operators $H^{(0)}$ entwickelt werden:

$$\chi = \sum_l a_{lk}\,\varphi_l^{(0)}. \tag{13}$$

Multiplikation beider Seiten von (12) mit $\varphi_l^{*(0)}$ und Integration ergibt sodann:

$$\begin{aligned} \sum_{l'} a_{l'k} \int \varphi_l^{*(0)} (H^{(0)} - E_k^{(0)})\,\varphi_{l'}^{(0)}\,d\tau &= \int \varphi_l^{*(0)}\,K\,d\tau, \\ a_{lk}(E_l^{(0)} - E_k^{(0)}) &= \int \varphi_l^{*(0)}\,K\,d\tau = K_l, \end{aligned} \tag{14}$$

wo speziell $K_k = 0$ gilt.

Aus (14) sehen wir, daß die a_{lk} für $k \neq l$ bestimmt sind; a_{kk} kann aber willkürlich gewählt werden. Wir setzen speziell $a_{kk} = 0$ und erhalten so diejenige Lösung von (12), welche orthogonal zu $\varphi_k^{(0)}$ ist.

Schreiben wir

$$E_l^{(0)} - E_k^{(0)} = h\,\nu_{lk} \qquad (\nu_{lk} = -\nu_{kl}), \tag{15}$$

wo ν_{lk} also die Frequenz des Lichtes darstellt, das nach der BOHRschen Frequenzbedingung (vgl. S. 60) bei einem Strahlungsübergang vom l-ten zum k-ten Zustande im ungestörten System ausgesandt würde (ν_{lk} ist negativ zu rechnen, wenn $E_l^{(0)} < E_k^{(0)}$), so erhalten wir:

$$\chi = \sum_{\substack{l \\ (l \neq k)}} \frac{K_l}{h\,\nu_{lk}}\,\varphi_l^{(0)}. \tag{16}$$

Es handelte sich bei der Gl. (10) um einen besonderen Fall des allgemeinen Problems, aus dem Operatorverband

$$g = \Omega f \tag{17}$$

den inversen Operator Ω^{-1} zu finden, d. h. den Operator, welcher bei beliebiger g die Funktion f zu berechnen gestattet:

$$f = \Omega^{-1}\,g.$$

Ist Ω ein linearer Operator, so ist der Operator Ω^{-1}, wenn er existiert, auch linear. Bei Funktionen unstetigen Argumentes kommt die Bestimmung von Ω^{-1} auf die Lösung eines Systems inhomogener linearer Gleichungen hinaus. Ist Ω hermitesch, so gilt dieselbe Eigenschaft für Ω^{-1}.[1]) Sollte (17) zwei verschiedene Lösungen f_1 und f_2 besitzen, so genügt ihr Unterschied $f_1 - f_2$ der homogenen Gleichung. Dieser Fall kommt also nur vor, wenn Ω den Eigenwert Null besitzt; bezeichnen wir eine zu diesem Eigenwert gehörige Eigenfunktion mit φ, so soll g orthogonal zu φ sein, damit (17) lösbar ist[2]). Dieses entspricht der Lösung eines Systems mit Systemdeterminante Null. Eben dieser Fall kam bei der Gleichung (10) vor.

[1]) $\int f_1^*\,\Omega f_2 d\tau = \int f_2 \Omega^* f_1^*\,d\tau$ ist gleichbedeutend mit $\int g_2\,\Omega^{*-1} g_1^*\,d\tau = \int g_1^*\,\Omega^{-1} g_2 d\tau$.

[2]) $\int \varphi^* g\,d\tau = \int \varphi^*\,\Omega f\,d\tau = \int f\,\Omega^* \varphi^*\,d\tau = 0$.

Ist 0 kein Eigenwert von Ω, und entwickelt man f nach der Eigenfunktion $\varphi^{(k)}$ von Ω' (Eigenwerte λ_k), so findet man leicht:

$$f = \sum_k a_k \varphi^{(k)},$$

$$g = \sum_k a_k \lambda_k \varphi_k, \qquad a_k = \frac{1}{\lambda_k} \int \varphi_k^* g \, d\tau \,. \tag{18}$$

$$f(q) = \int G(q, q') g(q') d\tau', \qquad G(q, q') = \sum_l \frac{\varphi_l(q) \varphi_l^*(q')}{\lambda_l} \,.$$

Die sogenannte GREENsche *Funktion* $G(q, q')$ ist einfach die dem inversen Operator zugeordnete hermitesche Operatorfunktion. Ist $g(q)$ speziell orthogonal zu $\varphi^{(k)}$, so darf man in der Reihe für $G(q, q')$ das Glied mit $l = k$ weglassen. Macht man sodann den Übergang nach dem Fall, wo λ_k gleich Null ist, so bleiben die Terme dieser Reihe endlich, und es entspricht (18) eben der Lösung (16) von (10). Man kann in der Tat (16) auf die Form:

$$\chi = \int \sum_{(l \neq k)} \frac{\varphi_l^{(0)}(q) \varphi_l^{*(0)}(q')}{h \nu_{lk}} K(q') d\tau$$

bringen, wo die Nenner $h\nu_{lk}$ eben die Eigenwerte von $H^{(0)} - E_k^{(0)}$ sind.

Wir benutzen die Formeln (14) und (16) zur expliziten Darstellung des Eigenwertes und der Eigenfunktion des gestörten k-ten stationären Zustandes. Unter Benutzung von (6) und (8) und indem wir die Matrixelemente eines Operators Ω in bezug auf die Eigenfunktionen von $H^{(0)}$ mit Ω_{kl} bezeichnen:

$$\Omega_{kl} = \int \varphi_k^{*(0)} \Omega \varphi_l^{(0)} d\tau,$$

finden wir:

$$\begin{aligned} \varphi_k &= \varphi_k^{(0)} + \lambda \varphi_k^{(1)} + \lambda^2 \varphi_k^{(2)} + \ldots \\ E_k &= E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \ldots \end{aligned} \tag{19}$$

$$E_k^{(1)} = H_{kk}^{(1)}, \qquad \varphi_k^{(1)} = - \sum_{l \neq k} \frac{H_{lk}^{(1)}}{h \nu_{lk}} \varphi_l^{(0)},$$

$$E_k^{(2)} = - \sum_{l \neq k} \frac{H_{kl}^{(1)} H_{lk}^{(1)}}{h \nu_{lk}} + H_{kk}^{(2)}, \qquad \varphi_k^{(2)} = \sum_{l \neq k} \frac{1}{h \nu_{lk}} \left(\sum_{\substack{m \neq k \\ l \neq k}} \frac{H_{lm}^{(1)} H_{mk}^{(1)}}{h \nu_{mk}} - H_{lk}^{(2)} \right).$$

usw.

(20a) (20b)

Diese Entwicklungen sind zunächst formal, und selbst wenn die Reihen in (20) konvergieren sollten, bleibt fraglich, ob die Reihen (19) konvergieren. Wenn man aber aus der Betrachtung der vollständigen Energiefunktion H in (1) weiß, daß auch das gestörte System ein diskretes Energiespektrum besitzt, so darf man annehmen, daß *die gestörten Energieniveaus für genügend kleines λ nahe an den ungestörten Niveaus liegen*, und daß (19) uns eben instand setzt, die Abweichungen vom ungestörten Zustand zu berechnen. Trotzdem ist auch in diesem Falle die Konvergenz der Reihen nicht gesichert.

Fälle, bei denen die Reihen (19) nicht konvergieren, lassen sich leicht angeben und treten bei den Anwendungen oft auf. Wird der harmonische Oszillator z. B. durch ein Glied λx^3 in der potentiellen Energie gestört [vgl. (4)], so verhält sich die potentielle Energie U in der Nähe von $x = 0$ zwar fast wie $a x^2$, für genügend große $|x|$-Werte wird aber schließlich das Glied λx^3 immer überwiegen, und zwar so, daß (für $\lambda > 0$) U bei einem großen negativen zu λ^{-1} proportionalen x-Wert durch ein Maximum geht und für $x \to -\infty$ nach $-\infty$ strebt. Aus den Überlegungen in § 17 folgt daher, daß es kein diskretes Eigenwertspektrum mehr gibt[1]). Trotzdem wird für diejenigen Zustände, für die $\varphi_k^{(0)}$ nur merklich von 0 verschieden ist im Gebiete, wo das Störungsglied in U klein ist gegen das Hauptglied, den Formeln (19) und (20) eine gewisse „asymptotische" Bedeutung beizulegen sein; sie entsprechen da physikalischen Situationen, wo das Teilchen sehr lange Zeit in der „Potentialmulde" nahe an $x = 0$ gefangen bleibt und — korrespondenzmäßig gesprochen — hin und her pendelt.

Ein ähnlicher Fall tritt auf, wenn der harmonische Oszillator durch ein Zusatzglied λx^4 in U gestört wird. Für $\lambda < 0$ hat U zwei Maxima, die weit wegliegen, und geht für $|x| \to \infty$ nach $-\infty$. Es existieren keine diskreten stationären Zustände, und die Reihen (19) konvergieren sicherlich nicht. Dasselbe wird daher für $\lambda > 0$ gelten, obgleich jetzt das Eigenwertspektrum diskret ist.

Anläßlich der Formeln (19) und (20) machen wir noch zwei Bemerkungen. Erstens bedeutet das Auftreten der Ausdrücke $h\nu_{lk} = E_l^{(0)} - E_k^{(0)}$ in den Nennern bei den Formeln für $\varphi_k^{(1)}$, $E_k^{(2)}$ usw., daß diese Größen im allgemeinen sehr groß werden, wenn es ungestörte Energiewerte $E_l^{(0)}$ gibt, die sehr nahe an $E_k^{(0)}$ heranliegen. Nehmen wir einen Augenblick an, daß die $H_{kl}^{(1)}$ von derselben Größenordnung sind wie $H_{kk}^{(1)}$, so wird der Term $\lambda^2 E_k^{(2)}$ in (19) von derselben Größenordnung wie $\lambda E_k^{(1)}$ sein, wenn der Energieunterschied $E_l^{(0)} - E_k^{(0)}$ zwischen dem k-ten Zustand und seinem Nachbarzustand größenordnungsgemäß so klein ist wie $\lambda E_k^{(1)}$, d. h. wie die Störung des k-ten Eigenwertes. Man wird daher erwarten, daß den Formeln (19) und (20) keine Bedeutung mehr beizulegen ist. Wir werden später sehen, wie man in diesem Fall zu rechnen hat (vgl. S. 198).

Zweitens kann es vorkommen, daß das Eigenwertspektrum von $H^{(0)}$ teilweise kontinuierlich ist. Ist dies der Fall, so darf man trotzdem (19), (20) benutzen, wenn $E_k^{(0)}$ und $\varphi_k^{(0)}$ sich auf einen diskreten stationären Zustand beziehen. Nur wird an der Stelle einer Summe in (20) jeweils ein Aggregat einer Summe und eines Integrals treten; das Integral ist dabei zu erstrecken über die kontinuierlichen Parameter, welche die stationären Zustände des ungestörten Systems kennzeichnen.

---

[1]) Für jeden positiven E-Wert besitzt die zeitfreie SCHRÖDINGER-Gleichung sogar eine quadratisch- integrierbare Lösung (vgl. S. 84). Die ganze Frage nach den Eigenwerten und Eigenfunktionen kann daher nicht nach dem in § 36 besprochenen Schema behandelt werden. Die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung behält aber einen wohldefinierten Sinn.

§ 49. Die Störung eines entarteten diskreten stationären Zustandes.[1])

Die Energiefunktion eines gestörten Systems sei wiederum durch (1) gegeben; der Lösungsansatz (2) führt zu den Differentialgleichungen (3). Jetzt möge aber dem diskreten Eigenwert $E^{(0)}$ des Operators $H^{(0)}$ ein entarteter stationärer Zustand entsprechen, derart, daß für diesen $E^{(0)}$-Wert die allgemeine Lösung von (3a)

$$\varphi^{(0)} = \sum_{j=1}^{g} c_j \varphi_j^{(0)} \tag{21}$$

lautet (vgl. § 21). Den Entartungsgrad g nehmen wir einfachheitshalber endlich an. Die $\varphi_j^{(0)}$ seien normiert und untereinander orthogonal; soll auch $\varphi^{(0)}$ normiert sein, so muß die Beziehung

$$\sum_j |c_j|^2 = 1 \tag{22}$$

zu Recht bestehen.

Analog verfahrend wie in § 48 multiplizieren wir (3b) links mit der komplex konjugierten der ungestörten Wellenfunktion $\varphi_j^{(0)}$ und integrieren über die Koordinaten. Wir erhalten folgendes System von g-Gleichungen:

$$\int \varphi_j^{*(0)} (H^{(0)} - E^{(0)}) \varphi^{(1)} d\tau = - \int \varphi_j^{*(0)} (H^{(1)} - E^{(1)}) \left(\sum_{j'} c_{j'} \varphi_{j'}^{(0)}\right) d\tau. \quad (j = 1, 2 \ldots g)$$

Wiederum Gebrauch machend von der Hermiteizität von $H^{(0)}$ dürfen wir für das linke Glied

$$\int \varphi^{(1)} (H^{*(0)} - E^{(0)}) \varphi_j^{*(0)} d\tau$$

schreiben; wegen (3a) verschwindet es. Mit der Bezeichnung:

$$\int \varphi_j^{*(0)} H^{(1)} \varphi_{j'}^{(1)} d\tau = H_{jj'}^{(1)} = H_{j'j}^{*(1)} \tag{23}$$

erhalten wir die Gleichungen:

$$\sum_{j'=1}^{g} H_{jj'}^{(1)} c_{j'} = E^{(1)} c_j. \qquad (j = 1, 2 \ldots g)$$

Dies ist ein endliches Säkularproblem von der in § 37 ausführlich besprochenen Art [vgl. Gl. (4. 44)].

Es existieren g verschiedene Lösungen, die wir durch einen Index ι unterscheiden wollen:

$$\sum_{j'} H_{jj'}^{(1)} c_{j'}^{\iota} = E_{\iota}^{(1)} c_j^{\iota} \qquad (\iota = 1, 2 \ldots g) \tag{24}$$

Die Eigenwerte $E_{\iota}^{(1)}$ sind die Wurzeln der Säkulargleichung

$$|H_{jj'}^{(1)} - E^{(1)} \delta_{jj'}| = 0. \tag{25}$$

Sind die Wurzeln alle verschieden, so sind die c_j^{ι} bis auf einen von ι abhängigen Faktor eindeutig bestimmt. Diese Faktoren können immer so gewählt werden, daß die c_j^{ι} die Komponenten einer unitären Matrix bilden:

$$\sum_j c_j^{*\iota} c_j^{\iota'} = \delta_{\iota\iota'}, \qquad \sum_{\iota} c_{j'}^{\iota} c_j^{*\iota} = \delta_{j'j}. \tag{26}$$

[1]) Vgl. E. Schrödinger, Ann. Physik **80**, 437. 1926.

Für die Eigenfunktion (21), welche gemäß (2) die nullte Näherung des gestörten stationären Zustandes beschreibt, hat man also die Wahl zwischen den g normierten und untereinander orthogonalen Funktionen

$$\varphi_\iota^{(0)} = \sum_j c_j^\iota \varphi_j^{(0)}, \qquad (\iota = 1, 2 \ldots g) \tag{27}$$

denen in in erster Näherung der Eigenwert:

$$E_\iota = E^{(0)} + \lambda E_\iota^{(1)} \tag{28}$$

entspricht, und für jedes ι können die Gleichungen (3b) und (3c) usw. nun weiter sukzessive gelöst werden. *Unter Einfluß der Störung hat der g-fach entartete Eigenwert $E^{(0)}$, bzw. stationäre Zustand, sich also in g nicht-entartete Eigenwerte, bzw. stationäre Zustände, aufgespalten.* Die $\varphi_\iota^{(0)}$ nennt man die der Störung $\lambda H^{(1)}$ „angepaßten" Eigenfunktionen des ungestörten Energieoperators (oder Eigenfunktionen nullter Näherung).

Wenn (25) mehrfache Wurzeln besitzt, so besteht noch eine große Freiheit in der Wahl der c_j^ι; wir können diese Wahl aber immer so treffen, daß die c_j^ι eine unitäre Matrix und die angepaßten Eigenfunktionen ein normiertes Orthogonalsystem bilden. Gemäß (28) ist jetzt der Eigenwert $E^{(0)}$ in weniger als g Zustände aufgespalten, die ursprüngliche Entartung ist in erster Näherung noch nicht völlig behoben, und die Frage, ob in höherer Näherung die völlige Aufspaltung in g Zustände auftritt, kann erst nach Lösung von (3b) und Untersuchung von (3c) usw. beantwortet werden.

Bisher besprachen wir nur den ersten Schritt zur Lösung des vorgelegten Problems. Wir wollen im Falle, daß in erster Näherung die Entartung schon völlig aufgehoben ist, den nächsten Schritt betrachten. Der Ansatz (2) ist zunächst zu verfeinern zu:

$$\begin{aligned} E_\iota &= E^{(0)} + \lambda E_\iota^{(1)} + \lambda^2 E_\iota^{(2)} + \ldots, \\ \varphi_\iota &= \varphi_\iota^{(0)} + \lambda \varphi_\iota^{(1)} + \lambda^2 \varphi_\iota^{(2)} + \ldots, \end{aligned} \tag{29}$$

und die Gleichungen (3a), (3b), (3c) heißen jetzt:

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\,\varphi_\iota^{(0)} = 0, \tag{30a}$$

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\,\varphi_\iota^{(1)} = -(H^{(1)} - E_\iota^{(1)})\,\varphi_\iota^{(0)}, \tag{30b}$$

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\,\varphi_\iota^{(2)} = -(H^{(1)} - E_\iota^{(1)})\,\varphi_\iota^{(1)} - (H^{(2)} - E_\iota^{(2)})\,\varphi_\iota^{(0)} \tag{30c}$$

usw.

Die zweite, dritte usw. dieser Gleichungen sind inhomogene Gleichungen der Form:

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\,\chi_\iota = K,$$

wo die Funktion K orthogonal zu jeder Funktion $\varphi_{\iota'}^{(0)}$ ist:

$$\int \varphi_{\iota'}^{*(0)} K \, d\tau = 0. \qquad (\iota' = 1,2 \ldots g)$$

Die Lösung ist bis auf Addition einer Lösung der homogenen Gleichung

bestimmt. Nennen wir $\underline{\chi}_\iota$ diejenige Lösung, welche orthogonal zu allen $\varphi_\iota^{(0)}$ ($\iota = 1, 2 \ldots g$) ist, so gilt also allgemein:

$$\chi_\iota = \underline{\chi}_\iota + \sum_{\iota'} f_{\iota'} \varphi_{\iota'}^{(0)},$$

wo man sich $\underline{\chi}_\iota$ nach den Eigenfunktionen von $H^{(0)}$ mit von $E^{(0)}$ verschiedenen Eigenwerten entwickelt denken kann. Es zeigt sich nun, daß es, bei der sukzessiven Lösung von (30), nicht gestattet ist, jeweils die $f_{\iota'}$ (mit Ausnahme von $\iota' = \iota$) willkürlich gleich 0 zu setzen. Denken wir uns z. B. (30b) gelöst durch

$$\varphi_\iota^{(1)} = \underline{\varphi}_\iota^{(1)} + \sum_{\iota'} f_{\iota'\iota} \varphi_{\iota'}^{(0)} \tag{31}$$

und setzen wir diese Lösung in (30c) ein, so ergibt die Bedingung, daß das rechte Glied von (30c) orthogonal zu *jedem* der $\varphi_\iota^{(0)}$ sein soll[1]), nach einfacher Rechnung folgendes System von g-Gleichungen:

$$\begin{aligned} &\int \varphi_{\iota'}^{*(0)} (H^{(1)} - E_\iota^{(1)}) \underline{\varphi}_\iota^{(1)} \, d\tau + f_{\iota'\iota} (E_{\iota'}^{(1)} - E_\iota^{(1)}) \\ &+ \int \varphi_{\iota'}^{*(0)} (H^{(2)} - E_\iota^{(2)}) \varphi_\iota^{(0)} \, d\tau = 0. \qquad (\iota' = 1, 2 \ldots g) \end{aligned}$$

Für $\iota' = \iota$ bekommen wir eine zu (8) analoge Formel zur Bestimmung von $E_\iota^{(2)}$

$$E_\iota^{(2)} = \int \varphi_\iota^{*(0)} H^{(1)} \underline{\varphi}_\iota^{(1)} \, d\tau + \int \varphi_\iota^{*(0)} H^{(2)} \varphi_\iota^{(0)} \, d\tau, \tag{32}$$

welche auch in analoger Weise gedeutet werden kann. Für $\iota' \neq \iota$ finden wir aber bestimmte Werte für $f_{\iota'\iota}$:

$$f_{\iota'\iota} = - \frac{\int \varphi_{\iota'}^{*(0)} H^{(1)} \underline{\varphi}_\iota^{(1)} \, d\tau + \int \varphi_{\iota'}^{*(0)} H^{(2)} \varphi_\iota^{(0)} \, d\tau}{E_{\iota'}^{(1)} - E_\iota^{(1)}}. \tag{33}$$

Der Koeffizient $f_{\iota\iota}$ darf willkürlich, etwa gleich 0, gewählt werden.

Das Auftreten des zweiten Terms im Zähler zeigt, daß *zur Bestimmung der Eigenfunktionen eines gestörten entarteten Systems in erster Näherung gemäß* (31) *die Kenntnis der Energiestörung in zweiter Näherung erforderlich ist*, analog zu dem Umstande, daß die Eigenfunktionen nullter Näherung vom ersten Term in der Energiestörung abhingen.

Wenn die Entartung in erster Näherung nicht aufgehoben ist, verlieren (32), (33) ihren Sinn; es soll in diesem Fall (30c) allererst dazu angewandt werden, um diejenigen $\varphi_\iota^{(0)}$, welche auch der Störung zweiter Ordnung angepaßt sind, mittels Lösung eines Säkularproblems näher zu bestimmen.

Indem $\underline{\varphi}_\iota^{(1)}$ nach den Eigenfunktionen von $H^{(0)}$ entwickelt wird, können (31), (32) und (33) mittels der Matrixelemente von $H^{(1)}$ und $H^{(2)}$ in bezug auf diese Funktionen ausgedrückt werden. Wir verzichten auf die explizite Angabe der Formeln.

---

[1]) Wegen $\int \varphi_{\iota'}^{*(0)} (H^{(0)} - E^{(0)}) \varphi_\iota^{(2)} \, d\tau = \int \varphi_\iota^{(2)} (H^{*(0)} - E^{(0)}) \varphi_{\iota'}^{*(0)} \, d\tau = 0.$

§ 50. Störungstheorie und infinitesimale Transformationen[1]).

In den zwei vorangehenden Paragraphen war immer von den Störungen in den Eigenwerten und Eigenfunktionen des Energieoperators die Rede. Die Formeln gelten aber ebensogut, wenn es sich anstatt der Energie um eine beliebige mechanische Größe handelt. Vom Standpunkte der quantenmechanischen Transformationstheorie handelt es sich hier um folgendes Problem (vgl. § 37, S. 138): es wird eine (verallgemeinerte unitäre) Transformation S gesucht, welche einen hermiteschen Operator F_{op} auf Diagonalform bringt. Es sei F_{op} von der Form:

$$F_{\mathrm{op}} = F^{(0)}_{\mathrm{op}} + \lambda F^{(1)}_{\mathrm{op}} + \lambda^2 F^{(2)}_{\mathrm{op}} + \ldots, \tag{34}$$

wo λ ein kleiner reeller Parameter ist, und die Transformation $S^{(0)}$, welche $F^{(0)}$ auf Diagonalform bringt, sei bekannt. Um vom Resultat der letzteren Transformation zur ersteren zu gelangen, bedarf es einer zusätzlichen Transformation

$$U = S^{*(0)} S$$

[vgl. (4. 85)], welche voraussichtlich von der identischen Transformation sehr wenig verschieden ist, und deren Bestimmungsstücke man nach λ zu entwickeln versucht.

Durch die Transformation $S^{(0)}$ werden willkürliche Funktionen von der q-Darstellung auf die $F^{(0)}$-Darstellung transformiert. Nehmen wir an, die Eigenwerte von $F^{(0)}_{\mathrm{op}}$ seien diskret ($F^{(0)}_k$; $k = 1, 2 \ldots$) [zugehörige normierte Eigenfunktionen $S^{(0)}_k(q)$], so wird im besonderen der Operator F_{op} in eine unendliche Matrix transformiert gemäß der Formel [vgl. (4. 95)]:

$$\begin{aligned} F_{k\,k'} &= \int S^{*(0)}_k(q)\, F_{\mathrm{op}} S^{(0)}_{k'}(q)\, d\tau \\ &= F^{(0)}_{kk'} + \lambda F^{(1)}_{kk'} + \lambda^2 F^{(2)}_{kk'} + \ldots \\ &= F^{(0)}_k \delta_{k\,k'} + \lambda F^{(1)}_{kk'} + \lambda^2 F^{(2)}_{kk'} + \ldots \end{aligned} \tag{35}$$

Das Eigenwertproblem von F_{op} nimmt in der $F^{(0)}$-Darstellung folgende Form an [vgl. (4. 103)]:

$$\sum_{k'} F_{k\,k'} U_{k'} = F U_k, \qquad (k = 1, 2 \ldots) \tag{36a}$$

$$\lambda \sum_{k'} F^{(1)}_{kk'} U_{k'} + \lambda^2 \sum_{k'} F^{(2)}_{kk'} U_{k'} + \ldots = (F - F^{(0)}_k) U_k, \tag{36b}$$

wo F ein Eigenwert von $F_{k\,k'}$, d. h. von F_{op}, ist. Die Eigenfunktionen des gestörten Operators sind gegeben durch:

$$S(q) = \sum_k U_k S^{(0)}_k(q). \tag{37}$$

Indem wir annehmen, daß F_{op} nur diskrete Eigenwerte $F_\mu (\mu = 1, 2 \ldots)$ hat, besitzt (36) für jedes μ eine Lösung U^μ_k, welche immer so eingerichtet werden kann, daß die Koeffizienten U^μ_k eine (unendliche) unitäre Matrix bilden [vgl. (4. 83)]:

$$U^{-1} = U^*, \qquad \sum_k U^{*\mu}_k U^{\mu'}_k = \delta_{\mu\mu'}, \qquad \sum_\mu U^\mu_k U^{*\mu}_{k'} = \delta_{k\,k'}. \tag{38}$$

[1]) Vgl. M. BORN, W. HEISENBERG und P. JORDAN, Z. Physik **35**, 557. 1926.

Für $\lambda = 0$ ist

$$U_k^\mu = \delta_{k\mu}, \qquad F_\mu = F_\mu^{(0)},$$

offenbar eine Lösung von (36) (identische Transformation). Wenn der Eigenwert $F_k^{(0)}$ nicht entartet ist, setzen wir für $\lambda \neq 0$ folgende Reihenentwicklung an:

$$U_k^\mu = \delta_{k\mu} + \lambda U_{k\mu}^{(1)} + \lambda^2 U_{k\mu}^{(2)} + \ldots, \tag{39a}$$

$$F_\mu = F_\mu^{(0)} + \lambda F_\mu^{(1)} + \lambda^2 F_\mu^{(2)} + \ldots. \tag{39b}$$

Die Bedingung (38) gibt:

$$\delta_{\mu\mu'} = \sum_k (\delta_{k\mu} + \lambda U_{k\mu}^{*(1)} + \lambda^2 U_{k\mu}^{*(2)} + \ldots)\,(\delta_{k\mu'} + \lambda U_{k\mu'}^{(1)} + \lambda^2 U_{k\mu'}^{(2)} + \ldots),$$

was zu folgenden Bedingungen führt:

$$U_{\mu'\mu}^{*(1)} + U_{\mu\mu'}^{(1)} = 0, \tag{40a}$$

$$U_{\mu'\mu}^{*(2)} + U_{\mu\mu'}^{(2)} + \sum_k U_{k\mu}^{*(1)} U_{k\mu'}^{(1)} = 0. \tag{40b}$$

. . . . . .

Aus (40) folgt, daß $-i\,U_{\mu\mu'}^{(1)} = u_{\mu\mu'}$ eine hermitesche Matrix ist[1]). Strebt λ nach 0, so daß man die zweiten und höheren Potenzen von λ in (39a) vernachlässigen darf, so entspricht diese Formel einer sog. *infinitesimalen unitären Transformation. Eine solche ist also immer gekennzeichnet durch irgendeine hermitesche Matrix* u gemäß der Formel:

$$U_k^\mu = \delta_{k\mu} + i\,\lambda\, u_{k\mu}. \tag{41}$$

Die Matrix $U^{(2)}$ ist im allgemeinen weder eine hermitesche noch antihermitesche.

Substituieren wir (39) in (36b), so werden die Bedingungen (40) automatisch erfüllt sein. Diese Substitution ergibt nach Gleichsetzung der Koeffizienten von λ^0, λ^1 usw. für ein beliebiges μ:

$$0 = (F_\mu^{(0)} - F_k^{(0)})\,\delta_{k\mu}, \tag{42a}$$

$$F_{k\mu}^{(1)} = (F_\mu^{(0)} - F_k^{(0)})\,U_{k\mu}^{(1)} + F_\mu^{(1)}\,\delta_{k\mu} \tag{42b}$$

usw.

Gl. (42a) ist identisch erfüllt. Aus (42b) folgt für

$$k = \mu \;\rightarrow\; F_k^{(1)} = F_{kk}^{(1)}, \tag{43a}$$

$$k \neq \mu \;\rightarrow\; U_{k\mu}^{(1)} = -\frac{F_{k\mu}^{(1)}}{F_k^{(0)} - F_\mu^{(0)}}. \tag{43b}$$

$U_{kk}^{(1)}$ muß rein imaginär sein, ist aber übrigens willkürlich. Aus (43b) erkennt man sofort den antihermiteschen Charakter von $U^{(1)}$. Gleichung (43a) besagt, daß in erster Näherung die Störung eines Eigenwertes dem quantenmechanischen Mittelwert über die durch die zugehörige Eigenfunktion gekennzeichnete physikalische Situation gleich ist; das ist dasselbe Resultat wie (6). Setzt man (43b) mit-

[1]) $U_{\mu\mu'}^{(1)}$ nennt man eine *anti-hermitesche Matrix*, weil sie bei Vertauschung von Reihen und Kolonnen in das Negative ihrer komplex Konjugierten übergeht.

tels (39) in (37) ein, so erhält man einen mit (20b) äquivalenten Ausdruck für die erste Näherung der Eigenfunktion.

Die Form (36) des Störungsproblems eignet sich auch besonders für den Fall, wo die Störung eines Eigenwertes in erster Annäherung schon von derselben Größenordnung ist wie der Unterschied zwischen $F_k^{(0)}$ und einem oder mehreren benachbarten Eigenwerten des ungestörten Operators (vgl. S. 192).

In diesem Fall hat man für die unitäre Matrix U_k^μ, welche (36) löst, allgemein:

$$U_k^\mu = U_k^{(0)\mu} + \lambda U_k^{(1)\mu} + \ldots \tag{44}$$

zu schreiben, anstatt (39a); denn bei Substitution von (44) und (39b) in (36) ergibt sich in nullter Näherung:

$$0 = (F_\mu^{(0)} - F_k^{(0)})\, U_k^{(0)\mu}.$$

Daraus folgt, daß nur dann $U_k^{(0)\mu}$ gleich 0 zu setzen ist, wenn $F_\mu^{(0)} - F_k^{(0)}$ auch in nullter Näherung als verschieden von Null aufgefaßt werden darf. Es sei im besonderen die Numerierung so eingerichtet, daß die g Eigenwerte $F_j^{(0)} (j = 1, 2 \ldots g)$ eine dicht beisammenliegende Gruppe bilden, die als Ganzes weit von den übrigen Eigenwerten von $F_{\mathrm{op}}^{(0)}$ entfernt liegt. Es dürfen sodann die Elemente in derjenigen Teilmatrix von $U_k^{(0)\mu}$, für die sowohl μ wie k einen der Werte j annimmt, irgendeine unitäre Matrix von g Zeilen und Kolonnen bilden, während $U_k^{(0)\mu}$ immer 0 ist, wenn nur μ oder nur k einen der Werte j besitzt. Diese Teilmatrix wird nun durch Betrachtung der zu λ proportionalen Glieder in (36b) gewonnen; diese ergibt nämlich sofort:

$$\sum_{k'=1}^{g} \lambda F_{kk'}^{(1)} U_{k'}^{(0)\mu} = (F_\mu^{(0)} - F_k^{(0)})\, U_k^{(0)\mu} + \lambda F_\mu^{(1)} U_k^{(0)\mu}. \quad (\mu, k = 1, 2 \ldots j \ldots g). \tag{45}$$

Diese Gleichungen stellen ein endliches Säkularproblem von der üblichen Art dar. Die Lösbarkeit von (45) verlangt das Verschwinden der g-reihigen Determinante:

$$\begin{vmatrix} \lambda F_{11}^{(1)} + F_1^{(0)} - F & \lambda F_{12}^{(1)} & \lambda F_{13}^{(1)} \ldots \\ \lambda F_{21}^{(1)} & \lambda F_{22}^{(1)} + F_2^{(0)} - F & \lambda F_{23}^{(1)} \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \end{vmatrix} = 0, \tag{46}$$

wo

$$F = F_\mu^{(0)} + \lambda F_\mu^{(1)}$$

gesetzt wurde. Ihre Wurzeln ergeben die gestörten Eigenwerte.

Zwar treten in den Termen der Hauptdiagonale scheinbar Terme verschiedener Größenordnung auf; ersetzt man die $F_j^{(0)}$ aber durch $F_j^{(0)} - \Delta$ und F durch $F - \Delta$, wo Δ etwa das arithmetische Mittel der $F_j^{(0)}$ ist, so kommen gemäß unserer Voraussetzung nur Terme der Größenordnung λ vor.

Die Behandlung der Störung eines entarteten Eigenwertes ergibt sich aus (45) als der Sonderfall, welcher auftritt, wenn alle $F_j^{(0)}$ streng untereinander gleich sind, und die Säkulargleichung (46) vereinfacht sich zu einer Gleichung, die äquivalent ist zu (25).

Bisher hatten wir formal an der Entwicklung der Lösung des Störungsproblems nach Potenzen von λ festgehalten, und wir hätten nach der Lösung von (46) zur Bestimmung der höheren Entwicklungsglieder in (44) und (39b) schreiten können, indem wir etwa formal $F_j^{(0)} = A + \lambda f_j$ geschrieben hätten. Bei vielen Anwendungen kann man sich aber mit der Lösung von (45), (46) begnügen und das vorliegende Störungsproblem in folgender etwas einfacher Weise diskutieren. In der Säkulargleichung unendlich hohen Grades

$$| F_{kk'} - F\delta_{kk'} | = 0, \tag{47}$$

welche die Lösung von (36a) beherrscht, weiß man, daß alle Nichtdiagonalglieder $F_{kk'}$ $(k \neq k')$ als klein verglichen mit den F_{kk} in den Diagonalgliedern betrachtet werden dürfen, weil die k-Darstellung sich auf die Eigenfunktionen S_k eines dem vorgegebenen Operator F_{op} sehr benachbarten Operators $F_{\mathrm{op}}^{(0)}$ beziehen. Sind die Unterschiede zwischen verschiedenen F_{kk} immer groß, verglichen mit den Nichtdiagonalgliedern, so sind die gestörten Eigenwerte in erster Näherung einfach gleich F_{kk}, und die $S_k^{(0)}(q)$ sind die zugehörigen Eigenfunktionen in nullter Näherung. Gibt es aber eine Gruppe von Termen F_{kk} $(k = 1, 2 \ldots j \ldots g)$, deren Unterschiede untereinander nicht groß gegen die $F_{kk'}$ sind, während alle anderen F_{kk} weit entfernt liegen (verglichen mit $F_{kk'}$), so soll das Säkularproblem g-ter Ordnung:

$$| F_{jj'} - F\delta_{jj'} | = 0 \tag{48}$$

besonders gelöst werden; ihre Wurzeln F_ι $(\iota = 1, 2 \ldots g)$ ergeben die gestörten Eigenwerte in erster Näherung. Die zugehörige unitäre Matrix U_j^ι liefert dabei für die entsprechenden Eigenfunktionen in nullter Näherung die Ausdrücke

$$S_\iota = \sum_{j=1}^{g} U_j^\iota S_j^{(0)}. \tag{49}$$

In geometrischer Ausdrucksweise handelt es sich um die Auffindung der Lagen und Längen der Hauptachsen einer Hyperfläche zweiten Grades, die nicht sehr von einer bekannten Hyperfläche dieser Art verschieden ist. Haben die Hauptachsen von $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$ untereinander stark verschiedene Längen, so fallen die Hauptachsen von H_{op} in nullter Näherung mit denen von $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$ zusammen; im entgegengesetzten Fall können die Lagen der Hauptachsen von H_{op} noch stark gegenüber denen von $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$ gedreht liegen.

§ 51. Die Methode der angenäherten Lösungen. Das Variationsprinzip.

Es kommt oft vor, daß von einem oder von einer Anzahl diskreter stationärer Zustände eines Systems ein annähernd richtiger Ausdruck für die entsprechenden Schrödingerschen Eigenfunktionen aufgestellt werden kann, ohne daß diese Ausdrücke etwa die Eigenfunktionen eines zum Energieoperator H_{op} benachbarten Operators wären.

Als Beispiel denken wir an eine Differentialgleichung des Typus [vgl. (2. 30)]:

$$\varphi'' + C(E - U)\varphi = 0,$$

wo eine strenge Lösung mittels bekannter Funktionen nicht möglich ist, wo aber eine qualitative Diskussion (Anzahl und Lage der Nullpunkte, Verschwinden im Unendlichen u. dgl.) uns instand setzt, einen einfachen mathematischen Ausdruck (der eventuell noch unbestimmte Parameter enthält) anzugeben, welcher das Problem voraussichtlich annähernd löst.

Ein anderes typisches Beispiel liefert das Problem eines Elektrons, das sich im Kraftfelde von zwei oder mehr räumlich festen Kernen bewegt. Es sei $\varphi_k^{(i)}$ die Wellenfunktion eines durch den Index k präzisierten stationären Zustandes im Felde, das durch den i-ten Kern allein erzeugt wird; $E_k^{(i)}$ sei die zugehörige Energie. Jedes $\varphi_k^{(i)}$, das nur merklich von 0 verschieden ist in einem Raumteil, der keine anderen Kerne umfaßt, ist offenbar eine angenäherte Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung; ihm entspricht der ungefähre Eigenwert $E_k^{(i)}$. Es läßt sich aber kein „ungestörter Energieoperator" angeben, von dem diese $\varphi_k^{(i)}$ die strengen Eigenfunktionen wären (sie sind z. B. nicht orthogonal). Besonders wichtig ist der Fall, wo für verschiedene i-Werte gleich große $E_k^{(i)}$-Werte auftreten; er tritt z. B. auf, wenn alle Kerne die gleiche Ladung besitzen. Das Problem ist jetzt in nullter Näherung entartet, und die SCHRÖDINGER-Gleichung wird annähernd auch durch beliebige lineare Kombinationen der betreffenden Funktionen gelöst. In der strengen Lösung des Problems wird der zugehörige entartete Eigenwert $E_k^{(i)}$ im allgemeinen in nicht-entartete Energiewerte aufgespalten sein.

Um in solchen Fällen eine möglichst genaue Bestimmung der Energie und der Wellenfunktionen zu erreichen, bietet sich folgendes Verfahren dar. Indem man den angenäherten Ausdruck für die Wellenfunktion mit φ_0 bezeichnet und sich diese Funktion immer gemäß

$$\int \varphi_0^* \varphi_0 d\tau = 1 \tag{50}$$

normiert denkt, suche man die Energie E und die Werte der eventuellen Parameter, die in φ_0 auftreten, derart zu bestimmen, daß der positive Ausdruck

$$\int |(H_{\mathrm{op}} - E)\varphi_0|^2 d\tau = \int \varphi_0^* (H_{\mathrm{op}} - E)^2 \varphi_0 d\tau \tag{51}$$

(dieser würde verschwinden, wenn E und φ_0 der strengen Lösung entsprächen) seinen Minimalwert annimmt:

$$\delta \int \varphi_0^* (H_{\mathrm{op}} - E)^2 \varphi_0 d\tau = 0. \tag{52}$$

Stehen in φ_0 keine Parameter zur Verfügung, so ergibt Nullsetzung des nach E differenzierten Ausdrucks (51):

$$\int \varphi_0^* (H_{\mathrm{op}} - E)\varphi_0 d\tau = 0,$$

und für den „besten" Wert der Energie erhalten wir:

$$E_0 = \int \varphi_0^* H_{\mathrm{op}} \varphi_0 d\tau. \tag{53}$$

Wenn die genaue Wellenfunktion durch $\varphi_0 + \varphi_1$ dargestellt wird, wo φ_1 als klein *erster* Ordnung verglichen mit φ_0 angesehen werden darf, so sieht man leicht

ein, daß (53) bis auf Größen *zweiter* Ordnung der Energie des betreffenden stationären Zustandes gleich ist. Aus der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$(H_{op} - E)(\varphi_0 + \varphi_1) = 0$$

folgt ja:

$$\begin{aligned} 0 &= \int \varphi_0^* (H_{op} - E)(\varphi_0 + \varphi_1)\, d\tau = E_0 - E + \int \varphi_1 (H_{op}^* - E)\varphi_0^*\, d\tau \\ &= E_0 - E - \int \varphi_1 (H^* - E)\varphi_1^*\, d\tau, \end{aligned}$$

wo das Integral klein zweiter Ordnung ist.

Wenn das normierte φ_0 noch von gewissen Parametern $a_1, a_2 \ldots$ abhängt, über deren Werte man frei verfügen kann, so wird E_0 in (53) selbst eine Funktion dieser Parameter. Weiß man — wie es z. B. im ersten der obigen Beispiele der Fall war —, daß es sich um die Bestimmung eines einzigen diskreten stationären Zustandes handelt, so kann man diese Parameter derart bestimmen, daß das von den a abhängige Integral (51) den kleinst möglichen Wert annimmt. Damit ist dann auch ein „bester" Wert für die Energie festgelegt.

Die in der Literatur gebräuchlichste Methode zur Bestimmung der Parameter ist aber eine andere. Sie besteht darin, daß man die a so wählt, daß der Ausdruck (53) für E_0 selbst ihren Extremwert annimmt. Handelt es sich speziell um die Bestimmung des *Normalzustandes*, d. h. des tiefsten Energiezustandes — bei vielen Anwendungen ist das eben der Fall —, so erreicht man dadurch sicherlich eine genauere Bestimmung der Energie als mit der ersteren Methode. Diese zweite Methode versteht man am einfachsten aus der Bemerkung, daß *die richtigen Wellenfunktionen φ dem Variationsprinzip*[1])

$$\delta \int \varphi^* H_{op} \varphi\, d\tau = 0, \qquad \int \varphi^* \varphi\, d\tau = 1 \tag{54}$$

genügen, wobei die φ willkürliche mit der Normierungsbedingung verträgliche Variationen erleiden dürfen, und wobei der Extremalwert, welchen das Integral bei einer Lösung φ annimmt, jeweils dem entsprechenden Eigenwert gleich ist:

$$\int \varphi^* H_{op} \varphi\, d\tau = E. \tag{55}$$

Die gebräuchlichen Methoden der Variationsrechnung ergeben ja die Bedingung

$$\int \{\delta\varphi^* (H_{op}\varphi - \lambda\varphi) + \delta\varphi (H_{op}^* \varphi^* - \lambda\varphi^*)\}\, d\tau = 0,$$

wo λ ein vorläufig unbestimmter reeller Multiplikator ist. Wegen der analytischen Unabhängigkeit von $\delta\varphi^*$ und $\delta\varphi$ folgt daraus in der Tat die SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$(H_{op} - \lambda)\varphi = 0, \qquad (H_{op}^* - \lambda)\varphi^* = 0,$$

und es ist λ eben ein Eigenwert E von H_{op}, der — wie man sogleich sieht — dem in Rede stehenden Extremalwert von $\int \varphi^* H_{op} \varphi\, d\tau = \lambda \int \varphi^* \varphi\, d\tau$ gleich ist. Beim

[1]) Die Anwendung dieses Variationsprinzips in der Quantenmechanik wird zuweilen als RITZsches Verfahren bezeichnet. Historisch ist diese Benennung kaum gerechtfertigt, weil RITZ bei der Lösung von Variationsproblemen speziell Entwicklungen der unbekannten Funktion nach Systemen von bekannten Funktionen benutzte. (Vgl. W. RITZ, Ges. Werke, S. 192.)

Eigenwertproblem von endlichen hermiteschen Matrizen sind wir dem analogen Variationsprinzip schon auf S. 134, 135 begegnet.

Sieht man φ_0 in (52) als eine willkürliche normierte Funktion an, so liefert — wie man leicht beweist — auch dieses Variationsprinzip eben die SCHRÖDINGER-Gleichung: nur soll hier auch das E mitvariiert werden. Seiner Form nach ist es verwickelter als (54) und bei den Anwendungen fordert es größeren Rechenaufwand; es hat aber den Vorteil, daß es sich bei ihm immer um die Bestimmung eines Minimums handelt, das bei der richtigen Lösung eben gleich 0 wird.

Ist, wie bei den meisten quantenmechanischen Problemen (vgl. S. 93), der Energieoperator quadratisch in den Impulsen, so kann man durch eine partielle Integration den Ausdruck $\int \varphi^* H_{\text{op}} \varphi \, d\tau$ so umformen, daß im Integranden nur noch erste Abgeleitete von φ und φ^* nach den Koordinaten vorkommen. Die Rechnungen werden dadurch erleichtert. Besitzt z. B. H die Form

$$H = \sum_k \frac{1}{2m_k} p_k^2 + U(q_k),$$

so darf man überdies φ reell annehmen und man bekommt für das Variationsprinzip[1]):

$$\delta \int \left\{ \sum_k \frac{1}{2m_k} \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q_k}\right)^2 + U(q_k)\, \varphi^2 \right\} d\tau = 0, \qquad \int \varphi^2 d\tau = 1. \tag{56}$$

Der kleinste Wert, den $\int \varphi^* H_{\text{op}} \varphi \, d\tau$ überhaupt annimmt, ist offenbar die Energie des Grundzustandes des Systems. Ist also $\varphi_0(a_1, a_2 \ldots)$ ein angenäherter normierter Ausdruck für die Wellenfunktion dieses Zustandes, so liegt $E_0(a_1, a_2 \ldots)$ [vgl. (53)] niemals unter dem genauen Energiewert; der genaueste Energiewert, der mittels $\varphi_0(a_1, a_2 \ldots)$ zu erzielen ist, ist also — wie oben erwähnt — eben der Minimalwert von $E_0(a_1, a_2 \ldots)$. Die entsprechenden Werte der a sind im allgemeinen verschieden von denen, zu welchen das Variationsprinzip (52) führt; mit gewissem Rechte kann man aber sagen, daß letzteres eine genauere Bestimmung der Eigenfunktion erlaubt.

Ist der in Rede stehende stationäre Zustand nicht der Grundzustand, so kann man a-priori nicht sicher sein, daß der Extremwert von $E_0(a_1, \ldots)$ dem richtigen Energiewert näher liegt als der Energiewert, welcher sich aus (52) ergibt.

Wenn, wie im Schluß des zweiten Beispiels auf S. 200, φ_0 in der Form

$$\varphi_0 = \sum_{j=1}^{g} c_j \varphi_0^{(j)} \tag{57}$$

vorliegt, wo alle $\varphi_0^{(j)}$ in nullter Näherung genau oder ungefähr demselben Energieinhalt des Systems entsprechen, so haben wir (indem wir den bisherigen Gebrauch dieser Terminologie etwas verallgemeinern) einen Fall g-facher Entartung vor uns. Es dürfen die $\varphi_0^{(j)}$ noch von Parametern a abhängen; einfachheitshalber sehen wir aber davon ab.

[1]) Vgl. E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **79**, 361. 1926.

Wir fragen nach den Werten, die den c_j beizulegen sind, damit φ_0 am genauesten einem stationären Zustand entspricht. Es sei $\varphi_0 + \varphi_1$ eine Wellenfunktion, die das Problem genau löst (φ_1 klein erster Ordnung gegen φ_0) und E die zugehörige Energie. Sodann bekommen wir folgende g Gleichungen:

$$0 = \int \varphi_0^{*(j)} (H_{\mathrm{op}} - E) \left(\sum_{j'} c_{j'} \varphi_0^{(j')} + \varphi_1\right) d\tau =$$
$$= \sum_{j'} c_{j'} (H_{jj'} - E I_{jj'}) + \int \varphi_1 (H_{\mathrm{op}}^* - E) \varphi_0^{*(j)}\, d\tau,$$

wo die Abkürzungen:

$$\begin{aligned} H_{jj'} &= \int \varphi_0^{*(j)} H_{\mathrm{op}} \varphi_0^{(j')}\, d\tau = H_{j'j}^* \\ I_{jj'} &= \int \varphi_0^{*(j)} \varphi_0^{(j')}\, d\tau = I_{j'j}^* \end{aligned} \tag{58}$$

eingeführt worden sind. Da $(H_{\mathrm{op}}^* - E)\varphi_0^{*(j)}$ als klein erster Ordnung betrachtet werden kann, wird das Integral im dritten Gliede obiger Formel klein zweiter Ordnung und daher vernachlässigbar. Die c_j in (57) ergeben sich also aus den linearen homogenen Gleichungen:

$$\sum_{j'} c_{j'} (H_{jj'} - E I_{jj'}) = 0. \qquad (j = 1, 2 \ldots g). \tag{59}$$

Wegen des Nichtverschwindens der $I_{jj'}$ für $j \neq j'$ sind sie etwas verwickelter als bei den bisher betrachteten Eigenwertproblemen. Trotzdem sieht man leicht ein, daß die Determinante $|H_{jj'} - E I_{jj'}|$ nur reelle Wurzeln E hat, und daß sich bei jeder Wurzel ein System von c_j angeben läßt, das (59) löst[1]). In dieser Weise haben wir in erster Näherung eine Aufspaltung in g Energiewerte gefunden und ihre zugehörigen Eigenfunktionen bestimmt.

Natürlich hätte man von vornherein die $\varphi_0^{(j)}$ in (57) durch ein System von linearen Kombinationen dieser Funktionen ersetzen können, die normiert und untereinander orthogonal wären. Bei den tatsächlichen Anwendungen (z. B. auf das Beispiel S. 200) würde das aber gewöhnlich eine unnotwendige Komplikation bei der Rechnung mit sich bringen.

Man bestätigt leicht, daß genau das Gleichungssystem (59) sich auch durch Anwendung des Variationsprinzips (52) oder (54) auf den Ausdruck (57) ergibt, wenn man den c_j mit der Normierung von φ_0 verträgliche Variationen erteilt.

Ein Übelstand bei der Anwendung des Variationsprinzips (54) besteht darin, daß keine praktisch brauchbare Methode bekannt ist, um die Größe des begangenen Fehlers in den erhaltenen Energiewerten abzuschätzen.

Will man bei einem Problem der in diesem Paragraphen beschriebenen Art zu einer höheren Näherung fortschreiten, so besteht eine allgemeine Methode darin, daß man die gefragte Wellenfunktion wiederum durch einen Ansatz

---

[1]) Durch eine unitäre Transformation, welche $I_{jj'}$ auf Hauptachsen bringt (lauter positive Eigenwerte I_j), werde die Matrix $|H_{jj'} - E I_{jj'}|$ auf die Form $|H'_{jj'} - E I_j \delta_{jj'}|$ gebracht. Schreibt man sodann $H'_{jj'} = H''_{jj'} \sqrt{I_j I_{j'}}$, so ist das Problem zurückgeführt auf das Eigenwertproblem der hermiteschen Matrix $H''_{jj'}$.

des Typus (57) darzustellen versucht. Unter den $\varphi_0^{(j)}$ nehme man diesmal aber auch solche Funktionen auf, die in nullter Näherung Zuständen des Systems entsprechen, deren Energieinhalte in einiger Entfernung von der Energie des gesuchten Zustandes liegen. Die zugehörigen c_j in (57) werden da im allgemeinen um so kleiner ausfallen, je größer die in Rede stehenden Energiedifferenzen sind. Die in § 48, 49, 50 behandelten Methoden können offenbar als ein Spezialfall der Anwendung dieser allgemeinen Methode angesehen werden: dort handelte es sich ja um die Entwicklung der gesuchten Eigenfunktionen nach einem System von Funktionen $\varphi_0^{(j)}$, die ein vollständiges normiertes Orthogonalsystem bilden (die Eigenfunktionen des ungestörten Operators).

Die Theorie der VAN DER WAALSschen Anziehungskräfte zwischen neutralen Molekeln, von der in einem späteren Abschnitt die Rede sein wird, liefert ein einfaches Beispiel für die Anwendung der soeben geschilderten allgemeinen Methode.

§ 52. Der quantenmechanische Mittelwert als Zeitmittelwert.

Der Formalismus der Quantentheorie und die Resultate der mit seiner Hilfe ausgeführten Rechnungen erhalten ihren Sinn letzten Endes immer an der Hand der Interpretation von gewissen Versuchsresultaten mit Hilfe der klassischen Begriffsbildungen. Versucht man im besonderen den Prozeß der „Beobachtung" eines Atomsystems, also der Wechselwirkung dieses Systems mit einem „Beobachtungsapparat" quantenmechanisch zu fassen, so erhalten die Überlegungen ihren physikalischen Sinn auch nur dann, wenn man die Bestimmungsstücke, mittels deren man den Beobachtungsapparat beschreibt, mit bestimmten Versuchsresultaten in Verbindung bringen kann. Die bisher behandelten Beispiele der Störungstheorie setzen uns in den Stand, eine gewisse Klasse von Beobachtungen in der angedeuteten Weise zu diskutieren und anzugeben, wie aus dem Beobachtungsresultat etwas über die quantitativen Eigenschaften des Systems geschlossen werden kann. In der Umgebung eines Atomsystems sei ein Beobachtungsapparat derart angebracht, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen System und Apparat nach klassischer Auffassung mittels eines Ausdruckes der Form $\lambda F(p_k, q_k)$ beschrieben wird; dabei sind die p und q die Impulse und Koordinaten der Teilchen im System, während λ ein Parameter ist, der sich auf die Konfiguration des Apparates bezieht und dessen Wert ohne weiteres „meßbar" ist. Als Beispiel denken wir etwa an ein raumfestes Atom zwischen den Platten eines elektrischen Kondensators; $F(p_k, q_k)$ sei das elektrische Moment des Atoms in der Feldrichtung, während $-\lambda$ die Feldstärke ist, dessen Wert man auf Grund rein klassischer Überlegungen aus irgendeiner Zeigerstelle oder dergleichen abliest. Das Atom sei etwa in seinem Grundzustande, den wir als nichtentartet voraussetzen. Ist die Wechselwirkungsenergie klein, so bedeutet nach § 48 ihre Anwesenheit, daß die Energie des gesamten Systems um λF erhöht ist,

wo $\overline{F}$ den quantenmechanischen Mittelwert von F_{op} über den ungestörten Zustand des Atoms bedeutet. Diese Energieänderung wird sich als eine beobachtbare „Kraft" auf den Parameter λ äußern; denn zur Vergrößerung von λ um $\delta\lambda$ ist der Energieaufwand $\overline{F}\delta\lambda$ erforderlich. Eben weil die Beschreibung des Meßapparats rein klassisch gehalten wurde, war diese Diskussion der Messung von $\overline{F}$ möglich.

Hätte man einen Apparat, wo die Wechselwirkung die Form $\lambda F + \mu F^2 + \ldots$ hätte, so wäre nicht nur $\overline{F}$, sondern auch $\overline{F^2}$ usw. meßbar, und man könnte sich ein Bild von der Verteilungsfunktion der mechanischen Größe F im Grundzustande des Atoms machen.

Nach klassischer Überlegung hätten zu jeder Zeit die p und q im Atom wohldefinierte Werte. $F(p, q)$ wäre jeweils die Kraft auf den Parameter λ, und die gemessene Kraftwirkung wäre als der zeitliche Mittelwert $\widetilde{F}$ der Größe F über eine lange Zeit $t_2 - t_1$ anzusehen:

$$\widetilde{F} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} F\, dt.$$

Diesem Integral ist in der Quantenmechanik ein hermitescher Operator zugeordnet, wenn wir unter F den Operator $F_{op}(t)$ verstehen, welcher in § 43 definiert wurde. Indem wir einfachheitshalber die Bezeichnung $_{op}$ unterdrücken und $t_1 = 0$, $t_2 = t$ setzen, haben wir also:

$$\widetilde{F} = \frac{1}{t} \int_0^t F(t)\, dt. \tag{60}$$

Der quantenmechanische Mittelwert der n-ten Potenz von $\widetilde{F}$ in bezug auf eine durch $\psi(t)$ gekennzeichnete physikalische Situation ist gegeben durch

$$\overline{\widetilde{F}^n} = \frac{1}{t^n} \int \psi^*(0) \left\{ \int_0^t F(t)\, dt \right\}^n \psi(0)\, d\tau. \tag{61}$$

Wir wollen ihn für $n = 1$ und $n = 2$ berechnen im speziellen Fall, wo $\psi(t)$ einem stationären Zustand mit Energiewert E_k entspricht und wo $\psi(0)$ also durch die zugehörige normierte Eigenfunktion φ_k ersetzt werden darf. Aus

$$H\varphi_k = E_k \varphi_k$$

folgt:

$$e^{\pm \frac{2\pi i H t}{h}} \varphi_k = e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}} \varphi_k,$$

und wir finden, indem wir die Integrationsreihenfolge vertauschen und gelegentlich unter Rücksichtnahme auf die richtigen Rechenregeln die Reihenfolge der Faktoren im Integrand umkehren [vgl. (4. 119)]:

$$\overline{\widetilde{F}} = \frac{1}{t} \int_0^t dt \int \varphi_k^* e^{\frac{2\pi i}{h} H t}\, F(0)\, e^{-\frac{2\pi i}{h} H t} \varphi_k\, d\tau = \frac{1}{t} \int_0^t dt \int \varphi_k^* F \varphi_k\, d\tau = F_{kk}. \tag{62}$$

$$\overline{\widetilde{F^2}} = \frac{1}{t^2}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \int \varphi_k^* e^{\frac{2\pi i}{h}Ht_1} F(0)\, e^{\frac{2\pi i}{h}H(t_2-t_1)} F(0)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}Ht_2} \varphi_k \, d\tau$$

$$= \frac{1}{t^2}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\frac{2\pi i}{h}E_k(t_1-t_2)} \int \varphi_k^* F\, e^{\frac{2\pi i}{h}H(t_2-t_1)} F\varphi_k \, d\tau$$

$$= \frac{1}{t^2}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{\frac{2\pi i}{h}E_k(t_1-t_2)} \sum_l F_{lk} \int \varphi_k^* F\, e^{\frac{2\pi i}{h}E_l(t_2-t_1)} \varphi_l d\tau$$

$$= \sum_l F_{kl}F_{lk} \left| \frac{1}{t}\int_0^t e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k-E_l)t_1} dt_1 \right|^2 .$$

$$\overline{\widetilde{F^2}} = F_{kk}^2 + \sum_{\substack{l \\ (l\neq k)}} F_{kl}F_{lk} \frac{2(1-\cos 2\pi\nu_{kl}t)}{(2\pi\nu_{kl}t)^2} . \tag{63}$$

Die F_{kl} sind die Matrixelemente von $F \equiv F(0)$ in bezug auf die Energieeigenfunktionen, während ν_{kl}, wie in (15), die dem Übergang entsprechende BOHRsche Frequenz $\frac{1}{h}(E_k - E_l)$ ist.

Formel (62) zeigt, daß der quantenmechanische Mittelwert des Zeitmittelwertes einfach dem quantenmechanischen Mittelwert des Operators selbst gleich ist. Aus (63) folgt aber, daß der quantenmechanische Mittelwert des Quadrates des Zeitmittels für zunehmendes t rasch bis auf das Quadrat von F_{kk} herabsinkt, wenn E_k ein nicht-entarteter Eigenwert war. Ist t nur wenige Male größer als die größte der den $|\nu_{kl}|$ entsprechenden Schwingungsperioden $|1/\nu_{kl}|$, so ist $\overline{\widetilde{F^2}}$ praktisch schon gleich F_{kk}^2. *Bezieht sich das Zeitmittel einer mechanischen Größe auf eine sehr lange Zeit, so besitzt es in jedem nicht-entarteten*[1]) *Zustand also einen genau definierten Wert, gerade so wie die Energie selbst, und zwar ist dieser Wert gleich dem quantenmechanischen Mittelwert der betreffenden Größe.* Man darf also bei einer Messung der auf S. 204 besprochenen Art, auch von quantenmechanischem Gesichtspunkte aus, mit Recht behaupten, daß es sich um die Messung eines Zeitmittelwertes handelt.

In der Grenze, wo das Zeitmittel sich auf eine äußerst kleine Zeit bezieht, geht (63) über in

$$\overline{\widetilde{F^2}} = \sum_l F_{kl}F_{lk} = (F^2)_{kk},$$

und man bekommt also, wie zu erwarten war, dasselbe Resultat, wie wenn man mit dem Instantanwert von F zu tun hätte.

Die Resultate (62), (63) kann man auch einfach erhalten mittels Integration über die Zeit der HEISENBERGschen Matrixelemente von $F(t)$ [vgl. (4. 122)].

---

[1]) Auf die Komplikationen, die bei Zeitmittelwerten in einem entarteten Zustande auftreten, wollen wir nicht weiter eingehen.

§ 53. Die Methode der Variation der Konstanten[1]).

Bei den bisher besprochenen Anwendungen der Störungstheorie handelte es sich fast immer um eine genauere Bestimmung von diskreten stationären Zuständen. In manchen Problemen bringt es aber die physikalische Fragestellung mit sich, daß man sich gar nicht für etwaige stationäre Zustände des Problems interessiert, sondern eben für die zeitlichen Änderungen, die infolge einer Störung in einem System auftreten; wenn der Energieoperator, der das System beherrscht, die Zeit explizite enthält, wird die ganze Frage nach stationären Zuständen sogar hinfällig.

In solchen Fällen benutzt man die sogenannte Methode der *Variation der Konstanten*, welche mit der gleichnamigen Methode aus der Himmelsmechanik aufs engste verwandt ist und die, gerade so wie diese, in vielen Hinsichten als eine spezielle Anwendung der allgemeinen Transformationstheorie angesehen werden darf.

Zunächst sei wieder, so wie in § 48, ein System vorgelegt, wo der Energieoperator H_{op} in einer Reihe entwickelt werden kann, die nach Potenzen eines kleinen Parameters λ fortschreitet:

$$H_{\mathrm{op}} = H_{\mathrm{op}}^{(0)} + \lambda H_{\mathrm{op}}^{(1)} + \ldots$$

Der ungestörte Operator $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$ möge die Zeit nicht explizite enthalten, und wir setzen seine Eigenwerte E_k und normierte und orthogonalisierte Eigenfunktionen φ_k (in § 48 als $E_k^{(0)}$ und $\varphi_k^{(0)}$ bezeichnet) als bekannt voraus. Wir wählen die Bezeichnung, die sich auf ein diskretes Eigenwertspektrum bezieht; die Formeln lassen sich aber leicht verallgemeinern, wenn dieses Spektrum teilweise oder ganz kontinuierlich ist. Einer eventuellen Entartung ist nicht explizite Rechnung getragen, so daß mehrere E_k zusammenfallen können. Es werde sodann die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_{\mathrm{op}}\,\psi = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t}$$

derart transformiert, daß die physikalische Situation mittels ihrer Wahrscheinlichkeitsamplitude $a_k(t)$ in bezug auf die Eigenfunktion des Operators $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$ beschrieben wird (vgl. § 42):

$$\left.\begin{aligned} \psi = \sum_k a_k(t)\,\varphi_k, \qquad a_k = \int \varphi_k^*\,\psi\,d\tau, \\ \sum_k |a_k(t)|^2 = 1, \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

$$\left.\begin{aligned} H_{kl} = \int \varphi_k^* H_{\mathrm{op}}\,\varphi_l\,d\tau = E_k\,\delta_{kl} + \lambda H_{kl}^{(1)} + \lambda^2 H_{kl}^{(2)} + \ldots, \\ H_{kl}^{(r)} = \int \varphi_k^* H_{\mathrm{op}}^{(r)}\,\varphi_l\,d\tau. \qquad (r = 1, 2 \ldots) \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

Die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung

$$-\frac{h}{2\pi i}\,\dot{a}_k = \sum_l H_{kl}\,a_l \tag{66}$$

---

[1]) Vgl. P. A. M. DIRAC, Pr. Roy. Soc. **112**, 673. 1926.

nimmt wegen (65) die Form an:

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{a}_k - E_k a_k = \lambda \sum_l H^{(1)}_{kl} a_l + \lambda^2 \sum_l H^{(2)}_{kl} a_l + \ldots$$

Führen wir die Größen γ_k ein, mittels:

$$a_k = \gamma_k e^{-\frac{2\pi i}{h} E_k t}, \qquad \sum_k |\gamma_k|^2 = 1, \tag{67}$$

und bezeichnen wir die BOHRschen Frequenzen wiederum mit ν_{kl}:

$$\nu_{kl} = \frac{1}{h}(E_k - E_l),$$

so genügen die γ also den simultanen Differentialgleichungen[1]):

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\gamma}_k = \lambda \sum_l H^{(1)}_{kl} e^{2\pi i \nu_{kl} t} \gamma_l + \ldots \tag{68}$$

Bei verschwindender Störung sind die γ_k Konstanten, und die SCHRÖDINGERsche Wellenfunktion

$$\psi = \sum_k \gamma_k \varphi_k e^{-\frac{2\pi i}{h} E_k t} \tag{69}$$

entspricht in diesem Fall einfach einer Superposition von stationären Zuständen des ungestörten Problems. Bei endlicher Störung ergeben sich aus (68) γ_k-Werte, die mit der Zeit variieren; daher der Name dieser Störungsmethode.

Die Gleichungen (68) haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Störungsgleichungen der Himmelsmechanik, und ihre Diskussion verläuft in ähnlicher Weise, wenn das Eigenwertspektrum E_k diskret ist. Außer zeitabhängigen Termen können auf der rechten Seite von (68) auch Terme vorkommen, die nicht von der Zeit abhängen. Sind die $H^{(r)}_{\mathrm{op}}$, und also auch die $H^{(r)}_{kl}$, selbst zeitunabhängig, so sind dies die Mittelwerte $\lambda^r H^{(r)}_{kk}$, und weiter eventuell solche Terme, für die $\nu_{kl} = 0$ und die also einer Entartung von E_k entsprechen. Denkt man sich die Werte von γ_k zur Zeit $t = 0$ vorgegeben:

$$t = 0 \quad \rightarrow \quad \gamma_k = \gamma_k^0,$$

so kann man die Änderungen der γ_k innerhalb eines genügend kurzen Zeitabschnittes $0 \rightarrow t$ unmittelbar berechnen, indem man für die γ_k auf der rechten Seite von (68) die Anfangswerte γ_k^0 einsetzt. Die zeitabhängigen Glieder geben da Anlaß zu den sogenannten *periodischen Störungen*, die zeitunabhängigen zu den *säkularen Störungen*. Letztere werden in erster Näherung durch ein in t lineares Glied dargestellt. Sind alle $H^{(1)}_{kl}$ zeitunabhängig und sind die E_k nicht entartet, so findet man für die zu λ proportionalen Glieder in γ_k:

$$\gamma_k - \gamma_k^{(0)} = -\frac{\lambda}{h}\Big(\underbrace{2\pi i\, H^{(1)}_{kk}\gamma_k^0 t}_{\text{säkulare Störung}} + \sum_{l \neq k} \underbrace{H^{(1)}_{kl}\gamma_l^0 \frac{e^{2\pi i \nu_{kl} t} - 1}{\nu_{kl}}}_{\text{periodische Störung}}\Big).$$

[1]) Es sind die Größen $H^{(r)}_{kl} e^{2\pi i \nu_{kl} t}$ die (HEISENBERGschen) Matrixelemente des Operators $H^{(r)}_{\mathrm{op}}(t)$ in bezug auf die φ, wenn $H^{(r)}_{\mathrm{op}}(t)$ im Sinne der Ausführungen auf S. 157 den zu $H^{(r)}$ gehörigen zeitabhängigen Operator darstellt.

Sind die Ausdrücke $\lambda H_{kl}^{(1)}/h\nu_{kl}$ klein, so besitzen die periodischen Störungen kleine Amplituden, und nur die säkularen Störungen verursachen eine Fälschung der Resultate für große t-Werte. Dieser Schwierigkeit entgeht man aber (geradeso wie im entsprechenden Falle der Himmelsmechanik[1])) leicht, indem man zunächst die Gleichungen (68) löst unter Vernachlässigung der periodischen Störungsglieder (Lösung der sog. säkularen Störungsgleichungen) und nachher die Konstanten, welche in dieser Lösung auftreten, als mit der Zeit variierend ansieht. Es zeigt sich da, daß diese neuen Konstanten nur periodische Störungen erleiden.

Sind die E_k nicht-entartet, so heißen die säkularen Störungsgleichungen einfach:

$$-\frac{h}{2\pi i}\gamma_k = \lambda H_{kk}^{(1)}\gamma_k$$

und ihre Lösungen:

$$\gamma_k = \gamma_k' e^{-\frac{2\pi i}{h}\lambda H_{kk}^{(1)} t}.$$

In den neuen Konstanten γ_k' drückt sich die Wellenfunktion folgendermaßen aus:

$$\psi = \sum_k \gamma_k' \varphi_k e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_k + \lambda H_{kk}^{(1)})t}, \tag{70}$$

und die Störungsgleichungen in den γ' erhält man aus (68) zu

$$\begin{aligned} -\frac{h}{2\pi i}\dot{\gamma}_k' &= \lambda \sum_{\substack{l \\ k \neq l}} H_{kl}^{(1)} e^{2\pi i \nu_{kl}' t}\gamma_l' + \dots, \\ \nu_{kl}' &= \frac{(E_k + \lambda H_{kk}^{(1)}) - (E_l + \lambda H_{ll}^{(1)})}{h}. \end{aligned} \tag{71}$$

Berücksichtigt man nur die zu λ proportionalen Glieder in den γ_k, so lautet die Lösung von (71):

$$\gamma_k' - \gamma_k^{0\prime} = -\lambda \sum_{\substack{l \\ k \neq l}} \frac{H_{kl}^{(1)}}{h\nu_{kl}'}\gamma_l^{0\prime} e^{2\pi i \nu_{kl}' t}, \tag{72}$$

wo die $\gamma_k^{0\prime}$ als die Zeitmittelwerte der γ_k' erscheinen.

Setzt man (72) in (70) ein, so bestätigt man leicht, daß letztere Formel einer Superposition von stationären Zuständen entspricht, deren Energien gleich

$$E_k + \lambda H_{kk}^{(1)}$$

und deren Eigenfunktion gleich

$$\varphi_k - \lambda \sum_{\substack{l \\ l \neq k}} \frac{H_{lk}^{(1)}}{h\nu_{lk}'}\varphi_l$$

sind. Dies stimmt genau mit dem Resultat (19), (20) überein, bis auf den Umstand, daß hier in den Nennern ν_{lk}' steht, anstatt ν_{lk} dort. Dieser Unterschied bedingt aber nur Terme zweiter Ordnung in λ.

---

[1]) Vgl. W. Pauli jr., Artikel „Störungstheorie" im Physikalischen Handwörterbuch von Berliner und Scheel. (Springer 1931).

Schreitet man zur nächsten Näherung bei der Lösung von (71), so würde man natürlich wieder ein mit (20) äquivalentes Resultat erhalten. Interessiert man sich für stationäre Zustände, so wäre es indessen leichter gewesen, sofort in (68) nach Lösungen $a_k(t)$ von der Form

$$a_k^{(0)} e^{-\frac{2\pi i}{h} E t}$$

zu fragen, und man wäre unmittelbar auf das schon behandelte zeitlose Problem (36) gekommen. Dasselbe gilt, wenn das ungestörte System entartete oder gruppenweise nahe aneinander liegende Energiewerte besitzt (vgl. S. 198). Trotzdem ist es instruktiv, auch in diesem Fall den Effekt der Störung mittels der Gleichungen (68) zu studieren.

Es mögen die Energieniveaus $E_1, E_2 \ldots E_g$ nahe aneinanderliegen, und zwar so, daß die entsprechenden $h\nu_{kl}$ $(k, l = 1, 2 \ldots g)$ nicht als klein gegen die Matrixelemente der Störungsenergie betrachtet werden können. Ein besonderer Fall wäre die strenge Entartung, wo gewisse ν_{kl} genau gleich 0 sind. Der Einfachheit wegen wollen wir den Energieoperator nicht als eine Reihenentwicklung nach λ ansetzen, sondern einfach

$$H_{\mathrm{op}} = H_{\mathrm{op}}^{(0)} + G_{\mathrm{op}} \tag{73}$$

schreiben, wo G_{op} also als klein verglichen mit $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$, angesehen werden darf. Vorläufig möge G_{op} die Zeit nicht explizite enthalten. In den (68) entsprechenden Gleichungen

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\gamma}_k = \sum_l G_{kl} e^{2\pi i \nu_{kl} t} \gamma_l \tag{74}$$

unterdrücken wir nun für $k = 1, 2, \ldots g$ diejenigen Glieder, für die $h\nu_{kl}$ groß ist verglichen mit G_{kl}; sie geben in der Tat nur Anlaß zu schnellperiodischen „Zitterungen" in den γ mit kleinen Amplituden. Es bleibt also ein endliches System von g linearen Gleichungen übrig $(k, l = 1, 2, \ldots g)$, woraus sich die endlichen Änderungen, welche die γ_k im Laufe der Zeit erleiden, berechnen lassen. Wegen der Zeitunabhängigkeit der G_{kl} besitzt dieses System Lösungen der Form

$$\gamma_k = \gamma_k' e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - A)t},$$

wo die γ_k' Konstanten sind, welche das homogene Gleichungssystem

$$\gamma_k'(A - E_k) = \sum_l G_{kl}\gamma_l'$$

erfüllen. Seine Lösbarkeit setzt das Verschwinden der Säkulardeterminante voraus:

$$|(E_k - A)\,\delta_{kl} + G_{kl}| = 0.$$

Wir sind wieder zurückgelangt zu der am Schluß von § 50 dieses Abschnittes besprochenen Behandlung der Störung von entarteten oder fast entarteten stationären Zuständen [vgl. etwa (46)].

Die Wichtigkeit der Methode der Variation der Konstanten besteht vor allem in ihrer Anwendbarkeit auf Probleme, bei denen der Operator der Störungsenergie explizite von der Zeit abhängt, und weiter auf solche, bei denen kontinuierliche Eigenwertspektren auftreten. Zur ersteren Art gehört das Problem des Einflusses langsam veränderlicher Kraftfelder auf ein Atomsystem und daran anschließend der *Adiabatensatz*; sodann auch gewisse Stoß- und Strahlungsprobleme, wo die Rückwirkung des gestoßenen, bzw. bestrahlten Atomsystems auf das stoßende System bzw. auf das Strahlungsfeld vernachlässigt wird. Das Auftreten von kontinuierlichen Eigenwertspektren ist ein wesentlicher Zug bei vielen quantenmechanischen Störungsproblemen; vor allem bildet es die Grundlage für die Erklärung der Tatsache, daß viele Erscheinungen mittels des Begriffes der *Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit* (Wahrscheinlichkeit für einen „Quantensprung" pro Zeiteinheit) gedeutet werden können.

Bevor wir zur Besprechung dieser Probleme übergehen, machen wir noch darauf aufmerksam, daß die Methode der Variation der Konstanten auch anwendbar ist[1]) auf Fälle, bei denen angenäherte Lösungen bekannt sind, ohne daß diese Lösungen eben einem ungestörten Energieoperator entsprechen (vgl. den Anfang des § 51). Es seien $\psi_1, \psi_2 \ldots \psi_k \ldots$ angenäherte Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$\left(H_{\mathrm{op}} + \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right)\psi = 0,$$

wo H_{op} eventuell die Zeit enthält. Die ψ_k sind Funktionen von den Koordinaten und von der Zeit. Sie sollen linear unabhängig sein, brauchen aber kein vollständiges System zu bilden. Eine richtige Lösung sei

$$\psi = \sum_l \gamma_k(t)\,\psi_k + \xi, \tag{75}$$

wo zu jeder Zeit ξ orthogonal zu jedem ψ_k ist, und (eventuell nur für einen endlichen Zeitverlauf) mindestens als klein erster Ordnung gegen die ψ_k betrachtet werden darf. Zur B stimmung der Zeitabhängigkeit der γ_k führen wir die Abkürzung [vgl. (3. 25)]

$$p_l = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$$

ein, multiplizieren die SCHRÖDINGER-Gleichung links mit ψ_l^* und integrieren über alle Koordinaten (vgl. S. 203):

$$\int \psi_l^* (H_{\mathrm{op}} + p_l)\,(\Sigma\,\gamma_k\,\psi_k + \xi)\,d\tau = 0.$$

Unter V rnachlässigung kleiner Größen zweiter Ordnung fallen alle Terme mit ξ weg[2]), und wir erhalten

$$-\frac{h}{2\pi i}\sum_l \dot{\gamma}_k \int \psi_l^* \psi_k d\tau = \sum_l \gamma_k \int \psi_l^* (H_{\mathrm{op}} + p_l)\,\psi_k d\tau. \tag{76}$$

[1]) R. OPPENHEIMER, Physic. Rev. **31**, 74. 1928.

[2]) Da man $(H_{\mathrm{op}} + p_l)\,\psi_l$ als klein erster Ordnung betrachten darf, wird

Diese Gleichungen, welche eine große Analogie mit (59) aufweisen, aber allgemeiner sind als diese, gestatten uns, im Prinzip, die Zeitabhängigkeit der γ_k bei gegebenen Anfangswerten dieser Größen zu berechnen. Bei ihrer Lösung muß man allererst nachschauen, ob eine Trennung in periodische und säkulare Störungen möglich ist.

Die Gleichungen (76) bilden die Grundlage für viele Untersuchungen über Prozesse, die bei Zusammenstößen zwischen Atomen oder Molekülen auftreten können (Einfangung von Elektronen durch α-Teilchen; chemische Reaktionen).

§ 54. Veränderliche Kraftfelder. Adiabatensatz.

Wird ein System mit zeitunabhängigem Energieoperator $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$, dessen Eigenwerte wir vorläufig alle diskret annehmen, durch ein schwaches zeitveränderliches Kraftfeld gestört (der entsprechende Term im Energieoperator sei G_{op}), so wird die Störung durch die Gleichungen (74) mit zeitabhängigen G_{kl} beschrieben. Bei ihrer Lösung kommt es nun darauf an, ob die rechte Seite neben zeitlich schnell oszillierenden Termen auch langsam sich ändernde Terme enthält, so daß die γ_k im Laufe der Zeit auch säkulare Störungen erleiden. Terme der letzteren Art brauchen nicht eben nur kleinen oder verschwindenden ν_{kl}-Werten zu entsprechen; wenn z. B. G_{kl} einen Bestandteil enthält, der sich zeitlich wie $e^{-2\pi i\nu t}$ verhält (z. B. ein Atom in einem rasch oszillierenden Strahlungsfelde), so wird bei kleinen oder verschwindenden $(\nu_{kl}-\nu)$ der Term $G_{kl}e^{2\pi i\nu_{kl}t}$ zu einer säkularen Störung Anlaß geben. Man kann nun versuchen (74) derart zu lösen, daß man zunächst nur die konstanten und langsam veränderlichen Terme beibehält; wenn dabei die Gleichungen (74) naturgemäß in endliche Systeme von simultanen Gleichungen auseinanderfallen, so kann man mittels diesen die säkularen Störungen bestimmen, um nachher mittels Quadraturen den periodischen Störungen Rechnung zu tragen. Im allgemeinen wird die vollständige Lösung der säkularen Störungen auf große mathematische Schwierigkeiten stoßen. Die Art des Problems bringt es aber bisweilen mit sich, daß man sich mit leicht erhältlichen Lösungen begnügen kann, die nur für eine relativ kurze Zeitspanne Geltung haben (Potenzentwicklung nach der Zeit).

Ist die Störung langsam veränderlich mit der Zeit, d. h., sind die Frequenzen, mittels denen man die Zeitabhängigkeit der G_{kl} charakterisieren kann, klein verglichen mit den ν_{kl}, so bestimmt man die säkularen Störungen leicht, wenn

---

$$\int \psi_l^* H_{\mathrm{op}}\,\xi\,d\tau = \int \xi\, H_{\mathrm{op}}^*\,\psi_l^*\,d\tau$$

bis auf Größen zweiter Ordnung gleich $-\int \xi\, p_l^*\psi_l^* d\tau = \dfrac{h}{2\pi i}\int \xi\,\dot{\psi}_l^* d\tau$ sein. Die Terme mit ξ reduzieren sich in dieser Näherung also auf

$$\frac{h}{2\pi t}\left\{\int \xi\,\dot{\psi}_l^* d\tau + \int \psi_l^*\,\dot{\xi}\,d\tau\right\} = \frac{h}{2\pi i}\,\frac{d}{dt}\int \psi_l^*\,\xi\,d\tau = 0.$$

es sich um nicht-entartete Zustände handelt. Sind die E_k nicht-entartete Eigenwerte von $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$, so ist die säkulare Störung der γ_k bestimmt durch:

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\gamma}_k = G_{kk}(t)\,\gamma_k.$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet:

$$\gamma_k = \gamma_k' e^{-2\pi i \Phi_k(t)},$$

wo γ_k' konstant ist, und $\Phi_k(t)$ definiert ist mittels

$$\Phi_k(t) = \frac{1}{h}\int_0^t G_{kk}(t)\,dt. \tag{77}$$

Die $\dot{\gamma}_k'$ erleiden jetzt nur noch periodische Störungen, die bestimmt werden durch:

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\gamma}_k' = \sum_{\substack{l \\ l \neq k}} G_{kl} e^{2\pi i (\nu_{kl} t + \Phi_k - \Phi_l)} \gamma_l',$$

und die man in erster Näherung berechnet, indem man etwa die γ_l' auf der rechten Seite durch ihre Werte $\gamma_l'^0$ zu einem gegebenen Zeitpunkte ersetzt:

$$\gamma_k'(t) = \gamma_k'(0) - \sum_{\substack{l \\ l \neq k}} \frac{2\pi i}{h}\gamma_l'(0)\int_0^t G_{kl} e^{2\pi i(\nu_{kl}t + \Phi_k - \Phi_l)}\,dt.$$

Interessiert man sich für eine physikalische Situation, die sich nur äußerst wenig von einem ungestörten stationären Zustand mit Index k_0 unterscheidet, und ist E_{k_0} ein nicht-entarteter Eigenwert, so ist offenbar nur die säkulare Störung von γ_{k_0} belangvoll, und man kann die zeitliche Änderung der Situation bestimmen, ohne sich darum zu kümmern, ob die übrigen Eigenwerte eventuell entartet, fast entartet (oder sogar kontinuierlich) sind. Nehmen wir z. B. an, zur Zeit $t = 0$ gelte streng:

$$t = 0 \quad \rightarrow \quad \gamma_{k_0} = 1,\ \gamma_k = 0. \qquad (k \neq k_0)$$

Auf der rechten Seite von (74) hat man jetzt [vgl. (77)]

$$\gamma_{k_0} = e^{-2\pi i \Phi_{k_0}(t)}, \qquad \gamma_k = 0, \qquad (k \neq k_0)$$

einzusetzen, und man erhält sofort in erster Näherung

$$\begin{aligned} \gamma_{k_0}(t) &= e^{-2\pi i \Phi_{k_0}(t)} \\ \gamma_k(t) &= -\frac{2\pi i}{h}\int_0^t G_{k k_0} e^{2\pi i (\nu_{k k_0} t - \Phi_{k_0}(t))}\,dt \qquad (k \neq k_0). \end{aligned} \tag{78}$$

Da die hieraus berechneten Größen $|\gamma_k(t)|^2$ klein zweiter Ordnung sind, genügen diese Ausdrücke tatsächlich in erster Näherung der Relation $\Sigma|\gamma_k|^2 = 1$.

Die Formeln (78) wollen wir anwenden zur Diskussion des *Adiabatensatzes*.

In der älteren Form der Quantentheorie, in der die stationären Zustände eines Atoms durch mechanische Bahnen illustriert wurden, war der Adiabatensatz von EHRENFEST[1]) eingeführt

[1]) P. EHRENFEST, Pr. Akad. Amsterdam **16**, 591. 1914.

worden. Die Sachlage war folgende. Die mechanischen Eigenschaften eines Systems mögen durch eine HAMILTONsche Energiefunktion $H(p_k, q_k; a_1, a_2, \ldots)$ beherrscht werden. In dieser Funktion kommen außer den Koordinaten q_k und Impulsen p_k noch gewisse Parameter a_1 a_2, ... vor, die in irgendeinem Bereiche kontinuierlich veränderlicher Werte fähig sind. Der Kürze halber wollen wir nun von einem Parameter a reden. Für jeden Wert von a besitze das System diskrete stationäre Zustände, deren mechanische Bahnen durch gewisse „Quantenbedingungen" aus der stetigen Mannigfaltigkeit aller mechanisch möglichen Bahnen herauszuwählen sind. Einer stetigen Reihe von a-Werten entspricht eine stetige Schar von „stationären Bahnen". Erleidet durch äußere Einwirkung der Wert von a eine Änderung im Laufe der Zeit, so ist es im allgemeinen sicherlich nicht gestattet, das zeitliche Verhalten des Systems unter Zugrundelegung der klassischen Bewegungsgleichungen zu beschreiben. War z. B. für $t < 0$ der Parameter a konstant und entsprach die Bewegung einem stationären Zustand, und ist $a(t)$ für $t > T$ wiederum konstant, so wäre es bei willkürlicher Wahl von $a(t)$ für $0 < t < T$ nur ein Zufall, wenn der Bewegungszustand zur Zeit $t \geq T$ eben einem stationären Zustand entspräche. Nach dem EHRENFESTschen Adiabatensatz sollte nun aber gelten, daß im Limes, wo die Änderung von a unendlich langsam vor sich geht ($\dot{a} \to 0$; adiabatischer Prozeß), die Änderung des Systems tatsächlich mittels der klassischen Bewegungsgleichungen beschrieben werden kann. BOHR bezeichnete diesen Satz daher als das *Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit der stationären Zustände.* In Übereinstimmung mit diesem Prinzip konnte man zeigen [1]), daß die mechanischen Größen J_1, J_2, ..., die Periodizitätsmoduli des Wirkungsintegrals, mit deren Hilfe man die Quantenbedingungen aufzustellen pflegte ($J_1 = n_1 h$, $J_2 = n_2 h$ ...; n_1, n_2 ... Quantenzahlen), bei einem adiabatischen Prozesse ihre Werte nicht ändern (*adiabatische Invarianten*).

In der Quantenmechanik ist die Sachlage natürlich eine ganz andere; die Frage nach der Anwendbarkeit der Mechanik existiert nicht mehr, und wir dürfen annehmen, daß bei zeitveränderlichen Parametern die zeitliche Änderung der physikalischen Situation eines Systems mittels der SCHRÖDINGER-Gleichung mit einem zeitabhängigen Energieoperator beschrieben wird. Immerhin besteht auch jetzt noch ein Satz, der enge Verwandtschaft mit jenem Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit aufweist und der als der *Adiabatensatz in der Quantenmechanik* bezeichnet wird [2]).

Ein System mit Energieoperator $H(p_k, q_k; a)$ sei zunächst derart beschaffen, daß innerhalb eines gewissen Variationsbereiches von a die als diskret vorausgesetzten Energieeigenwerte und Eigenfunktionen als stetige Funktionen des äußeren Parameters a aufgefaßt werden können. Ändert a sich mit der Zeit, so kann man der Situation in jedem Augenblick eine gewisse Wahrscheinlichkeitsverteilung zuordnen, die sich auf die stationären Zustände bezieht, welche dem jeweiligen a-Wert entsprechen würden. Im allgemeinen wird diese Verteilung sich mit der Zeit ändern; der Adiabatensatz behauptet aber, daß sie sich nicht ändert im Limes, wo sich die Änderung von a unendlich langsam vollzieht. Man kann sich von der Voraussetzung, daß das ganze Energiespektrum für jeden a-Wert diskret sei, befreien, indem man den Satz so ausspricht: Existiert für jeden a-Wert ein diskreter Energieeigenwert $E_{k_0}(a)$ und zugehörige Eigenfunktion $\varphi_{k_0}(q; a)$, die beide stetige Funktionen von a sind, und wird die Situation zu einem gegebenen Augenblick, wo $a = a_0$ gilt, eben durch $\varphi_{k_0}(q; a)$

[1]) J. M. BURGERS, Ann. Physik **52**, 195. 1917; N. BOHR, Z. Physik **13**, 132. 1923.

[2]) M. BORN, Z. Physik **40**, 167. 1927.

dargestellt, so wird im Limes einer unendlich langsamen (adiabatischen) Änderung von a die Situation stets durch

$$c_{k_0}(a) \cdot \varphi_{k_0}(q; a) \qquad (|c_{k_0}(a)| = 1)$$

darstellbar sein. Etwas kürzer kann man das so ausdrücken: Ein *System, das in einem stationären Zustand war, wird unter einem adiabatischen Prozesse immer in einem stationären Zustand bleiben.*

Wir können diesen Satz mit Hilfe von (78) beweisen, indem wir die Änderung von a in kleine Schritte zerlegen und die Richtigkeit des Satzes für einen einzelnen Schritt nachweisen[1]). Dem Werte a_0 möge der Energieoperator $H^{(0)}_{\mathrm{op}}$, dem Werte $a_0 + \lambda$ (λ infinitesimal) der Energieoperator

$$H^{(0)}_{\mathrm{op}} + \lambda \left(\frac{\partial H_{\mathrm{op}}}{\partial a}\right)_0 = H^{(0)}_{\mathrm{op}} + \lambda H^{(1)}_{\mathrm{op}}$$

entsprechen ($H^{(1)}_{\mathrm{op}}$ ist zeitunabhängig). Die zeitliche Änderung von a sei mittels

$$a = a_0 + \frac{t}{T}\lambda, \qquad 0 \leqq t \leqq T \tag{79}$$

beschrieben. Der Grenzübergang $T \to \infty$ entspricht einem adiabatischen Prozesse. Um (78) anzuwenden, wird man sodann schreiben:

$$G_{\mathrm{op}} = \frac{t}{T}\lambda H^{(1)}_{\mathrm{op}},$$

und unter Verwendung von (77) findet man:

$$\Phi_{k_0}(t) = \frac{\lambda}{h}\frac{t^2}{2T} H^{(1)}_{k_0 k_0},$$

$$G_{k k_0} = \lambda \frac{t}{T} H^{(1)}_{k k_0}.$$

Indem man das Integral in (78) partiell integriert und Terme proportional zu λ^2 vernachlässigt, findet man:

$$\gamma_{k_0}(T) = e^{-\frac{2\pi i}{h}\frac{\lambda T}{2} H^{(1)}_{k_0 k_0}},$$

$$\gamma_k(T) = -\frac{\lambda H^{(1)}_{k k_0}}{h \nu_{k k_0}}\left\{1 - \frac{1}{2\pi i \nu_{k k_0} T}\right\} e^{2\pi i\left(\nu_{k k_0} T - \frac{\lambda T}{2h} H^{(1)}_{k_0 k_0}\right)} \qquad (k \neq k_0).$$

Unter Verwendung von (69) folgt hieraus, daß die Wellenfunktion zur Zeit $t = T$ durch:

$$\begin{aligned}\psi(T) &= \sum_k \gamma_k(T)\varphi_k e^{-\frac{2\pi i}{h}E_k T} \\ &= e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(E_{k_0} + \frac{1}{2}\lambda H^{(1)}_{k_0 k_0}\right)T}\left\{\varphi_{k_0} - \sum_{\substack{k \\ k \neq k_0}} \frac{\lambda H^{(1)}_{k k_0}}{h \nu_{k k_0}}\left(1 - \frac{1}{2\pi i \nu_{k k_0} T}\right)\varphi_k\right\}\end{aligned} \tag{80}$$

dargestellt wird. Der Ausdruck zwischen geschweiften Klammern geht für $T \to \infty$ gerade über in diejenige Eigenfunktion des gestörten Operators $H^{(0)} + \lambda H^{(1)}$,

[1]) Man vergleiche den Bohrschen Beweis in dem auf S. 214 zitierten Artikel und N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren, S. 14 (Vieweg, 1923).

welche dem Energieeigenwert $E_{k_0} + \lambda H^{(1)}_{k_0 k_0}$ entspricht [vgl. (20)]; das System ist also während des adiabatischen Prozesses sozusagen immer in demselben stationären Zustande geblieben[1]). Für T endlich aber $2\pi \nu_{k k_0} T \gg 1$ ist nach (80) der Ausdruck

$$\frac{1}{T^2} \frac{\lambda^2 \left| H^{(1)}_{k k_0} \right|^2}{(2\pi h \nu^2_{k k_0})^2} \tag{81}$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß während des Prozesses ein „Quantensprung" nach dem k-ten Zustande ($k \neq k_0$) stattgefunden hat; sie ist offenbar dem Quadrate der Geschwindigkeit der Änderung des Parameters a proportional.

Der Adiabatensatz verliert im allgemeinen seinen Sinn, wenn es sich um eine Situation handelt, wo uneigentliche stationäre Zustände, die einem kontinuierlichen Teil des Eigenwertspektrums angehören, angeregt sind: das hängt damit zusammen, daß man die Eigenwerte, die diesem Spektrum angehören, und die entsprechenden Eigenfunktionen in unendlich vielfacher Weise als stetige Funktionen des Parameters a auffassen kann.

§ 55. Zeitproportionale Übergangswahrscheinlichkeiten.

Das Eigenwertspektrum eines Systems in seinem ungestörten Zustande sei derart beschaffen, daß ein diskreter Energieeigenwert E_0 in einem Gebiete liegt, wo auch ein kontinuierliches Energiespektrum vorhanden ist. Als einfachstes Beispiel denken wir an ein Teilchen in einem zweidimensionalen Kraftfelde, wo die potentielle Energie U in folgender Weise von den kartesischen Koordinaten x, y abhängt:

$$U = U^{(1)}(x) + U^{(2)}(y).$$

Das Problem der Energieeigenwerte und Eigenfunktionen zerfällt (vgl. S. 59) in zwei eindimensionale Probleme, die sich nur auf die x-, bzw. y-Koordinate beziehen. Ein beliebiger Eigenwert E setzt sich gemäß

$$E = E^{(1)} + E^{(2)}$$

aus einem Eigenwert des x-Problems und einem solchen des y-Problems zusammen. Die zugehörige Eigenfunktion φ ist das Produkt der entsprechenden Eigenfunktionen $\varphi^{(1)}$ und $\varphi^{(2)}$:

$$\varphi = \varphi^{(1)}(x)\, \varphi^{(2)}(y).$$

[1]) Passiert das System beim adiabatischen Prozeß einen entarteten Zustand (d. h. eine oder mehrere $\nu_{k k_0}$ können verschwinden), so behält der Adiabatensatz seine Richtigkeit nur dann bei (Bedingung: $H_{k k_0}$ soll gleich Null sein, wenn $\nu_{k k_0}$ gleich Null ist), wenn der Differentialquotient $\frac{\partial}{\partial a} H_{\mathrm{op}}(a)$ für den a-Wert, wo die Entartung auftritt, eindeutig definiert ist. Sonst braucht diese Bedingung nicht erfüllt zu sein. (Man vergleiche M. BORN und V. FOCK, Z. Physik **51**, 165. 1928, wo der Beweis des Adiabatensatzes mit feineren Hilfsmitteln durchgeführt ist.)

Wenn nun etwa das Eigenwertspektrum $E^{(1)}$ diskret ist, $E^{(2)}$ dagegen teilweise diskret, teilweise kontinuierlich, so kann der im Anfang erwähnte Fall leicht auftreten. Im besonderen könnte $U^{(1)}(x)$ etwa gleich $a x^2$ sein (harmonischer Oszillator), während $U^{(2)}(y)$ eine Potentialfunktion von der auf S. 80 beschriebenen Art ist (vgl. Fig. 9).

Die Störung bestehe etwa in der Anwesenheit eines schwachen Kraftfeldes, dessen Potential in irgendeiner Weise sowohl von x wie y abhängt.

Allgemein bezeichnen wir den ungestörten Energieoperator mit $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$, den Operator der Störungsenergie mit G_{op}:

$$H_{\mathrm{op}} = H_{\mathrm{op}}^{(0)} + G_{\mathrm{op}}.$$

Es möge G_{op} die Zeit nicht explizite enthalten. Das genaue Eigenwertspektrum des gestörten Systems zu bestimmen, bildet ein verwickeltes Problem; denn der in einem kontinuierlichen Spektrum eingebettete diskrete Eigenwert wird durch die Störung im allgemeinen zum Verschwinden gebracht. Wir werden aber die physikalische Situation jeweils mittels der ungestörten Eigenfunktionen beschreiben und fragen, wie diese Situation sich zeitlich ändert, wenn zur Zeit $t = 0$ das System gerade in dem zu E_0 gehörigen stationären Zustand verweilte.

Nach der Methode der Variation der Konstanten schreiben wir die Wellenfunktion in der Form [vgl. (69)]:

$$\psi = \Sigma \gamma \varphi e^{-\frac{2\pi i E}{h} t}, \qquad \Sigma |\gamma|^2 = 1, \tag{82}$$

wo die φ und die E die Eigenfunktionen und Eigenwerte des ungestörten Systems sind, während Σ die Summation und teilweise Integration (mit geeigneter Dichtefunktion) über die entsprechenden stationären Zustände bezeichnet. Im ungestörten System sind die γ konstant; im gestörten gelten Gleichungen, die (74) entsprechen.

Unser System weist nun eine besondere Art von Entartung auf. Wegen des Auftretens des kontinuierlichen Spektrums können die in (74) auftretenden ν_{kl}-Werte stetig variierende Werte in der Nähe von 0 annehmen, wenn k sich etwa auf das diskrete Energieniveau E_0 und l sich auf ein Niveau des umgebenden kontinuierlichen Spektrums bezieht; eine scharfe Trennung in säkulare und periodische Störungsterme ist also nicht mehr möglich.

Bezeichnen wir die Eigenfunktion von $H^{(0)}$, die zum diskreten Eigenwert E_0 gehört, mit φ_0, und die Eigenfunktionen, die zum kontinuierlichen Spektrum in der Nähe von E_0 gehören, mit $\varphi(E)$, so können wir in erster Näherung anstatt (82) schreiben:

$$\psi = \gamma_0(t)\varphi_0 e^{-\frac{2\pi i}{h} E_0 t} + \int \gamma(E,t)\varphi(E) e^{-\frac{2\pi i}{h} E t} \varrho(E)\, dE, \tag{83a}$$

$$|\gamma_0|^2 + \int |\gamma|^2 \varrho\, dE = 1, \qquad \gamma_0(0) = 1. \tag{83b}$$

Damit wird zum Ausdruck gebracht, daß die zeitliche Änderung der Größe γ_0, die zur Anfangszeit gleich 1 war (nur das E_0-Niveau war „angeregt"), in erster Linie nur durch die Wechselwirkung mit benachbarten E-Niveaus des ungestörten Systems verursacht wird (säkulare Störungen), so daß zunächst nur die entsprechenden $\gamma(E)$ merklich von 0 verschiedene Werte annehmen. Das Integral ist jedenfalls über ein E-Gebiet zu erstrecken, das E_0 enthält. Es ist $\varrho(E)$ die zu der Wahl der $\varphi(E)$ gehörige Dichtefunktion; durch eine geeignete Transformation (vgl. S. 147) könnte man immer erreichen, daß sie gleich 1 wird. Die Störungsgleichungen (74) nehmen sodann folgende Form an:

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\gamma}_0 = G_{00}\gamma_0 + \int G_0^*(E)\,\gamma(E)\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E-E_0)t}\,\varrho(E)\,dE, \tag{84a}$$

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\gamma}(E) = G_0(E)\,\gamma_0 e^{\frac{2\pi i}{h}(E-E_0)t} + \int G(E,E')\,\gamma(E')\,e^{\frac{2\pi i}{h}(E-E')t}\,\varrho(E')\,dE'. \tag{84b}$$

$$\begin{aligned} G_{00} &= \int \varphi_0^*\, G_{\mathrm{op}}\,\varphi_0\, d\tau, \\ G_0(E) &= \int \varphi^*(E)\, G_{\mathrm{op}}\,\varphi_0 d\tau, \qquad G_0^*(E) = \int \varphi_0^*\, G_{\mathrm{op}}\,\varphi(E) d\tau, \\ G(E,E') &= \int \varphi^*(E) G_{\mathrm{op}}\,\varphi(E')\,d\tau. \end{aligned} \tag{85}$$

Diese Gleichungen erhält man auch sofort, indem man (83) in die SCHRÖDINGER-Gleichung einsetzt, diese links mit φ_0^*, bzw. mit $\varphi^*(E)$ multipliziert und sodann über alle Koordinaten integriert.

In (84) können wir, ohne die Allgemeinheit zu schaden, G_{00} gleich 0 setzen; die säkulare Störung, die γ_0 auf sich selbst ausübt, kann ja immer eliminiert werden, indem man γ_0 durch

$$\gamma_0' = \gamma_0 e^{-\frac{2\pi i}{h}G_{00}t}$$

und E_0 durch $E_0' = E_0 + G_{00}$ ersetzt. Sodann bemerken wir, daß, wo zur Zeit $t = 0$

$$t = 0 \rightarrow \quad \gamma_0 = 1,\ \gamma(E) = 0 \tag{86}$$

gelten soll, die $\gamma(E)$ innerhalb nicht allzu großer Zeiten klein im Vergleich mit γ_0 bleiben, so daß wir in erster Näherung auf der rechten Seite von (84) die Größen γ_0 und $\gamma(E)$ durch die Werte (86) ersetzen dürfen. Wir erhalten so die Gleichung

$$-\frac{h}{2\pi i}\dot{\gamma}(E) = G_0(E)\,e^{\frac{2\pi i}{h}(E-E_0)t}, \tag{87}$$

deren Lösung lautet:

$$\gamma(E,t) = G_0(E)\,\frac{1-e^{\frac{2\pi i}{h}(E-E_0)t}}{E-E_0}. \tag{88}$$

Der Ausdruck $|\gamma(E,t)|^2\varrho dE$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß zur Zeit t die Zustände des kontinuierlichen Spektrums, für die die Energie zwischen E und $E + dE$ liegt, angeregt sind. Er wird Gültigkeit beanspruchen für alle t-Werte, für die das Integral:

$$J = \int |\gamma(E,t)|^2 \varrho(E) dE \tag{89}$$

klein gegen 1 bleibt. Führen wir die Abkürzung:

$$x = \frac{2\pi}{h}(E - E_0), \qquad E = E_0 + \frac{h}{2\pi}x \tag{90}$$

ein, so findet man für J:

$$J = \frac{2\pi}{h}\int \left|G_0\left(E_0 + \frac{h}{2\pi}x\right)\right|^2 \frac{2(1-\cos xt)}{x^2}\, \varrho\left(E_0 + \frac{h}{2\pi}x\right) dx.$$

Je größer t ist, desto kleiner wird der Bereich der x-Variabele, der zum Wert des Integrals wesentlich beiträgt. Unter der Annahme, daß $G_0(E)$ und $\varrho(E)$ in der Nähe von $E = E_0$ glatt verlaufende Funktionen sind, dürfen wir deshalb für genügend große t-Werte das Argument $E_0 + \frac{h}{2\pi}x$ durch E_0 ersetzen. Da

$$\int \frac{1-\cos xt}{x^2}\, dx \cong t \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1-\cos y}{y^2}\, dy = \pi t$$

gilt, finden wir für J den Wert:

$$J = \frac{4\pi^2}{h}|G_0(E_0)|^2 \varrho(E_0) t. \tag{91}$$

Nach dem oben Gesagten gilt dieser Ausdruck nur, wenn t genügend groß ist. Wenn für solche t-Werte der Ausdruck (91), wegen der Schwäche der Störung, noch immer klein ausfällt, so existiert also tatsächlich ein Zeitbereich, innerhalb dessen das Integral (89) linear mit der Zeit anwächst.

Vergleich mit (83b) zeigt nun, daß der Wert von $|\gamma_0|^2$ im Laufe der Zeit t vom Werte 1 auf $1 - J$ gefallen ist. Dies steht nicht in Widerspruch mit dem Umstand, daß nach (84a), (86) $\dot{\gamma}_0$ in erster Näherung verschwindet; denn die Größe J ist selbst nur klein zweiter Ordnung, wenn wir das störende Kraftfeld als klein erster Ordnung betrachten. Führt man die Lösung von (84a) bis zu Größen zweiter Ordnung durch, indem man für die $\gamma(E)$ auf der rechten Seite die Lösungen (88) einsetzt, so ergibt sich tatsächlich, nach einiger Rechnung, wiederum das Resultat, daß $|\gamma_0|^2$ in der Zeit t um den Betrag (91) abnimmt.

Physikalisch kann man das erhaltene Resultat so ausdrücken: *es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, A:*

$$A = \frac{4\pi^2}{h}|G_0(E_0)|^2 \varrho(E_0), \tag{92}$$

dafür, daß das System einen „Quantensprung" vom diskreten Energieniveau E_0 zu einem Zustand mit ungefähr gleicher Energie, der dem kontinuierlichen Spektrum angehört, ausführt.

Zeitproportionale Wahrscheinlichkeiten für Sprünge wurden zuerst von Einstein[1]) in die Quantentheorie eingeführt in seinen Betrachtungen über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen. Ihre quantenmechanische Deutung wurde, eben für den Fall der Strahlungssprünge, zuerst von Dirac[2])

[1]) A. Einstein, Physikal. Z. **18**, 121. 1917.

[2]) P. A. M. Dirac, Pr. Roy. Soc. **114**, 243. 1927.

gegeben. Außer bei Strahlungsprozessen spielen sie auch eine wichtige Rolle bei der Theorie der Stoßprobleme und sodann bei der Theorie des spontanen Zerfalls von Atomen (ROSSELAND-AUGER-Effekt), Molekeln (Prädissoziation) und sogar von radioaktiven Kernen (α-Zerfall).

Bei allen diesen Theorien ist die Sachlage oft komplizierter als in unserem Beispiel, obwohl kein grundsätzlicher Unterschied besteht. Diese Komplikation besteht bisweilen darin, daß das kontinuierliche Spektrum selbst noch entartet ist. In diesem Falle muß man die Wellenfunktion $\varphi(E)$ und die Dichtefunktion $\varrho(E)$ ersetzen durch $\varphi(E, r_1, r_2 \ldots)$ und $\varrho(E, r_1, r_2 \ldots)$, wo die r die (kontinuierlich angenommenen) Entartungsparameter sind [vgl. (4. 24)], und man findet leicht, daß der Ausdruck (92) durch

$$A = \frac{4\pi^2}{h} \int |G_0(E_0, r_1 \ldots)|^2 \varrho(E_0, r_1 \ldots) \, dr_1 \, dr_2 \ldots \tag{93}$$

zu ersetzen ist.

Bei der Theorie des spontanen Zerfalls atomarer Systeme ist die Komplikation aber vorwiegend eine andere. Hier begegnen wir dem mehrmals in diesem Abschnitt erwähnten Umstand (vgl. z. B. Anfang § 51), daß man gewisse angenäherte Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung kennt, ohne daß diese einem bestimmten ungestörten Energieoperator entsprechen.

Ein System besitze angenähert einen diskreten stationären Zustand mit Wellenfunktion φ_0 und Energie $E_0 = \int \varphi_0^* H_{\text{op}} \varphi_0 d\tau$ (vgl. S. 200) und ebenfalls eine Reihe von uneigentlichen stationären Zuständen, deren angenäherte Wellenfunktionen durch $\varphi(E)$ gegeben sind. Es möge E_0 innerhalb des Gebietes der entsprechenden Energiewerte E liegen. Eine angenäherte Lösung des SCHRÖDINGER-Problems wird nun wiederum durch (83) gegeben. Man setze diese Lösung in die SCHRÖDINGER-Gleichung ein, multipliziere beide Glieder mit $\varphi^*(E)$, und integriere über die Koordinaten. Das Verfahren zeigt große Analogie mit dem, welches uns zu (76) führte. Wir finden bis auf Terme, die sicherlich nur schnell periodischen Störungen entsprechen:

$$\int \varphi^*(E) \left(H_{\text{op}} + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}\right) \left\{ \gamma_0(t) \varphi_0 e^{-\frac{2\pi i}{h} E_0 t} + \int \gamma(E', t) \varphi(E') e^{-\frac{2\pi i}{h} E' t} \varrho(E') \, dE' \right\} d\tau = 0.$$

Bequemlichkeitshalber nehmen wir an, daß φ_0 mit guter Annäherung orthogonal zu allen $\varphi(E)$ ist, und ebenfalls, daß die $\varphi(E)$ unter sich annäherungsweise (uneigentliche) Orthogonalität aufweisen [vgl. (4. 27)]:

$$\int \varphi^*(E) \varphi(E') \, d\tau = \varrho^{-1} \delta(E - E').$$

Wir finden so, indem wir im Resultate die γ durch ihre ungefähren Werte (86) ersetzen:

$$\int \varphi^*(E) (H_{\text{op}} - E_0) \varphi_0 \, d\tau \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_0 t} + \frac{h}{2\pi i} \dot{\gamma}(E) e^{-\frac{2\pi i}{h} E t} = 0.$$

Diese Gleichung ist dieselbe wie (87), wenn man

$$G_0(E) = \int \varphi^*(E)\,(H_{\mathrm{op}} - E_0)\,\varphi_0 d\tau \tag{94}$$

setzt. Von nun an gelten also dieselben Betrachtungen wie oben.

Es möge noch auf eine Besonderkeit betreffs des Resultates (91) aufmerksam gemacht werden. Zur Zeit t wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung des gestörten Systems über die kontinuierlichen E-Werte durch

$$|\gamma(E,t)|^2 \varrho(E) dE$$

beschrieben. Führt man wiederum die durch (90) definierte Variable x ein, so wird dieser Ausdruck für genügend große t-Werte gleich

$$W(x)\,dx = \frac{A}{\pi}\,\frac{1-\cos xt}{x^2}\,dx.$$

Daß eine solche Verteilung überhaupt existiert, steht nicht in Widerspruch zum Energiesatz; denn die ursprüngliche Situation entsprach ja nur einem stationären Zustand des ungestörten Systems, und dasselbe gilt für die durch E gekennzeichneten Zustände. Die auf 1 normierte Verteilungsfunktion, welche durch

$$W'(x)\,dx = \frac{1}{\pi t}\,\frac{1-\cos xt}{x^2}\,dx, \qquad \int W'(x)\,dx = 1 \tag{95}$$

dargestellt wird, ist aber von t abhängig. Je größer t ist, um so größer ist

$$W'(0) = \frac{t}{2\pi}$$

und um so öfter oszilliert $W'(x)$ in einem gegebenen Intervall. Nun ist für sehr große t der Ausdruck (95) nicht zulässig, weil J in (91) nicht mehr klein gegen 1 bleibt. Voraussichtlich wird $|\gamma_0|^2$ im Laufe der Zeit auf 0 heruntersinken, und es fragt sich, ob der Situation für $t \to \infty$ eine bestimmte Verteilung des Systems über die E- oder x-Werte entspricht. Es ist in der Tat leicht möglich, ein solches Grenzgesetz der Verteilungsfunktion aus (84) abzuleiten, wenn man annehmen darf, daß die Matrixelemente $G(E, E')$ alle gleich 0 sind, d. h., daß die kontinuierlichen E-Zustände einander, trotz der Störung, nicht säkular beeinflussen können. Bei vielen Anwendungen (z. B. Strahlungsproblemen) sind die $G(E,E')$ tatsächlich gleich 0.

Die Gleichungen (84) nehmen in diesem Fall folgende Form an:

$$i\dot{\gamma}_0(t) = G_0^*(E_0)\,\varrho(E_0) \int_{-\infty}^{+\infty} \gamma(x,t)\, e^{-ixt}\,dx$$

$$-\frac{h}{2\pi i}\,\dot{\gamma}(x,t) = G_0(E_0)\,\gamma_0(t)\, e^{ixt}.$$

Dabei haben wir von vornherein das Argument E in G_0 und ϱ durch E_0 ersetzt, während für

$$\gamma\left(E_0 + \frac{h}{2\pi}\,x\right)$$

einfachheitshalber $\gamma(x)$ geschrieben wurde. Wenn man unter

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \quad \text{den Ausdruck} \quad \operatorname*{Lim}_{M\to\infty} \int_{-M}^{+M}$$

verstehen darf, so werden diese Gleichungen mit den Anfangsbedingungen (86) gelöst durch

$$\begin{aligned} \gamma_0(t) &= e^{-\frac{1}{2}At}, \qquad \gamma(x,t) = \frac{2\pi}{h} G_0 \frac{1-e^{(-\frac{1}{2}A+ix)t}}{x+\frac{1}{2}iA}, \\ |\gamma_0|^2 &= e^{-At}, \qquad |\gamma|^2 = \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 |G_0|^2 \frac{1-2\cos xt\cdot e^{-\frac{1}{2}At}+e^{-At}}{x^2+\frac{1}{4}A^2}. \end{aligned} \tag{96}$$

Wir sehen also, daß $|\gamma_0|^2$ exponentiell nach 0 geht, genau in der Weise, wie es nach der Definition einer Übergangswahrscheinlichkeit zu erwarten wäre, während der Ausdruck für $|\gamma|^2$ im Limes $t\to\infty$ einer Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$W'(x)\,dx = \frac{A}{2\pi}\frac{dx}{x^2+\frac{1}{4}A^2} \tag{97}$$

entspricht.

II. Quantentheorie des Elektrons und der Strahlung.

Von

H. A. KRAMERS, Leiden (Holland).

Inhaltsverzeichnis.

6. Der Elektronenspin 224

A. Nichtrelativistische Spintheorie 224

§ 56. Die UHLENBECK-GOUDSMITsche Hypothese des rotierenden, magnetischen Elektrons 224

§ 57. Die klassische Beschreibung der Bewegung des Spinelektrons 227

§ 58. Die nichtrelativistische quantenmechanische Spinbeschreibung 239

§ 59. Das Spinelektron im Zentralfelde 246

§ 60. Systeme mit mehreren Spinelektronen 254

§ 61. Spinoren und Raumdrehungen 258

§ 62. Die Eichtransformation 270

B. Relativistische Spintheorie 272

§ 63. Relativistische Spinor-Rechnung 272

§ 64. Ableitung der DIRAC-Gleichungen 280

§ 65. Diskussion der DIRAC-Gleichungen 287

§ 66. Das Elektron im Zentralfelde nach der DIRAC-Theorie 302

7. Das Ausschließungsprinzip 313

§ 67. Das PAULI-Prinzip für Elektronen 313

§ 68. Die Ausschließungsprinzipien für andere Arten äquivalenter Teilchen 317

§ 69. Permutationen 320

§ 70. Stationäre Zustände mehrerer unabhängiger Elektronen in einem gemeinsamen Kraftfelde. Der Schalenbau des Atoms 323

§ 71. Quantentheorie allgemeiner Systeme mit N Elektronen 327

§ 72. Formulierung des Mehrteilchenproblems unabhängig von der Teilchenzahl . 333

§ 73. Systeme mit zwei Elektronen bei Vernachlässigung der Spinkräfte 341

§ 74. Berücksichtigung der Spinkräfte im Zweielektronenproblem 350

§ 75. Analyse von Multiplettsituationen beim N-Elektronenproblem 357

§ 76. Raumdrehungen und Impulsmomentoperatoren 362

§ 77. Multiplettsituationen (Fortsetzung) 368

§ 78. Stationäre Zustände im N-Elektronensystem bei verschwindenden Spinkräften 378

§ 79. Berücksichtigung der Spinkräfte im N-Elektronenproblem. RUSSELL-SAUNDERS-Koppelung 387

§ 80. Zusammensetzung von Mehrelektronensystemen. Homöopolare chemische Valenz 395

8. Die elektromagnetische Strahlung 398

§ 81. Quantentheorie der Strahlung und Quantenelektrodynamik 398

§ 82. Das nicht gequantelte Strahlungsfeld. Die Absorptionsübergänge 400

§ 83. Die Unzulänglichkeit einer Theorie ohne Strahlungsquantelung. Die klassische Theorie der Ausstrahlung 410
§ 84. Die „halbklassische" Theorie der spontanen Strahlungssprünge 415
§ 85. Ausstrahlung und Korrespondenzprinzip 420
§ 86. Das Strahlungsfeld im leeren Raume als kanonisches System 424
§ 87. Die Quantelung der freien Strahlung. Lichtquanten 429
§ 88. Feldtheorie und Korpuskulartheorie der Strahlung 443
§ 89. Die Gleichungen der klassischen Elektronentheorie als kanonisches System . . 448
§ 90. Quantentheorie der Wechselwirkung Strahlung — Materie 460
§ 91. Theorie der Emission und Absorption 464
§ 92. Streuung 474
§ 93. Impulserhaltung bei Streuung. COMPTON-Effekt 482
§ 94. Halbklassische Theorie der Streuung 488
§ 95. Kohärente Streuung. Dispersion 490
Namenregister 498
Sachregister 499

Formelverweisen ist die Nummer des Abschnitts vorangestellt [z. B. (3.76)], wenn sie sich nicht auf eine Formel des gleichen Abschnitts beziehen.

6. Der Elektronenspin.

A. Nichtrelativistische Spintheorie.

§ 56. Die Uhlenbeck-Goudsmit'sche Hypothese des rotierenden, magnetischen Elektrons.

Die BOHRsche Theorie des Atombaus hatte sich im ersten Jahrzehnt nach ihrer Grundlegung als ein durchaus vertrauenswerter Wegweiser bei der Herleitung vieler atomarer Eigenschaften erwiesen. Ihre Kraft zeigte sich vor allem bei der Deutung von spektralen Gesetzmäßigkeiten, und sie brachte dadurch die spektroskopische Forschung zu neuem Aufschwung. Im Anfang der zwanziger Jahre trat aber die Begrenzung der Leistungsfähigkeit der damaligen Quantentheorie immer deutlicher hervor: Einerseits wurde allmählich klar, daß so ziemlich alle Gesetzmäßigkeiten, die an Hand von Modellvorstellungen[1]) eine korrespondenzmäßige Deutung erlaubten, sich trotzdem einer scharfen quantitativen theoretischen Behandlung entzogen; andrerseits gab es aber empirische Gesetze — und darunter solche, die schon von alther bekannt waren (anomaler ZEEMAN-Effekt) —, die einer solchen Deutung trotz vielen Bemühens unzugänglich erschienen, so daß man sich mit dem theoretischen Anklang der zu ihrer Beschreibung angewandten Terminologie zufrieden geben mußte. Angesichts dieser letzteren Schwierigkeiten wurde ein großer Fortschritt erzielt, als UHLENBECK und GOUDSMIT 1925 die Hypothese des rotierenden magnetischen

[1]) Das Wort „Modellvorstellung" deutet darauf hin, daß man die physikalische Situation, in der sich ein Atomsystem befindet, insbesondere die stationären Zustände, durch klassisch-mechanisch mögliche Bewegungszustände zu illustrieren versucht, um so zu einer Deutung ihrer Eigenschaften zu gelangen.

Elektrons aufstellten[1]). Durch eine Erweiterung der klassischen Ansichten über die Natur des Elektrons bereicherten sie damit die Modellvorstellung des Atoms in einer solchen Weise, daß mehrere der in Rede stehenden spektroskopischen Gesetze eine korrespondenzmäßige Deutung erhielten.

In erster Linie handelte es sich bei UHLENBECK und GOUDSMIT um die Erklärung des anomalen ZEEMAN-Effektes und des sogenannten „Verzweigungssatzes", der eine fundamentale Eigenschaft der Multiplettstruktur der Atomspektren zum Ausdruck bringt. Vor allem spielte die Deutung der von PAULI eingeführten vierten Quantenzahl für das Elektron im Zentralfelde eine wichtige Rolle bei ihren Überlegungen. Es ist nicht unsere Absicht, an dieser Stelle näher auf diese historischen Einzelheiten einzugehen; wir begnügen uns damit, auf die modellmäßige Behandlung der Atomspektren an anderer Stelle in diesem Handbuch hinzuweisen[2]). Hier kommt es uns zunächst nur auf den Inhalt der UHLENBECK-GOUDSMITschen Hypothese an: *Ein Elektron benimmt sich wie ein geladenes Massenteilchen, das in Rotation um eine Achse begriffen ist, derart, daß es ein seiner absoluten Größe nach konstantes Impulsmoment vom Betrage* $\frac{\hbar}{2}$ [3]) *um diese Achse besitzt und gleichzeitig ein dem Impulsmoment entgegengesetztes magnetisches Moment vom Betrage* $\frac{e\hbar}{2mc}$ *aufweist.* Unter dem Einfluß der herrschenden Kräfte wird sich die Richtung der Elektronenachse im allgemeinen mit der Zeit ändern, in einer Weise, die etwa mit der Präzession der Erdachse vergleichbar wäre. Es wird mehr und mehr gebräuchlich, diese Eigenschaften zusammenfassend mit dem Worte „Elektronenspin" zu bezeichnen, wobei das englische Wort „spin" sofort auf die Analogie mit einer Rotation hinweist.

Das Auftreten der PLANCKschen Konstante in der obigen Formulierung bringt offenbar von vornherein schon ein quantentheoretisches Moment herein, und man kann unterscheiden zwischen der rein klassischen Aussage: das Elektron besitzt neben Ladung und Masse ein seinem Absolutwerte nach zeitlich konstantes Impulsmoment und ein zugehöriges magnetisches Moment, das zum Impulsmoment das Verhältnis $-e/mc$ aufweist, und der quantentheoretischen Aussage: das Impulsmoment besitzt immer den Wert $\hbar/2$.

Der Sinn dieser Aussagen wäre zunächst an Hand der modellmäßigen Anwendung, die nach dem Vorgange UHLENBECKS und GOUDSMITS von ihnen gemacht wurde, zu erläutern. Es handelte sich dabei um zwei getrennte Fragen.

---

[1]) G. E. UHLENBECK u. S. GOUDSMIT, Naturwiss. **13**, 953. 1925; Nature **117**, 264. 1926.

[2]) H. KUHN, Atomspektren. Dieses Handbuch Bd. 9/I. Leipzig 1934.

[3]) Da die PLANCKsche Konstante in sehr vielen Formeln der Quantentheorie in der Verbindung $h/2\pi$ auftritt, hat DIRAC für diese Größe das Symbol $\hbar$ eingeführt:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}05 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{g\ cm^2\ sec^{-1}}.$$

In diesem Abschnitt und in den folgenden benutzen wir fast immer dieses „DIRACsche $\hbar$".

Erstens: In welcher Weise ist die klassische Beschreibung der Bewegung eines Elektrons oder eines Systems von Elektronen zu vervollständigen, damit den Spineigenschaften, in Übereinstimmung mit der ersten Aussage, Rechnung getragen wird? *Zweitens*: Wie sind die so gewonnenen Gesetze an Hand der zweiten Aussage zu „quanteln", damit man zu einem quantitativ mehr oder weniger brauchbaren Modell der stationären Zustände gelangt?

Mit der ersten dieser Fragen werden wir uns im zweiten Paragraphen dieses Abschnitts eingehend beschäftigen. Die genaue Behandlung der zweiten Frage, die hauptsächlich nur noch historisches Interesse beansprucht, wollen wir aber übergehen und anstatt dessen im dritten Paragraphen sofort zur modernen quantenmechanischen Behandlung des Elektronenspins schreiten. Es hat sich nämlich als möglich erwiesen, den Begriff des Elektronenspins in sinngemäßer, widerspruchsloser Weise in die Quantenmechanik einzubauen. Dies geschah zunächst in einer Arbeit von HEISENBERG und JORDAN[1]) über den anomalen ZEEMAN-Effekt: Zwar handelte es sich hier, der Zeit ihrer Abfassung entsprechend, um den Einbau des Spins in die Rechnungsweise des Matrixkalküls (vgl. S. 160). Bald nach dem Erscheinen der ersten SCHRÖDINGERschen Arbeiten zeigte aber PAULI[2]), in welcher Weise die Behandlung des Elektronenspins im Rahmen der Wellenmechanik — d. h. in direkter Anlehnung an die SCHRÖDINGERsche Beschreibung der atomaren Vorgänge mittels Wellenfunktionen — vorzunehmen ist. Einerseits stellte sich dabei heraus, das alles Wesentliche bezüglich der quantenmechanischen Spinbeschreibung schon implizite in der HEISENBERG-JORDANschen Arbeit enthalten war. Andrerseits wurden aber gewisse neuartige Züge dieser Beschreibung klargestellt; wir denken dabei vor allem an die Unmöglichkeit der Einführung stetiger Variablen zur näheren Charakterisierung des Spins und an die Zweideutigkeit der auftretenden Wellenfunktionen. Wir kommen später ausführlich auf diese Punkte zurück.

Eine wesentliche Erweiterung hat die quantenmechanische Behandlung des Elektronenspins durch DIRACs Arbeiten[3]) von 1928 erfahren. Die PAULIsche Spinbehandlung, wenn auch zureichend für eine große Anzahl von Problemen, war unbefriedigend insofern, als sie der Forderung der relativistischen Invarianz der Naturgesetze nicht genügte. Diesen Zug hatte sie gemeinsam mit der unrelativistischen quantenmechanischen Behandlung von Ein- und Mehrteilchenproblemen, bei der von Spin noch keine Rede ist (vgl. S. 98) und aus der sie durch formale Erweiterung gewonnen war. DIRAC untersuchte, ohne sich zunächst um den Spin zu kümmern, den Fall eines einzelnen Elektrons in einem äußeren elektromagnetischen Felde; er entdeckte, daß man, unter Beibehaltung der allgemeinen physikalischen Züge der wellenmechanischen Beschreibung, der Relativitätsforderung am einfachsten genügt, wenn man die SCHRÖDINGER-

[1]) W. HEISENBERG u. P. JORDAN, Z. Physik **37**, 263. 1926.
[2]) W. PAULI, Z. Physik **43**, 601. 1927.
[3]) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London **117**, 610. 1928; **118**, 341. 1928.

sche Wellengleichung verallgemeinert zu einem gewissen System von vier simultanen partiellen Differentialgleichungen erster Ordnung (vgl. S. 40), *die linearen Diracschen Gleichungen*. Dabei stellte sich heraus, daß die Spineigenschaften des Elektrons automatisch in dieser Beschreibungsweise enthalten sind, und daß die PAULIsche Behandlung den Grenzfall für kleine Geschwindigkeiten bildet.

§ 57. Die klassische Beschreibung der Bewegung des Spinelektrons.

Nach der in § 56 erwähnten DIRACschen Theorie des Elektrons sind die Spineigenschaften so eng mit der quantenmechanischen (relativistischen) Beschreibung der Natur verknüpft, daß das Vorausschicken einer „klassischen" Spintheorie als mehr oder weniger künstlich und dem Wesen der Sache kaum angemessen betrachtet werden könnte. Bei der historischen Entwicklung haben klassische Überlegungen jedoch eine große Rolle gespielt, und außerdem bilden sie ein kräftiges Hilfsmittel, wenn man die Theorie an Hand heuristischer Gesichtspunkte allmählich entwickeln und darstellen will. Dazu kommt noch, daß — im Augenblick, wo dies geschrieben wird — eine in sich geschlossene, allen physikalischen Anforderungen genügende Theorie des Elektrons und seines Spins, auf deren Auseinandersetzung man sofort hinsteuern könnte, nicht vorliegt.

Die klassische Spinbeschreibung eines Elektrons wird gebildet von einem System von Bewegungsgleichungen, das sich formal sehr eng an die Bewegungsgleichungen eines starren Körpers anschließt, und in denen die Spineigenschaft sich im Auftreten *eines neuen Freiheitsgrades* äußert, der sich als vierter zu den drei Freiheitsgraden der Translationsbewegung gesellt. Zwar wird nach der klassischen Mechanik ein starrer Körper durch drei Rotationsfreiheitsgrade gekennzeichnet, d. h. der momentane Bewegungszustand in bezug auf den Schwerpunkt wird durch 6 zeitlich veränderliche Größen festgelegt; das Spinelektron soll aber verglichen werden mit einem Grenzfall oder Spezialfall der Bewegung eines festen Körpers, bei dem (außer Ort und Geschwindigkeit des Schwerpunktes) nur 2 veränderliche Größen in Betracht kommen. Nach UHLENBECK und GOUDSMIT kommt ja nur eine eventuelle Änderung der *Spinrichtung*, d. h. der Richtung des Impulsmomentes des Elektrons in bezug auf den Schwerpunkt, in Frage.

Ein solcher Grenzfall tritt z. B. auf, wenn ein starrer Körper so schnell rotiert, daß der Einfluß der äußeren Kräfte nur eine kleine Störung der Rotationsbewegung hervorruft, und wenn der säkulare Einfluß dieser Störung außerdem derart ist, daß nur die Richtung des resultierenden Impulsmomentes sich ändert, die Bestimmungsstücke der Rotationsbewegung sonst aber ungeändert bleiben. Ein bekanntes Beispiel liefert ein rotationssymmetrischer Körper, der schnell um eine der Symmetrieachse immer sehr benachbarte Achse rotiert, und bei dem das resultierende Moment der äußeren Kräfte in bezug auf den Schwer-

punkt immer senkrecht zu dieser Achse steht (Kreiselkompaß, Präzession des Erdkörpers).

Die Bewegungsgleichungen des Spinelektrons sollen zum Ausdruck bringen, daß die zeitliche Änderung des Impulses bzw. des Impulsmomentes gleich der Resultante der äußeren Kräfte bzw. der Momente der äußeren Kräfte ist. Diese äußeren Kräfte entstammen dem elektromagnetischen Felde, in dem sich das Elektron befindet, und ihre Wirkung hängt von der Ladungs- und Stromverteilung innerhalb des Elektrons ab.

Nun ist die konsequente Definition der Feldgrößen und der Ladungs- und Stromdichte eng mit dem Formalismus der speziellen Relativitätstheorie verknüpft; gehen wir mittels einer LORENTZ-Transformation von einem Inertialsystem zu einem andern über, so transformieren sich die genannten Größen in gesetzmäßiger Weise. Andrerseits ist das geläufige Bild eines starren Körpers, dessen Rotationszustand sich allmählich im Laufe der Zeit ändert, schon rein kinematisch unvereinbar mit der speziellen Relativitätstheorie[1]). Wir werden also voraussichtlich in Schwierigkeiten geraten, wenn es sich darum handelt, lorentzinvariante Bewegungsgleichungen des Spinelektrons aufzustellen. Diese Schwierigkeiten werden besonders dann ernsthaft, wenn man sich, wie LORENTZ es einmal getan hat[2]), dazu entschließt, die Diskussion durchzuführen an Hand eines genauen Modells des Elektrons, das einer möglichst vernünftig gewählten neuen Starrheitsdefinition genügt. Glücklicherweise hat sich herausgestellt, daß man durch formale Erweiterung des unrelativistischen Ansatzes, ohne Bezugnahme auf irgendein spezielles Modell, zu einem einfachen relativistischen System von Bewegungsgleichungen kommt, das den Anforderungen der Atomphysik vorläufig vollkommen genügt.

Zunächst nehmen wir, in Anschluß an UHLENBECK und GOUDSMIT, an, ein ruhendes Elektron besitze außer einer elektrischen Ladung $-e$ ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$ in der Spinrichtung, und zwar wollen wir das feste Verhältnis zwischen dem magnetischen Moment und dem Impulsmoment (oder Spinmoment) $\vec{A}$ durch den Buchstaben α andeuten:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{A}. \tag{1}$$

Nach UHLENBECK und GOUDSMIT soll α gleich $-e/mc$ sein; vorläufig bleibe sein Wert aber unbestimmt. Es sei besonders betont, daß das Elektron in bezug auf seinen Schwerpunkt kein elektrisches Dipolmoment, Quadrupolmoment usw. aufweisen soll, und daß es in magnetischer Hinsicht nur ein Dipolmoment, aber kein Quadrupolmoment usw. besitzt. Man kann das auch so ausdrücken: Das vom Elektron erzeugte Feld soll genau dem Felde entsprechen,

[1]) Vgl. P. EHRENFEST, Physik. Z. **10**, 91. 1909; **11**, 1127. 1910.

[2]) H. A. LORENTZ, Verh. des Volta-Kongresses 1927. Abgedruckt in Collected Papers, Vol. VII, S. 178. Haag 1934.

das außerhalb einer gleichförmig rotierenden gleichmäßig mit Ladung belegten Kugelschale herrscht.

Darf man das Elektron als punktförmig ansehen, so wird es unter diesen Annahmen in einem äußeren elektromagnetischen Feld ein Kraftmoment $[\vec{\mu}\,\vec{\mathfrak{H}}]$ erfahren, und die zeitliche Änderung des Spinmomentes ist also gegeben durch die Gleichung [vgl. (1)]:

$$\dot{\vec{A}} = \alpha[\vec{A}\vec{\mathfrak{H}}], \tag{2}$$

aus der sofort die Konstanz des Absolutquadrates A^2 folgt $[(\vec{A}\,\dot{\vec{A}}) = 0]$.

Besitzt das Elektron eine Geschwindigkeit $\vec{v}$, so wird voraussichtlich auch die elektrische Feldstärke einen Einfluß auf die Spinrichtung haben. In diesem Fall wird nämlich das Magnetfeld in dem mit dem Elektron mitbewegten Inertialsystem gleich

$$\vec{\mathfrak{H}}' = \frac{\vec{\mathfrak{H}} + \frac{1}{c}[\vec{\mathfrak{E}}\vec{v}]}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

sein. Wäre weiter die Annahme berechtigt, daß der Vektor des Spinmomentes in beiden Inertialsystemen derselbe ist — in der NEWTONschen Mechanik ist das Impulsmoment eines starren Körpers in bezug auf den Schwerpunkt dasselbe in allen Inertialsystemen —, so bekäme man als Verallgemeinerung von (2) für ein bewegtes Elektron:

$$\dot{\vec{A}} = \alpha\left[\vec{A}, \vec{\mathfrak{H}} + \frac{1}{c}[\vec{\mathfrak{E}}\vec{v}]\right], \tag{3}$$

wenn Terme der relativen Größenordnung v^2/c^2 vernachlässigt werden.

Die Gl. (3) ist jedoch sogar in der erwähnten Näherung unrichtig; das liegt daran, daß die Existenz eines räumlichen Vektors $\vec{A}$, der in allen Inertialsystemen derselbe ist, der speziellen Relativitätstheorie widerspricht. Das NEWTONsche Bild des starren Körpers muß aufgegeben werden, und wir suchen nach einer formalen Verallgemeinerung von (2), die streng lorentzinvariant ist. Sehr einfach und, mit Rücksicht auf die spätere Entwicklung am empfehlenswertesten, ist folgende Vorschrift. Neben $\vec{A}$ soll, zur Charakterisierung des Spins, ein zweiter räumlicher Vektor $\vec{B}$ eingeführt werden, und zwar unter den Festsetzungen[1]):

1. Der Vektor $\vec{B}$ verschwindet, wenn das Elektron ruht.
2. Die Komponenten von $\vec{A}$ und $\vec{B}$ transformieren sich bei einer LORENTZ-Transformation genau so untereinander, wie die Komponenten von $\vec{\mathfrak{H}}$ und $\vec{\mathfrak{E}}$, d. h. sie bilden zusammen einen Sechservektor.

---

[1]) J. FRENKEL, Z. Physik **37**, 243. 1926.

Die einfachste relativistisch invariante Verallgemeinerung von (2) entspricht sodann dem Ansatz:

$$\frac{d\vec{S}}{d\tau} = \alpha\,[\vec{S}\,\vec{\mathfrak{G}}], \tag{4}$$

wo die komplexen Vektoren $\vec{S}$ und $\vec{\mathfrak{G}}$ durch

$$\vec{S} = \vec{A} - i\vec{B} \tag{5}$$

$$\vec{\mathfrak{G}} = \vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}} \tag{6}$$

definiert sind, und wo $d\tau$ das Element der Eigenzeit ist. Gleichsetzung von Real- und Imaginärteil in (4) ergibt die reellen Gleichungen:

$$\begin{aligned} &\text{(a)} \quad \frac{d\vec{A}}{d\tau} = \alpha\{[\vec{A}\,\vec{\mathfrak{H}}] - [\vec{B}\,\vec{\mathfrak{E}}]\} \\ &\text{(b)} \quad \frac{d\vec{B}}{d\tau} = \alpha\{[\vec{B}\,\vec{\mathfrak{H}}] + [\vec{A}\,\vec{\mathfrak{E}}]\}. \end{aligned} \tag{7}$$

Aus (4) folgt, durch skalare Multiplikation mit $\vec{S}$, daß

$$S^2 = (\vec{A} - i\vec{B})^2 = (A^2 - B^2) - 2i(\vec{A}\,\vec{B})$$

sich der Weltlinie entlang nicht ändert. Die reelle lorentzinvariante Größe $A^2 - B^2$ haben wir als das konstante Absolutquadrat des Spinmomentes anzusehen.

Daß (4) ein lorentzinvariantes System von Gleichungen darstellt, ergibt sich aus der Bemerkung, daß die Komponenten der Vektoren $\vec{S}$ und $\vec{\mathfrak{G}}$ bei der allgemeinen LORENTZ-Transformation eine orthogonale Transformation erleiden, d. h. die Komponenten $\mathfrak{G}_x'$, $\mathfrak{G}_y'$, $\mathfrak{G}_z'$ in einem gestrichenen Inertialsystem lassen sich linear und homogen in den Komponenten $\mathfrak{G}_x$, $\mathfrak{G}_y$, $\mathfrak{G}_z$ des ungestrichenen Inertialsystems ausdrücken, und zwar so, daß

$$\mathfrak{G}'^2 \equiv \mathfrak{G}_x'^2 + \mathfrak{G}_y'^2 + \mathfrak{G}_z'^2 = \mathfrak{G}_x^2 + \mathfrak{G}_y^2 + \mathfrak{G}_z^2 \equiv \mathfrak{G}^2 \tag{8}$$

gilt. Die Koeffizienten der Transformation sind nicht reell, sobald die beiden Inertialsysteme gegeneinander bewegt sind. So gilt z. B. bei der wohlbekannten speziellen Transformation:

$$\begin{aligned} x' &= \beta(x - vt) \\ y' &= y \\ z' &= z \\ t' &= \beta\left(t - \frac{v}{c^2}\,x\right), \end{aligned} \qquad \beta = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

für $\vec{\mathfrak{H}}$ und $\vec{\mathfrak{E}}$ die Transformation:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_x' &= \mathfrak{H}_x & \mathfrak{E}_x' &= \mathfrak{E}_x \\ \mathfrak{H}_y' &= \beta\left(\mathfrak{H}_y + \frac{v}{c}\,\mathfrak{E}_z\right) & \mathfrak{E}_y' &= \beta\left(\mathfrak{E}_y - \frac{v}{c}\,\mathfrak{H}_z\right) \\ \mathfrak{H}_z' &= \beta\left(\mathfrak{H}_z - \frac{v}{c}\,\mathfrak{E}_y\right) & \mathfrak{E}_z' &= \beta\left(\mathfrak{E}_z + \frac{v}{c}\,\mathfrak{H}_y\right). \end{aligned}$$

Für die Komponenten von $\vec{\mathfrak{G}}$ gilt daher in diesem Fall:

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}_x' &= \mathfrak{G}_x \\ \mathfrak{G}_y' &= \beta\left(\mathfrak{G}_y + i\frac{v}{c}\,\mathfrak{G}_z\right) \\ \mathfrak{G}_z' &= \beta\left(\mathfrak{G}_z - i\frac{v}{c}\,\mathfrak{G}_y\right), \end{aligned} \tag{9}$$

was einer Drehung um die x-Achse um einen Winkel arc tg iv/c entspricht. Die Invarianz von $\mathfrak{G}^2 = (\vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}})^2$ besagt nichts anderes als die wohlbekannte Invarianz der Ausdrücke $\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{H}^2$ und $(\vec{\mathfrak{E}}\,\vec{\mathfrak{H}})$.

Es entsprechen also den Sechservektoren der Relativitätstheorie komplexe Vektoren in einem dreidimensionalen Raum, und jeder Beziehung zwischen einer Anzahl solcher Vektoren entsprechen — indem man Real- und Imaginärteil trennt — zwei lorentzinvariante Beziehungen zwischen Sechservektoren. Die Gl. (4) ist ein Beispiel einer solchen Beziehung; dem linken Gliede entspricht ein Sechservektor, weil nach der lorentzinvarianten Eigenzeit differenziert wurde, dem rechten Gliede aber ebenfalls, weil auch bei einer komplexen orthogonalen Transformation die Komponenten des vektoriellen Produktes sich wie die Komponenten der Faktoren transformieren. Allerdings beschränken wir uns hier auf Transformationen, die kontinuierlich in die Identität übergeführt werden können, also keine Spiegelung enthalten.

Nach (7) ist die Änderung von $\vec{A}$ und $\vec{B}$ entlang der Weltlinie gesetzmäßig bestimmt, und es erhebt sich die Frage, ob dieses Gesetz tatsächlich der auf S. 229 erwähnten Festsetzung genügt, daß $\vec{B}$ im mitbewegten Inertialsystem stets Null bleibt; nur wenn das erfüllt ist, kann (4) als eine berechtigte Verallgemeinerung von (2) angesehen werden. Mathematisch heißt diese Forderung: Es soll überall auf der Weltlinie die Bedingung

$$\vec{B} = \frac{1}{c}[\vec{A}\,\vec{v}] \tag{10}$$

erfüllt sein, wo $\vec{v}$ die Geschwindigkeit des Elektrons ist, denn diese Gleichung ist lorentzinvariant, und sie soll zu Recht bestehen, wenn $\vec{v} = 0$ ist.

Zum Beweise, daß (10) lorentzinvariant ist, beachte man z. B., daß der Vektor $\beta\left(\vec{\mathfrak{E}} + \frac{[\vec{v}\,\vec{\mathfrak{H}}]}{c}\right)$ den räumlichen und die Größe $\frac{\beta(\vec{\mathfrak{E}}\,\vec{v})}{c^2}$ den zeitlichen Anteil eines Vierervektors bilden. Ersetzt man $\vec{\mathfrak{E}}$ durch $\vec{B}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ durch $\vec{A}$, so gilt dasselbe: Der so erhaltene Vierervektor ist aber Null für $\vec{v} = 0$, verschwindet also in jedem Inertialsystem.

Aus $\beta\left(\vec{B} + \frac{[\vec{v}\,\vec{A}]}{c}\right) = 0$ folgt sofort Gl. (10).

Sollen aber (10) und (7) gleichzeitig zu Recht bestehen, so folgt:

$$\frac{d\vec{B}}{d\tau} = \frac{1}{c}\left[\frac{d\vec{A}}{d\tau}\,\vec{v}\right] + \frac{1}{c}\left[\vec{A}\,\frac{d\vec{v}}{d\tau}\right] = \alpha\{[\vec{B}\,\vec{\mathfrak{H}}] + [\vec{A}\,\vec{\mathfrak{E}}]\}.$$

In einem Inertialsystem, in dem $\vec{v} = 0$, also auch $\vec{B} = 0$ ist, und in dem die Eigenzeit durch die Koordinatenzeit ersetzt werden kann, heißt das:

$$\left[\vec{A}\,\frac{d\vec{v}}{dt}\right] = \alpha c[\vec{A}\,\vec{\mathfrak{E}}]. \tag{11}$$

Diese Formel wollen wir vergleichen mit dem Gesetz, das die Änderung des Ortes des Elektrons mit der Zeit beherrscht. Nach dem Bilde, das wir uns vom Elektron ursprünglich gemacht haben, wäre die resultierende Kraft im mitbewegten Koordinatensystem gegeben durch $-e\vec{\mathfrak{E}} + (\vec{\mu}\,\mathrm{grad})\vec{\mathfrak{H}}$, wo der zweite Term von der eventuellen Inhomogenität des Magnetfeldes stammt, und man gelangt zur Bewegungsgleichung:

$$m\frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{\mathfrak{E}} + \alpha(\vec{A}\,\mathrm{grad})\vec{\mathfrak{H}}. \tag{12}$$

Der zweite Term rechts bringt sozusagen die Rückwirkung des Spinmomentes auf die Bahn des Elektrons zum Ausdruck.

Setzt man diese Gleichung in (11) ein und vernachlässigt man die Terme zweiten Grades in den Komponenten von $\vec{A}$, so wird man sofort zu folgendem Wert der Konstante α geführt:

$$\left(\frac{\text{magn. Moment}}{\text{Impulsmoment}}\right)_{\text{Spin}} = \alpha = -\frac{e}{mc}. \tag{13}$$

Es ist bemerkenswert, das der einfache relativistische Ansatz (4) sofort auf den von UHLENBECK und GOUDSMIT postulierten Wert dieses Verhältnisses führt. Die soeben erwähnte Vernachlässigung bedeutet aber: Eine einfache relativistische klassische Spintheorie erscheint nur möglich im Grenzfall, wo das Spinmoment so klein ist, daß die Rückwirkung des magnetischen Momentes auf die Bahn des Elektrons als sehr klein angesehen werden darf.

Der Ansatz (4) war nur ein spezieller. Allgemeiner[1]) könnte man zu $\vec{\mathfrak{G}}$ noch einen Vektor $\vec{\mathfrak{G}}'$ hinzuaddieren, der sich genau so wie $\vec{\mathfrak{G}}$ und $\vec{S}$ transformiert und dessen Realteil im mitbewegten Inertialsystem verschwindet. Soll $\vec{\mathfrak{G}}'$ nur von der MINKOWSKI-Geschwindigkeit und von $\vec{\mathfrak{E}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ abhängen, so findet man[1]):

$$\vec{\mathfrak{G}}' = k\left\{i\vec{\mathfrak{E}} + \frac{i}{c}\frac{dt}{d\tau}\left[\frac{d\vec{r}}{d\tau}\vec{\mathfrak{G}}^*\right] - \frac{1}{c^2}\left[\frac{d\vec{r}}{d\tau}\left[\frac{d\vec{r}}{d\tau}\vec{\mathfrak{G}}^*\right]\right]\right\}$$

$$\vec{\mathfrak{G}}^* = \vec{\mathfrak{H}} + i\vec{\mathfrak{E}}.$$

Die Bedingung (10) würde jetzt einen von k abhängigen α-Wert ergeben: $\alpha = -\frac{e/mc}{1-k}$. Nur im einfachsten Fall $k = 0$ bekommt man aber den experimentell geforderten Wert (13).

Man könnte versuchen, sich von der Einschränkung, daß die Wechselwirkung Spin–Bahn sehr klein ist, zu befreien durch die Annahme, das ruhende Elektron besitze außer Ladung und magnetischem Dipolmoment auch noch höhere Multipolmomente, die alle symmetrisch um die Spinachse sind. Gl. (4) würde dann als erste Näherung einer Reihenentwicklung nach Potenzen von S erscheinen. Es würde uns zu weit führen, näher auf dieses Problem einzugehen. Abgesehen von der Frage, ob es überhaupt eine Lösung besitzt, sei aber bemerkt, daß die Wirkung dieser eventuellen klassisch errechneten Multipole bei der Übersetzung der klassischen Theorie in die Quantenmechanik automatisch verschwindet, wenn dem Teilchen — wie das beim Elektron der Fall ist — ein Impulsmoment $\hbar/2$ beigelegt wird. Gäbe man

[1]) Vgl. J. FRENKEL, Z. Physik **37**, 243. 1926.

ihm ein Impulsmoment $1 \cdot \hbar$, so würde eben das Quadrupolmoment sich noch bemerkbar machen; bei $\frac{3}{2}\hbar$ würde dazu auch der Oktupol noch wirksam sein usw.

Wenn ein geladener Massenpunkt oder ein System solcher Massenpunkte, die alle untereinander gleich sind (Ladung $-e$, Masse m), sich in einem anziehenden Zentralfelde nach den Gesetzen der NEWTONschen Mechanik bewegen, so besitzt das System einerseits ein nach Richtung und Größe zeitlich konstantes Impulsmoment, andrerseits übt es nach außen eine magnetische Wirkung aus, die im Zeitmittel in erster Näherung einem konstanten magnetischen Dipol entspricht. Die Richtung dieses magnetischen Bahnmomentes fällt mit der des Bahnimpulsmomentes zusammen, während das Verhältnis beider Momente in nichtrelativistischer Näherung gleich $-e/2mc$ ist:

$$\left(\frac{\text{magn. Moment}}{\text{Impulsmoment}}\right)_{\text{Bahn}} = -\frac{e}{2mc}. \tag{14}$$

Beweis: In nichtrelativistischer Näherung ist am Orte $\vec{R}$ das von den Massenpunkten erzeugte magnetische Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ gegeben durch:

$$\vec{\mathfrak{A}} = -\frac{e}{c}\sum_i \frac{\dot{\vec{r}}_i}{|\vec{R}-\vec{r}_i|},$$

wo $\vec{r}_i$ der Ort des i-ten Massenpunkts ist. Es mögen $\vec{R}$, $\vec{r}_i$ vom anziehenden Zentrum aus als Nullpunkt gerechnet werden.

Entwicklung nach Potenzen von $1/R$ ergibt

$$\begin{aligned}\vec{\mathfrak{A}} &= -\frac{e}{c}\left\{\frac{1}{R}\sum_i \dot{\vec{r}}_i + \frac{1}{R^3}\sum_i \dot{\vec{r}}_i(\vec{R}\vec{r}_i) + \cdots\right\} \\ &= -\frac{e}{c}\left\{\frac{1}{R}\frac{d}{dt}\sum_i \vec{r}_i + \frac{1}{R^3}\sum_i \tfrac{1}{2}\left[[\vec{r}_i\dot{\vec{r}}_i]\vec{R}\right] + \frac{1}{R^3}\frac{d}{dt}\sum_i \tfrac{1}{2}\vec{r}_i(\vec{R}\vec{r}_i) + \cdots\right\}\end{aligned}$$

Bleiben die Teilchen im Laufe der Zeit in einem endlichen Raumgebiet zusammen — sonst hat die Frage nach dem magnetischen Moment keinen Sinn —, so ist das Zeitmittel der Terme mit d/dt gleich Null, und es bleibt

$$\vec{\mathfrak{A}} = \frac{[\vec{\mu}\vec{R}]}{R^3}, \qquad \vec{\mu} = -\frac{e}{2mc}\sum_i m[\vec{r}_i\dot{\vec{r}}_i].$$

Dieser Ausdruck für $\vec{\mathfrak{A}}$ ist eben das Vektorpotential eines magnetischen Dipols $\vec{\mu}$, dessen Betrag, nach der zweiten Formel, eben dem mit $-\frac{e}{2mc}$ multiplizierten totalen Impulsmoment des Systems gleich ist.

Eine andere Ableitung, die sich näher den Anwendungen des Begriffes des magnetischen Moments und der Messung desselben anschließt, erhält man, indem man untersucht, welchen Zusatzterm in der HAMILTONschen Energiefunktion des Systems das Anlegen eines homogenen Magnetfeldes $\vec{\mathfrak{H}}$ zur Folge hat. Für das i-te Teilchen findet man einen Zusatzterm $(e/mc)(\vec{p}_i\vec{\mathfrak{A}}_i)$ [vgl. (2. 102) und (3. 76): in diesen Gleichungen ist e durch $-e$ zu ersetzen], wo $\vec{p}_i$ der Impuls und $\vec{\mathfrak{A}}_i$ das Vektorpotential von $\vec{\mathfrak{H}}$ am Ort des Teilchens ist. Für ein homogenes Magnetfeld darf man schreiben:

$$\vec{\mathfrak{A}}_i = \tfrac{1}{2}[\vec{\mathfrak{H}}\vec{r}_i],$$

und der vollständige Zusatzterm wird:

$$\frac{e}{mc}\sum_i \tfrac{1}{2}(\vec{p}_i[\vec{\mathfrak{H}}\,\vec{r}_i]) = \Big(\frac{e}{2mc}\sum_i [\vec{r}_i\,\vec{p}_i],\ \vec{\mathfrak{H}}\Big).$$

Dies entspricht eben der Energie eines magnetischen Momentes $\vec{\mu} = -\frac{e}{2mc}\sum_i [\vec{r}_i\,\vec{p}_i]$ im Felde $\vec{\mathfrak{H}}$.

Haben wir es speziell mit Elektronen zu tun, so ist das in Rede stehende Verhältnis (14) also die Hälfte des analogen Verhältnisses (13) beim Spinelektron. Auf dem Unterschied dieser zwei Verhältnisse beruht, wie UHLENBECK und GOUDSMIT nachwiesen, die Erscheinung des anomalen ZEEMAN-Effektes.

UHLENBECK und GOUDSMIT haben die Möglichkeit einer klassischen Deutung des Verhältnisses (13) diskutiert. Im besonderen berechneten sie das Verhältnis des magnetischen Momentes einer gleichförmig rotierenden gleichmäßig mit Ladung belegten Kugelschale zu demjenigen Anteil des Impulsmomentes, der nach der Elektronentheorie dem elektromagnetischen Felde zu verdanken ist, und fanden gerade $-e/m_{\mathrm{el}}c$, wo m_{el} die elektromagnetische Masse ist. Eine solche modellmäßige Überlegung ist aus mehreren Gründen unbefriedigend. Einmal sind die Kräfte nichtelektromagnetischen Ursprunges nicht berücksichtigt. Sodann verliert das erwähnte Resultat seine Richtigkeit, sobald man die Oberflächenladung durch eine willkürliche radialsymmetrische Ladungsverteilung ersetzt. Schließlich wird der Betrag des magnetischen Momentes eines solchen Modells höchstens von der Größenordnung er sein können, wo r ein Maß für die linearen Abmessungen des Elektrons ist. Wählt man den bekannten Ausdruck e^2/mc^2 für dieses Maß, so bekommt man einen Ausdruck, der sich um den Faktor $2e^2/\hbar c \approx 2/137$ vom quantentheoretisch geforderten Werte $e\hbar/2mc$ unterscheidet, also viel zu klein ist. Bei unserer Behandlung knüpften wir an die Bewegungsgleichungen eines rotierenden Körpers an [vgl. (2)], im übrigen wurde aber auf modellmäßige Betrachtungen verzichtet und nur Gewicht gelegt auf ein zusammenhängendes System von relativistisch invarianten Bewegungsgleichungen eines Massenpunktes.

Der Name „klassische Spintheorie" für eine solche Behandlung mag vielleicht unberechtigt erscheinen, quantentheoretisch ist sie aber sicherlich nicht.

Wir wollen jetzt die Frage nach der *Energie* und den *klassischen Bewegungsgleichungen* untersuchen. Zunächst beschäftigen wir uns mit der nichtrelativistischen Gl. (2), in der wir aber sofort α seinen richtigen Wert (13) erteilen:

$$\dot{\vec{A}} = -\frac{e}{mc}[\vec{A}\,\vec{\mathfrak{H}}]. \tag{15}$$

Die Energie eines magnetischen Dipols $-\frac{e}{mc}\vec{A}$ im Felde $\vec{\mathfrak{H}}$ würde nach der klassischen Elektrizitätslehre gleich

$$H_s = \frac{e}{mc}(\vec{A}\,\vec{\mathfrak{H}}) \tag{16}$$

zu setzen sein. Ist $\vec{\mathfrak{H}}$ zeitlich konstant, so folgt aus (15) unmittelbar die Konstanz von H_s. Führen wir als kanonische Spinkoordinaten p_s und q_s die Ausdrücke:

$$p_s = A_z, \qquad q_s = \operatorname{arc\,tg}\frac{A_y}{A_x} \tag{17}$$

ein, wo p_s also den Spin in der z-Richtung, q_s das Azimut der Spinrichtung bedeutet, so bestätigt man leicht, daß (15) äquivalent ist mit

$$\dot{p}_s = -\frac{\partial H_s}{\partial q_s}, \qquad \dot{q}_s = \frac{\partial H_s}{\partial p_s}, \tag{18}$$

wo H_s eben der Ausdruck (16), als Funktion von p_s und q_s betrachtet, ist:

$$H_s = \frac{e}{mc}\left\{\sqrt{A^2 - p_s^2}\,(\mathfrak{H}_x \cos q_s + \mathfrak{H}_y \sin q_s) + p_s \mathfrak{H}_z\right\}.$$

Ohne über dieses einfache Schema hinauszugehen, können wir auch den relativistischen Details, die in den Gl. (7) und (10) zum Ausdruck kommen, in gewissem Umfang Rechnung tragen. Einsetzen von (10) in (7a) ergibt:

$$\frac{d\vec{A}}{d\tau} = -\frac{e}{mc}\left\{[\vec{A}\vec{\mathfrak{H}}] - \frac{1}{c}\left[[\vec{A}\vec{v}]\vec{\mathfrak{E}}\right]\right\}. \tag{19}$$

Es ist unmöglich, ein Variablenpaar p_s, q_s als Funktion von $\vec{A}$ so zu definieren, daß diese Gleichung mit einem kanonischen System äquivalent wäre. Beachtet man aber, daß in nichtrelativistischer Näherung $-e\vec{\mathfrak{E}} = m\dot{\vec{v}}$ gilt, also:

$$\begin{aligned} -\left[[\vec{A}\vec{v}]\vec{\mathfrak{E}}\right] &= \tfrac{1}{2}\left[\vec{A}[\vec{\mathfrak{E}}\vec{v}]\right] + \vec{A}(\vec{\mathfrak{E}}\vec{v}) - \tfrac{1}{2}\vec{\mathfrak{E}}(\vec{A}\vec{v}) - \tfrac{1}{2}\vec{v}(\vec{A}\vec{\mathfrak{E}}) \\ &= \tfrac{1}{2}\left[\vec{A}[\vec{\mathfrak{E}}\vec{v}]\right] - \frac{m}{2e}\frac{d\vec{V}}{dt} \end{aligned}$$

geschrieben werden kann, wo $\vec{V}$ gegeben ist durch:

$$\vec{V} = \vec{A}v^2 - \vec{v}(\vec{A}\vec{v}) = \left[\vec{v}[\vec{A}\vec{v}]\right],$$

so nimmt (19) folgende Form an:

$$\dot{\vec{A}} = -\frac{e}{mc}[\vec{A}\vec{\mathfrak{H}}] - \frac{e}{2mc^2}\left[\vec{A}[\vec{\mathfrak{E}}\vec{v}]\right] + \frac{1}{2c^2}\dot{\vec{V}}.$$

Dieser Ausdruck für $\dot{\vec{A}}$ ist richtig bis auf Terme, die relativ zum ersten Term von der Größenordnung v^2/c^2 sind, d. h. bis auf Terme mit c^3 im Nenner. Der dritte Term ist von derselben Größenordnung wie der zweite. Hat man aber, wie es bei den meisten Atomproblemen der Fall ist, mit einer Bewegung zu tun, bei der die Spinrichtung sich nur langsam ändert, verglichen mit der Geschwindigkeit, und bei der letztere periodisch immer wieder dieselben Werte durchläuft, so wird der dritte Term im Laufe der Zeit nicht zur säkularen Änderung von $\vec{A}$ beitragen, weil sein Zeitmittel über eine Periode der Bewegung verschwindet. Das heißt: Wenn wir die kurzperiodischen Störungen der Spinrichtung vernachlässigen, ist ihre zeitliche Änderung gegeben durch

$$\dot{\vec{A}} = -\frac{e}{mc}\left[\vec{A}, \vec{\mathfrak{H}} + \frac{1}{2c}[\vec{\mathfrak{E}}\vec{v}]\right]. \tag{20}$$

Diese Bewegungsgleichung unterscheidet sich vom Ansatze (3) durch das Auftreten eines Faktors $^1/_2$, des sogenannten *Thomasfaktors*. Sie ist formal

vom selben Typus wie (15), kann also unmittelbar in der kanonischen Form (18) geschrieben werden; nur soll für die Energie, an Stelle von (16), der Ausdruck

$$H_s = \frac{e}{mc}(\vec{A}, \vec{\mathfrak{H}} + \frac{1}{2c}[\vec{\mathfrak{E}}\,\vec{v}]) \tag{21}$$

geschrieben werden. Wir haben hier die sogenannte *nichtrelativistische Formel für die Spinenergie* gewonnen.

In einem Wasserstoffatom ist, wenn kein äußeres Magnetfeld herrscht, der Term mit $[\vec{\mathfrak{E}}\,\vec{v}]$ der einzige, der eine Änderung der Spinrichtung verursacht; er spielt eine wichtige Rolle bei der Diskussion der Termstruktur der Wasserstoffniveaus. Ursprünglich hatte man den Ansatz (3) und daran anknüpfend eine Energieformel verwendet, die sich von (21) durch das Fehlen des Faktors $^1/_2$ unterschied. Die Rechnung lehrte aber, daß Übereinstimmung mit der Erfahrung eben nur durch Einführung eines solchen Faktors herbeigeführt werden kann. Bald darauf zeigte THOMAS[1]), daß die Kinematik der Relativitätstheorie eine Änderung von (3) verlangt. Wird ein kleiner, fester, nicht rotierender Körper, auf den kein Kraftmoment wirkt, in einer periodischen Bahn herumgeführt (fest bedeutet dabei, daß er im mitbewegten Inertialsystem jeweils dieselbe Form besitzt), und macht man die denkbar einfachste Annahme, daß die Beschleunigungen aller Körperelemente im mitbewegten Inertialsystem immer gleichgerichtet sind, so wird ein mit dem Körper fest verbundener Vektor $\vec{A}$ im Laufe der Zeit eine säkulare Änderung erfahren, die in erster Näherung durch

$$\dot{\vec{A}} = -\frac{1}{2c^2}\left[\vec{A}\,[\dot{\vec{v}}\,\vec{v}]\right] \tag{22}$$

gegeben ist. Man kann nämlich beweisen, daß eine LORENTZ-Transformation (ohne Drehung) nach einem Inertialsystem mit der Geschwindigkeit $\vec{v} + \vec{dv}$ nicht zum selben Resultat führt, wie wenn man zuerst durch eine drehungslose LORENTZ-Transformation zu einem Inertialsystem mit der Geschwindigkeit $\vec{v}$ übergeht und sodann drehungslos von diesem System auf das System mit der Geschwindigkeit $\vec{v} + \vec{dv}$ transformiert. Der Unterschied ist der, daß die Koordinatensysteme, zu denen man in den beiden Fällen gelangt, um einen Winkel $[\vec{dv}\,\vec{v}]/2c^2$ gegeneinander gedreht liegen. Die säkulare Änderung von $\vec{A}$ wäre dann durch eine Gleichung zu beschreiben, die aus (3) entsteht, wenn man zum rechten Gliede das rechte Glied von (22) hinzufügt. Auf Grund der Bewegungsgleichung (12) kommt man auch so zur Gl. (20) und zum Energieausdruck (21).

Die HAMILTONsche Energiefunktion, die in nichtrelativistischer Näherung die Bewegung eines Spinelektrons im elektromagnetischen Felde beherrscht, gewinnt man nun einfach, indem man den Ausdruck (21) für H_s zur alten Formel für die Energie des Punktelektrons [vgl. (3. 76)] addiert. So bekommt man:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3c^2} - e\Phi + \frac{e}{mc}(\vec{p}\,\vec{\mathfrak{A}}) + \frac{e^2}{2mc^2}\mathfrak{A}^2 + \frac{e}{mc}(\vec{S}, \vec{\mathfrak{H}} + \frac{1}{2mc}[\vec{\mathfrak{E}}\,\vec{p}]), \tag{23}$$

wobei wir den Impulsmomentvektor des Spins aus später ersichtlichen Gründen mit $\vec{S}$ bezeichnet haben.

[1]) L. H. THOMAS, Nature **107**, 514. 1926; Philos. Mag. (VII) **3**, 1. 1927.

Diese Formel ist richtig unter Vernachlässigung von Termen mit dritten und höheren Potenzen von c im Nenner. Die Energiefunktion (23) ist, der Ableitung von H_s gemäß, prinzipiell nicht imstande, gewisse periodisch veränderliche Schwankungen der Spinrichtung zu beschreiben, und außerdem muß S als so klein angenommen werden, daß etwaige Terme mit S^2 nicht ins Gewicht fallen [Bedingung (10) ist nur annähernd erfüllt].

Das System besitzt vier Freiheitsgrade. Als Paare von kanonischen Variablen könnte neben den gewöhnlichen Koordinaten x, y, z und Impulsen p_x, p_y, p_z etwa das Variablenpaar p_s, q_s von (17) eingeführt werden. Die Bewegungsgleichungen gestalten sich aber in bezug auf den Spin einfacher und symmetrischer, wenn man den aus der klassischen Mechanik bekannten Formalismus der Poisson-Klammersymbole heranzieht. Aus den kanonischen Bewegungsgleichungen folgt sofort

$$\dot{S}_x = \frac{\partial H}{\partial S_x}\{S_x S_x\} + \frac{\partial H}{\partial S_y}\{S_x S_y\} + \frac{\partial H}{\partial S_z}\{S_x S_z\} \tag{24}$$

$$\{S_x S_y\} = \frac{\partial S_x}{\partial q_s}\frac{\partial S_y}{\partial p_s} - \frac{\partial S_y}{\partial q_s}\frac{\partial S_x}{\partial p_s}. \tag{25}$$

Für die Poisson-Klammern findet man mittels (17) leicht folgende Ausdrücke:

$$\{S_x S_y\} = -\{S_y S_x\} = S_z, \quad \{S_y S_z\} = -\{S_z S_y\} = S_x, \quad \{S_z S_x\} = -\{S_x S_z\} = S_y,$$
$$\{S_x S_x\} = \{S_y S_y\} = \{S_z S_z\} = 0. \tag{26}$$

Bezeichnen wir den Vektor, dessen Komponenten $\frac{\partial}{\partial S_x}, \frac{\partial}{\partial S_y}, \frac{\partial}{\partial S_z}$ sind, mit ∇_S, so ergibt Einsetzen von (26) in (24)

$$\dot{\vec{S}} = [\nabla_S H, \vec{S}], \tag{27}$$

was natürlich mit (18) vollkommen äquivalent ist: (24) und (27) haben aber den Vorteil, sich sofort an die allgemeine Theorie der kanonischen Gleichungen anzuschließen, und es erübrigt sich die explizite Einführung eines Spinvariablenpaares.

Wenn wir die Bewegung des Elektrons formal mittels (23) beschreiben, so enthält diese Beziehung automatisch auch die Rückwirkung des Spins auf die Bahn, weil der letzte Term auf der rechten Seite von (23) auch von $x, y, z, \vec{p}$ abhängt. Ohne auf die ziemlich verwickelte Form der Bewegungsgleichungen einzugehen[1]), können wir leicht ihre Konsequenzen bezüglich der *zeitlichen*

[1]) Es ist nicht ohne Interesse zu bemerken, daß im mitbewegten Koordinatensystem der aus (23) folgende Ausdruck für Masse × Beschleunigung die Form:

$$m\ddot{x} = -e\mathfrak{E}_x - \frac{e}{mc}\left\{S_x\frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + \tfrac{1}{2}S_y\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y}\right) + \tfrac{1}{2}S_z\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z}\right)\right\}$$

besitzt, jedenfalls wenn das $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$-Feld stromlos ist. Dieser Ausdruck entspricht nicht genau Formel (12); der Zusatzterm, der vom Spin abhängt, entspricht der halben Summe von $-\frac{e}{mc}(\vec{S}\,\mathrm{grad})\,\vec{\mathfrak{H}}$ und $-\frac{e}{mc}\,\mathrm{grad}(\vec{S}\,\vec{\mathfrak{H}})$.

Änderung des totalen Impulsmomentes $\vec{J}$ des Systems untersuchen. $\vec{J}$ setzt sich zusammen aus Bahnimpulsmoment $\vec{M}$ und Eigenimpulsmoment $\vec{S}$ des Elektrons:

$$\vec{J} = \vec{M} + \vec{S} = [\vec{r}\,\vec{p}] + \vec{S},$$

und es gilt, wenn die Vektoroperatoren $\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}$ und $\frac{\partial}{\partial p_x}, \frac{\partial}{\partial p_y}, \frac{\partial}{\partial p_z}$ mit ∇_r und ∇_p bezeichnet werden:

$$\dot{\vec{J}} = [\dot{\vec{r}}\,\vec{p}] + [\vec{r}\,\dot{\vec{p}}] + \dot{\vec{S}} = [\nabla_p H, \vec{p}] - [\vec{r}, \nabla_r H] + [\nabla_s H, \vec{S}]. \tag{28}$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite hat eine einfache Bedeutung. Untersuchen wir die Form, welche der Ausdruck (23) annimmt, wenn wir ein neues orthogonales Koordinatensystem einführen, das gegenüber dem alten um einen kleinen Winkel ω_x, ω_y, ω_z um die x-, y-, bzw. z-Achse gedreht ist (Vektor $\vec{\omega}$), so geht $\vec{p}$ über in $\vec{p} + [\vec{p}\,\vec{\omega}]$, $\vec{r}$ in $\vec{r} + [\vec{r}\,\vec{\omega}]$ und $\vec{S}$ in $\vec{S} + [\vec{S}\,\vec{\omega}]$, und also H in $H + \delta H$, wo δH gegeben ist durch:

$$\delta H = (\nabla_p H [\vec{p}\,\vec{\omega}]) + (\nabla_r H [\vec{r}\,\vec{\omega}]) + (\nabla_s H [\vec{S}\,\vec{\omega}]) = (\dot{\vec{J}}\,\vec{\omega}). \tag{29}$$

Ist die Form von H als Funktion von $\vec{p}, \vec{r}, \vec{S}$ unabhängig von der Lage des Koordinatensystems in bezug auf den Ursprung, wie es bei einem Elektron in einem zentralsymmetrischen elektrischen Felde der Fall ist ($\vec{\mathfrak{A}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ verschwinden, Φ und $\vec{\mathfrak{E}}$ sind radialsymmetrisch), so verschwindet δH, und es folgt sofort aus (29) die *zeitliche Konstanz des totalen Impulsmomentes.*

Durch Verallgemeinerung von (23) erhält man leicht die HAMILTON-Funktion eines *Systems von Spinelektronen* in einem äußeren Kraftfelde. Die zeitliche Änderung des Spinvektors $\vec{S}_i$ des i-ten Elektrons ist jetzt in Analogie zu (20) gegeben durch

$$\dot{\vec{S}}_i = -\frac{e}{mc}\left[\vec{S}_i, \vec{\mathfrak{H}}'_i + \frac{1}{2mc}[\vec{\mathfrak{E}}'_i \vec{p}_i]\right], \tag{30}$$

wo $\vec{\mathfrak{H}}'_i$ und $\vec{\mathfrak{E}}'_i$ die elektromagnetischen Feldvektoren an der Stelle des i-ten Elektrons bezeichnen. Diese rühren teilweise vom äußeren Felde her (Vektoren $\vec{\mathfrak{H}}_i$ und $\vec{\mathfrak{E}}_i$), teilweise von der Anwesenheit der anderen Elektronen. Ist $\vec{r}_{ij}$ der Radiusvektor vom i-ten zum j-ten Elektron, so gilt in genügender Annäherung:

$$\vec{\mathfrak{E}}'_i = \vec{\mathfrak{E}}_i + e\sum_j \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3}, \quad \vec{\mathfrak{H}}'_i = \vec{\mathfrak{H}}_i + \frac{e}{c}\sum_j \frac{[\vec{v}_j \vec{r}_{ij}]}{r_{ij}^3} + \frac{e}{mc}\sum_j \frac{r_{ij}^2 \vec{S}_j - 3\vec{r}_{ij}(\vec{S}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5}. \tag{31}$$

Der letzte Term entspricht dem magnetischen Felde, das direkt von den Spins herrührt.

Zum Ausdruck H_0 für die Energie von Elektronen ohne Spin, der durch (3.76) gegeben war, hat man also einfach einen Spinanteil H_s hinzuzufügen:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_s \\ H_s &= \frac{e}{mc} \sum_i \left(\vec{S}_i, \ \vec{\mathfrak{H}}_i'' + \frac{1}{2mc} [\vec{\mathfrak{E}}_i' \vec{p}_i] \right), \end{aligned} \tag{32}$$

wo $\vec{\mathfrak{H}}_i''$ sich von $\vec{\mathfrak{H}}_i'$ in (31) nur dadurch unterscheidet, daß die Terme mit $\vec{S}_j$ daselbst mit dem Faktor $1/2$ multipliziert erscheinen. Wenn man auf diesen Unterschied nicht achtet, würden die kanonischen Gleichungen

$$\dot{\vec{S}}_i = [\nabla_{s_i} H, \vec{S}_i]$$

nicht die gewünschte Form (30) besitzen. Der richtige Ausdruck für H_s wird also schließlich[1]):

$$\begin{aligned} H_s = \sum_i \frac{e}{mc} \left(\vec{S}_i, \ \vec{\mathfrak{H}}_i + \frac{1}{2mc} [\vec{\mathfrak{E}}_i \vec{p}_i] \right) + \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \frac{e^2}{m^2 c^2} \left(\vec{S}_i, \frac{[\vec{p}_j - \frac{1}{2} \vec{p}_i, \vec{r}_{ij}]}{r_{ij}^3} \right) \\ + \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} \frac{e^2}{mc^2} \frac{r_{ij}^2 (\vec{S}_i \vec{S}_j) - 3 (\vec{r}_{ij} \vec{S}_i)(\vec{r}_{ij} \vec{S}_j)}{2 r_{ij}^5}. \end{aligned} \tag{33}$$

Die zuletzt angeschriebenen Terme entsprechen der magnetischen Wechselwirkung der Spins unter sich; bei der Summation tritt jedes Paar zweimal auf.

Die Diskussion der Änderung des gesamten Impulsmomentes $\vec{J}$ des Systems an Hand dieser Gleichung verläuft vollkommen analog der Diskussion auf S. 238. Es ist:

$$\vec{J} = \sum_i [\vec{r}_i \vec{p}_i] + \sum_i \vec{S}_i,$$

und man findet wiederum, daß $\dot{\vec{J}}$ verschwindet, wenn H als Funktion von Koordinaten, Impulsen und Spinkomponenten sich bei einer Drehung des Koordinatensystems nicht ändert. Das einfachste Beispiel dieses Satzes von der Erhaltung des Impulsmomentes (mit Berücksichtigung der Spins) liefert ein freies Atom, in dem eine beliebige Anzahl von Elektronen im Kraftfeld des Kernes gebunden sind.

(32), (33) lassen sich leicht verallgemeinern auf den Fall, daß auch Atomkerne vorhanden sind.

§ 58. Die nichtrelativistische quantenmechanische Spinbeschreibung.

Pauli hat, wie schon auf S. 226 erwähnt, angegeben, wie die Spineigenschaft des Elektrons in die quantenmechanische Beschreibung eines Systems einzu-

[1]) Vgl. W. Heisenberg, Z. Physik **39**, 499. 1926.

beziehen ist[1]). Geht man aus vom klassischen Formalismus des vorhergehenden Paragraphen, bei dem es sich vor allem um die Betrachtung des Eigenimpulsmomentes des Elektrons handelte, so gelangt man in ungezwungener Weise zur PAULIschen Formulierung, wenn wir uns so eng wie möglich an die schon bekannte quantenmechanische Behandlung der Eigenschaften eines Systems in bezug auf sein Impulsmoment anschließen. In § 46 des ersten Teiles wurde gezeigt, wie die physikalische Situation eines Massenteilchens im dreidimensionalen Raum beschrieben werden kann mittels einer unendlichen Reihe von Funktionen $a_{lm}(r, t)$, wobei die Indizes l und m sich auf die Eigenwerte des totalen Impulsmomentquadrates $M^2 = l(l+1)\hbar^2$ bzw. des Impulsmomentes in einer bestimmten Richtung $M_z = m\hbar$ beziehen, während der Abstand r vom Koordinatenmittelpunkt und die Zeit als kontinuierliche Variable auftreten. Diese Funktionen waren die Koeffizienten in der Entwicklung der Wellenfunktion $\psi(x, y, z, t)$ nach normierten polaren Kugelfunktionen $\underline{P}_l^m$:

$$\psi(x, y, z, t) = \sum_{l,m} a_{lm}(r, t)\, \underline{P}_l^m \qquad m = l, l-1, \ldots -l; \quad l = 0, 1, 2 \ldots \tag{34}$$

Ist ψ normiert, so ist $|a_{lm}|^2 r^2 dr$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmter r-Wert zwischen r und $r + dr$ und bestimmte l- und m-Werte zur Zeit t realisiert sind.

Die zeitliche Änderung der $a_{lm}(r, t)$ war durch die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial a_{lm}}{\partial t} = \sum_{l'm'} H_{lm, l'm'}\, a_{l'm'} \tag{35}$$

gegeben, wo die Matrixelemente $H_{lm, l'm'}$ der Energie im allgemeinen Operatoren in bezug auf r sind.

Genau das Schema (35) können wir nun zur Beschreibung des Elektronenspins anwenden; dazu brauchen wir nur zwei Vereinfachungen und eine neuartige Festsetzung einzuführen. Die erste Vereinfachung rührt davon her, daß beim Spin immer nur ein bestimmter Wert des totalen Impulsmomentes realisiert sein soll. Dem entspricht im Fall des räumlichen Teilchens, daß alle Funktionen a_{lm}, die nicht zu einem bestimmten l-Wert ($l = l_0$) gehören, gleich Null sind und Null bleiben. Das heißt, alle Matrixelemente $H_{lm, l'm'}$, für die $l' = l_0$ ist, sind Null, außer wenn l ebenfalls gleich l_0 ist[2]). Zweitens gibt es beim klassischen Bilde des Spinelektrons vorläufig nichts, was etwa der variablen r-Koordinate entspricht. Eine möglichst enge Analogie dazu beim Teilchen erhält man, wenn man annimmt, die Matrixelemente $H_{l_0 m, l_0 m'}$ seien einfach Zahlen, und die Verhältnisse der $a_{l_0 m}$ untereinander hängen gar nicht von r ab. Um zur Spinbeschreibung überzugehen, braucht man nur noch die Variable r ganz weg-

[1]) W. PAULI, Z. Physik **43**, 601. 1927.

[2]) Das wird z. B. der Fall sein, wenn der Energieoperator mit dem Operator M_{op}^2 vertauschbar ist, d. h. wenn M_{op}^2 ein Integral der Bewegungsgleichungen ist.

zulassen: $a_{l_0 m}$ hänge nur von t ab, und es sei $|a_{l_0 m}|^2$ die Wahrscheinlichkeit, daß das Impulsmoment des Spinelektrons in der z-Richtung den Wert $m\hbar$ besitzt.

Etwas Neuartiges tritt nun auf, wenn wir die empirisch begründete Aussage Uhlenbecks und Goudsmits, das Impulsmoment des Elektrons habe die Größe $\frac{1}{2}\hbar$, verwerten wollen. Das besagt: Die bisher noch offengelassene *Quantenzahl des totalen Impulsmomentes l_0 ist gleich $^1/_2$ zu setzen*, und die Quantenzahl m kann, gemäß der Regel $m = l, l-1, \ldots -l$ nur die Werte $^1/_2$ und $-^1/_2$ annehmen, d. h. *für das Impulsmoment in einer gegebenen Richtung kommen nur die zwei Eigenwerte $\pm\frac{1}{2}\hbar$ in Betracht.* Die Situation, in der sich ein Elektron bezüglich seiner Spineigenschaften befindet, wird dementsprechend *durch zwei komplexe Zahlen a_s ($s = \pm^1/_2$) beschrieben*, deren zeitliche Änderung durch die zwei simultanen Gleichungen:

$$H_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}\, a_{\frac{1}{2}} + H_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}\, a_{-\frac{1}{2}} = i\hbar\, \dot{a}_{\frac{1}{2}}$$
$$H_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}\, a_{\frac{1}{2}} + H_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} a_{-\frac{1}{2}} = i\hbar\, \dot{a}_{-\frac{1}{2}}$$

oder kürzer:

$$\sum_{s'} H_{s,s'} a_{s'} = i\hbar \dot{a}_s \qquad (s = \pm^1/_2) \tag{36}$$

gegeben ist. Dabei sind $H_{s,s'}$ die Elemente einer zweizeiligen hermiteschen Matrix

$$H_{s,s'} = H^*_{s',s}. \tag{37}$$

Die Lösung von (36) kann immer so normiert werden, daß die Bedingung

$$|a_{\frac{1}{2}}|^2 + |a_{-\frac{1}{2}}|^2 = 1 \tag{38}$$

erfüllt ist. Es ist $|a_{\frac{1}{2}}|^2$ bzw. $|a_{-\frac{1}{2}}|^2$ die Wahrscheinlichkeit, daß das Impulsmoment in der z-Richtung gleich $\frac{1}{2}\hbar$ bzw. gleich $-\frac{1}{2}\hbar$ ist.

Diese formale Einführung von sogenannten *halbzahligen Quantenzahlen* l und m bedeutet etwas wesentlich Neues, verglichen mit dem Fall des räumlichen Teilchens, bei dem l, m immer ganzzahlig waren. Letzteres hatte seinen Grund darin, daß bei der quantenmechanischen Beschreibung von Massenteilchen immer nur mit eindeutig im Raum definierten Wellenfunktionen $\psi(x, y, z, t)$ operiert wird. Damit hängt nun auch zusammen, daß es beim Spin nicht etwa möglich ist, mittels einer Transformation, die zu (34) analog wäre, zu einer Beschreibung durch eine in eindeutiger Weise von der stetig variablen Raumrichtung abhängigen Wellenfunktion überzugehen.

Der Energieoperator $H_{m,m'}$, der beim Teilchenproblem auftrat, ließ sich seiner Bedeutung nach aus der Energie des Systems, d. h. aus einer gewissen mechanischen Größe, die klassisch als Funktion der fundamentalen mechanischen Größen q_k und p_k (Raumkoordinaten und zugeordnete Impulskomponenten) definiert war, berechnen. Trotz aller Verschiedenheit ist die beim Spinproblem (36) auftretende $H_{s,s'}$-Matrix einer analogen Deutung fähig. Die allgemeinste Matrix dieser Art läßt sich nämlich als eine lineare Kombination

aus folgenden vier Fundamentalmatrizen auffassen, von denen die erste einfach die Einheitsmatrix ist:

$$1 = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix} \right\|, \quad S_x = \tfrac{1}{2}\hbar \left\| \begin{matrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{matrix} \right\|, \quad S_y = \tfrac{1}{2}\hbar \left\| \begin{matrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{matrix} \right\|, \quad S_z = \tfrac{1}{2}\hbar \left\| \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{matrix} \right\|, \tag{39}$$

denn es gilt offenbar

$$H_{\text{op}} \equiv \left\| \begin{matrix} H_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} & H_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \\ H_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} & H_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \end{matrix} \right\| = c_0 \cdot 1 + c_x S_x + c_y S_y + c_z S_z, \tag{40}$$

wo die numerischen Koeffizienten c mit den $H_{s,s'}$ zusammenhängen durch

$$\begin{aligned} c_0 &= \frac{1}{2}(H_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} + H_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}) & H_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} &= c_0 + \frac{\hbar}{2} c_z \\ c_x &= \frac{1}{\hbar}(H_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} + H_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}) & H_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &= c_0 - \frac{\hbar}{2} c_z \\ c_y &= \frac{i}{\hbar}(H_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} - H_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}) & H_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &= \frac{\hbar}{2}(c_x - i c_y) \\ c_z &= \frac{1}{\hbar}(H_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} - H_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}) & H_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} &= \frac{\hbar}{2}(c_x + i c_y). \end{aligned} \tag{41}$$

Die Matrizen $\left\| \begin{matrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{matrix} \right\|$, $\left\| \begin{matrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{matrix} \right\|$ und $\left\| \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{matrix} \right\|$ werden oft als PAULI-Matrizen bezeichnet.

Vergleichen wir die Ausdrücke (39) für S_x, S_y, S_z mit den allgemeinen Ausdrücken auf S. 175 des ersten Teiles für die Matrixelemente der Komponenten M_x, M_y, M_z des Impulsmomentes beim Teilchenproblem, so sehen wir, daß letztere genau mit den ersteren zusammenfallen, wenn man die Quantenzahl l des totalen Impulsmomentes *formal* gleich $^1/_2$ setzt. *Es können* S_x, S_y und S_z *also ungezwungen als die Operatoren angesehen werden, welche den Komponenten des Impulsmomentes des Elektrons zugeordnet sind. Die allgemeinste „mechanische Größe", von der in bezug auf den Elektronenspin die Rede sein kann, ist nach (40) additiv zusammengesetzt aus einer Konstanten (dem Terme* $c_0 \cdot 1$ *entsprechend) und einer linearen Kombination der Komponenten des Impulsmomentes.*

Die Matrizen S_x, S_y, S_z sind hermitesch, so daß die Bedingung, daß die Matrix $H_{s,s'}$ (einer reellen klassischen Energiefunktion entsprechend) hermitesch sein soll, darauf hinausläuft, daß die Koeffizienten c alle reell sind. Als spezielles Beispiel betrachten wir ein ruhendes Elektron in einem Magnetfelde $\mathfrak{H}$. Achten wir nur auf den Spin, so ist die Energie gegeben durch (16) oder — indem wir den Impulsmomentvektor wieder mit $\vec{S}$ bezeichnen:

$$H_{\text{op}} = \frac{e}{mc}(S_x \mathfrak{H}_x + S_y \mathfrak{H}_y + S_z \mathfrak{H}_z). \tag{42}$$

Vergleich mit (40) und (41) ergibt für die explizite Form der Energiematrix

$$H_{\text{op}} = \frac{e\hbar}{2mc} \left\| \begin{matrix} \mathfrak{H}_z & \mathfrak{H}_x - i\mathfrak{H}_y \\ \mathfrak{H}_x + i\mathfrak{H}_y & -\mathfrak{H}_z \end{matrix} \right\|. \tag{43}$$

Die zwei Zahlen $a_{\pm\frac{1}{2}}$, die in der SCHRÖDINGER-Gleichung (36) vorkommen, kann man auffassen als eine Funktion a_s des Argumentes s, welches nur zweier

Werte ($\pm 1/2$) fähig ist. Eine oft benutzte und übersichtliche Schreibweise dieser Funktion bildet das Symbol:

$$a_s \to \begin{pmatrix} a_{\frac{1}{2}} \\ a_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}, \tag{44}$$

und die Wirkung eines willkürlichen Operators Ω (Matrix $\Omega_{s,s'}$) auf a_s, die durch

$$(\Omega_{\mathrm{op}} a)_s = \sum_{s'} \Omega_{s,s'}\, a_{s'}$$

gegeben ist [vgl. (3. 57)], nimmt folgende Form an:

$$\begin{Vmatrix} \Omega_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} & \Omega_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \\ \Omega_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} & \Omega_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \end{Vmatrix} \begin{pmatrix} a_{\frac{1}{2}} \\ a_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Omega_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}\, a_{\frac{1}{2}} + \Omega_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}\, a_{-\frac{1}{2}} \\ \Omega_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}\, a_{\frac{1}{2}} + \Omega_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}\, a_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}. \tag{45}$$

Es gilt, wenn c und c' beliebige komplexe Zahlen sind, die Rechenregel

$$c \begin{pmatrix} a_{\frac{1}{2}} \\ a_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} + c' \begin{pmatrix} a'_{\frac{1}{2}} \\ a'_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c a_{\frac{1}{2}} + c' a'_{\frac{1}{2}} \\ c a_{-\frac{1}{2}} + c' a'_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix},$$

und allgemein kann man sich eine beliebige „Wellenfunktion“ a_s aufgebaut denken als lineare Kombination der zwei normierten Grundfunktionen

$$\xi = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \qquad \eta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{46}$$

gemäß der Formel

$$\begin{pmatrix} a_{\frac{1}{2}} \\ a_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix} = a_{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + a_{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \longrightarrow a_s = a_{\frac{1}{2}}\, \xi + a_{-\frac{1}{2}}\, \eta. \tag{47}$$

Die Funktionen ξ bzw. η entsprechen einer Situation, in der das Impulsmoment in der z-Richtung den wohldefinierten Wert $\frac{1}{2}\hbar$ bzw. $-\frac{1}{2}\hbar$ hat. Dasselbe würde übrigens gelten für die Funktionen $e^{i\alpha}\xi$ bzw. $e^{i\alpha}\eta$, wo α reell ist. Es sind ξ und η, wie es auch in Analogie zum Fall des räumlichen Teilchens zu erwarten war [vgl. (4. 158)], normierte Eigenfunktionen des Operators S_z, denn man hat sofort:

$$S_{z\,\mathrm{op}}\, \xi = \tfrac{1}{2}\hbar \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \tfrac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \tfrac{1}{2}\hbar\, \xi,$$

$$S_{z\,\mathrm{op}}\, \eta = \tfrac{1}{2}\hbar \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \tfrac{1}{2}\hbar \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix} = -\tfrac{1}{2}\hbar\, \eta.$$

Die Eigenwerte sind in der Tat $\frac{1}{2}\hbar$ und $-\frac{1}{2}\hbar$.

Man bestätigt leicht, daß auch die Eigenwerte von S_x und S_y erwartungsgemäß gleich $\pm\frac{1}{2}\hbar$ sind, und daß die zugehörigen normierten Eigenfunktionen bis auf einen willkürlichen komplexen Einheitsfaktor gegeben sind durch:

Eigenwerte:	$\frac{1}{2}\hbar$	$-\frac{1}{2}\hbar$
Eigenfunktionen von $S_{x\,\mathrm{op}}$:	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{\xi+\eta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} = \frac{\xi-\eta}{\sqrt{2}}$
„ „ $S_{y\,\mathrm{op}}$:	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} = \frac{\xi+i\eta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} = \frac{\xi-i\eta}{\sqrt{2}}$
„ „ $S_{z\,\mathrm{op}}$:	$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \xi$	$\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \eta.$

(48)

Wenn in der SCHRÖDINGER-Gleichung (36) der Operator H_{op} die Zeit nicht explizite enthält, kann man durch die Substitution

$$a_s = \varphi_s e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \tag{49}$$

auf die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\sum_{s} H_{ss'} \varphi_{s'} = E\varphi_s$$

übergehen. Ihr entspricht das Hauptachsenproblem der Matrix $H_{ss'}$, welches durch die quadratische Gleichung:

$$\begin{vmatrix} H_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} - E & H_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} \\ H_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}} & H_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} - E \end{vmatrix} = 0$$

beherrscht wird. So ergeben sich z. B. im Fall eines Elektrons in einem zeitlich konstanten Magnetfelde, wo die Energiematrix durch (43) gegeben war, die Eigenwerte zu[1]):

$$E_1 = \mu_B \mathfrak{H}, \qquad E_2 = -\mu_B \mathfrak{H}, \tag{50}$$

wo $\mathfrak{H}$ den Absolutwert des Magnetfeldes bezeichnet und μ_B ein magnetisches Moment darstellt von der Größe:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = \frac{eh}{4\pi mc} = 0{,}92_5 \cdot 10^{-20} \text{ el. stat. Einh.} \tag{51}$$

Dieses Moment, das sogenannte *Bohrsche Magneton*, bildet das natürliche quantentheoretische Maß für die magnetischen Momente von atomaren Systemen. In der älteren Modelltheorie trat es in ungezwungener Weise auf; denn hier galt ja die Regel, daß einem zeitlich konstanten Impulsmoment der Wert $l\hbar$ beizulegen war (l ganze Zahl, vgl. S. 241). Wegen (14) bedeutete das aber, daß das magnetische Moment eines Systems von Elektronen mit konstantem Impulsmoment gleich einem ganzzahligen Vielfachen von $e\hbar/2mc$, d. h. von μ_B war. Das magnetische Moment eines Spinelektrons würde nach UHLENBECK und GOUDSMIT (vgl. S. 225) seinem Absolutbetrag nach auch gerade gleich μ_B sein. Formel (50) entspricht also genau der klassischen Vorstellung, nach der der Spinvektor des Elektrons sich entweder parallel ($E = \mu_B \mathfrak{H}$) oder antiparallel ($E = -\mu_B \mathfrak{H}$) zum äußeren Magnetfelde stellt.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Komponenten von $\vec{S}$, als Operatoren (39) aufgefaßt, wie man leicht nachrechnet, den allgemeinen Vertauschungsrelationen (4.132) genügen:

$$S_x S_y - S_y S_x = [S_x S_y]_- = i\hbar S_z, \text{ cycl.} \tag{52}$$

---

[1]) Die zugehörigen Eigenfunktionen sind $\varphi_1 = \cos\frac{\vartheta}{2} e^{-i\chi/2}\xi + \sin\frac{\vartheta}{2} e^{i\chi/2}\eta$ und $\varphi_2 = \sin\frac{\vartheta}{2} e^{-i\chi/2}\xi - \cos\frac{\vartheta}{2} e^{i\chi/2}\eta$, wenn die Polarkoordinaten ϑ und χ die Richtung von $\mathfrak{H}$ beschreiben ($\mathfrak{H}_z = \mathfrak{H}\cos\vartheta$, $\mathfrak{H}_x + i\mathfrak{H}_y = \mathfrak{H}\sin\vartheta\, e^{i\chi}$).

Das klassische Gegenstück (vgl. S. 237) dieser Formeln bilden die Ausdrücke (26) für die POISSON-Klammern. Es gilt aber noch speziell:

$$S_x^2 = S_y^2 = S_z^2 = \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2; \quad S_x S_y + S_y S_x = S_y S_z + S_z S_y = S_z S_x + S_x S_z = 0. \tag{53}$$

Die letzten Gleichungen besagen, daß die Spinkomponenten ein System von *antikommutativen Größen* bilden. Sie sind charakteristisch für den Wert $^1/_2$ der Quantenzahl des totalen Impulsmomentes.

Für den Wert des Quadrates des totalen Impulsmomentes findet man:

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \tfrac{3}{4}\hbar^2, \tag{54}$$

dem Spezialfall $l = \frac{1}{2}$ des allgemeinen Ausdruckes $l(l+1)\hbar^2$ entsprechend [vgl. (4. 153)].

Die Angabe der zwei Zahlen a_s der Spinbeschreibung ist wesentlich an die Zugrundelegung eines bestimmten räumlichen orthogonalen Koordinatensystems x, y, z gebunden. So war es ja auch schon bei der Angabe der Zahlen a mit Hilfe von (34) bei der Behandlung des Massenteilchenproblems. In Analogie zu diesem Problem wird man erwarten, daß eine neue Spinbeschreibung mittels Zahlen a'_s, die sich auf eine andere Lage x', y', z' des Koordinatensystems beziehen, vollkommen äquivalent ist zur Beschreibung mittels der a_s. Der Nachweis dieser sogenannten Invarianz der Spinbeschreibung gegenüber Raumdrehungen wird in § 61 gegeben (vgl. S. 265).

Bisher wurde die „Bahnbewegung" des Spinelektrons außer acht gelassen. Der Übergang zur vollständigen quantenmechanischen Beschreibung des Verhaltens eines Spinelektrons in einem äußeren elektromagnetischen Felde geschieht aber leicht in engster Analogie zur klassischen Behandlung des nämlichen Problems. Die physikalische Situation soll jetzt durch eine Wellenfunktion ψ beschrieben werden, die außer von der Zeit und von der Spinvariablen s noch von drei anderen Variablen abhängt, am einfachsten von den drei räumlichen Koordinaten x, y, z des Elektrons:

$$\psi = \psi_s(x, y, z, t) = \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}}(x, y, z, t) \\ \psi_{-\frac{1}{2}}(x, y, z, t) \end{pmatrix} = \psi_{\frac{1}{2}}(x\,y\,z\,t)\,\xi + \psi_{-\frac{1}{2}}(x\,y\,z\,t)\,\eta. \tag{55}$$

In (55) haben wir sowohl die Schreibweise (44) wie (47) herangezogen. Man bezeichnet ψ oft als eine *zweikomponentige Wellenfunktion* mit den Komponenten $\psi_{\frac{1}{2}}$ und $\psi_{-\frac{1}{2}}$; als solche wurde sie zuerst von PAULI[1]) eingeführt. Es darf $|\psi_{\frac{1}{2}}|^2 dV$ bzw. $|\psi_{-\frac{1}{2}}|^2 dV$ als die Wahrscheinlichkeit gedeutet werden, daß das Elektron sich im räumlichen Volumelement dV befindet, und daß sein Spinmoment der positiven z-Achse parallel bzw. antiparallel ist. Damit diese Deutung berechtigt ist, soll aber ψ auf eins normiert sein: Die Normierungsbedingung wollen wir folgendermaßen schreiben:

$$\int \psi^* \psi = \int |\psi_{\frac{1}{2}}|^2\, dV + \int |\psi_{-\frac{1}{2}}|^2\, dV = 1. \tag{56}$$

[1]) Z. Physik **43**, 601. 1927.

Die zeitliche Änderung von ψ wird durch eine SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_{\mathrm{op}}\,\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

beschrieben, wo der Energieoperator H_{op}, außer auf $x\,y\,z\,t$ auch auf das Spinargument s operiert. Er kann, analog zu (40), immer in der Form

$$H_{\mathrm{op}} = H^{(0)}\cdot 1 + H^{(x)}S_x + H^{(y)}S_y + H^{(z)}S_z \tag{57}$$

geschrieben werden, wo die Bedeutung der hermiteschen Spinoperatoren $1, S_x, S_y, S_z$ durch (39) gegeben ist.

Die hermiteschen Operatoren $H^{(0)}$, $H^{(x)}$ usw. wirken ausschließlich auf x, y, z, t. Ihre Form erhält man aus dem klassischen Ausdruck (23), indem man dort dieselbe Zerlegung (57) macht und sodann p_x durch $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ usw. ersetzt.

Hiermit haben wir den Formalismus der Paulischen nichtrelativistischen Spinbeschreibung gewonnen. Er unterscheidet sich prinzipiell von der früheren Beschreibung des Einteilchensystems nur durch die Einführung einer vierten (diskreten) Spinvariablen. Das bedeutet aber, daß nun auch die Formalismen der Transformationstheorie (Abschn. 4) und der Störungstheorie (Abschn. 5) ohne weiteres angewandt werden können. Der Umstand, daß keine zur Spinvariablen kanonisch konjugierte mechanische Größe auftritt, ist für diese Anwendungen bedeutungslos; jeder mögliche Operatur wird ja als lineare Kombination der Komponenten des Spinmomentes gedeutet. Erwähnt sei jedoch, daß sich bei der näheren Analyse der Transformationen eine eigentümliche Eigenschaft der ψ-Funktionen herausstellt, die in der früheren Beschreibung kein Analogon hat. Man bezeichnet sie oft als die „Zweideutigkeit" der Spinfunktionen. Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei aber bemerkt, daß die zwei Komponenten $\psi_{\pm\frac{1}{2}}$ beide als eindeutige Funktionen von Raumpunkt und Zeit aufzufassen sind, genau so wie die „einkomponentige" Wellenfunktion, von der früher die Rede war. In § 61 wird hiervon näher die Rede sein.

§ 59. Das Spinelektron im Zentralfelde.

Als wichtige Anwendung sei jetzt das Problem der stationären Zustände eines *Spinelektrons in einem zentralsymmetrischen elektrischen Kraftfelde* behandelt. Die zugehörige Energiefunktion bekommt man aus (23), indem $\vec{\mathfrak{A}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ gleich Null, und

$$\Phi = -eF(r), \qquad \vec{\mathfrak{E}} = \frac{eF'}{r}\vec{r} \tag{58}$$

gesetzt wird. F besitzt die Dimension einer reziproken Länge. Für den Energieoperator findet man:

$$H = (H_0 + H_r)\cdot 1 + H_s$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + e^2F(r),$$

$$H_r = -\frac{\hbar^4}{8m^3c^2}\Delta\Delta = -\frac{1}{2mc^2}[-H_0 + e^2F(r)]^2 \tag{59}$$

$$H_s = \frac{e^2F'}{2m^2c^2r}(\vec{S}[\vec{r}\vec{p}]) = \frac{e^2}{2m^2c^2}\frac{F'}{r}(\vec{S}\vec{M}),$$

wo $\vec{M}$, wie früher, den Operator des Bahnimpulsmomentes bedeutet.

Wir behandeln das Problem mittels der Störungsrechnung. Das streng unrelativistische Problem mit der Energie $H_0\cdot 1$, in der noch keine Spinkomponenten auftreten, wird gestört durch die relativistische Massenveränderlichkeit (Energie H_r) und die Spin-Bahn-Wechselwirkung H_s. Die Eigenwerte $E_{nl}^{(0)}$ von $H_0\cdot 1$ sind dieselben wie die von H_0 und werden durch zwei Quantenzahlen n und l, Haupt- und Bahnmomentquantenzahl, gekennzeichnet[1]). Die zugehörigen Eigenfunktionen φ_0 unterscheiden sich aber von den bei der früheren Behandlung in § 46 gefundenen dadurch, daß sie noch mit einer willkürlichen „Spinfunktion" multipliziert erscheinen, denn in bezug auf die Spinvariablen enthält $H_0\cdot 1$ eben nur den Einheitsoperator: Wir schreiben das so [vgl. (4. 175) u. (4. 182)]

$$\varphi_0 = \frac{R_{nl}(r)}{r}\{Y_l^{(+)}(\omega)\xi + Y_l^{(-)}(\omega)\eta\}, \tag{60}$$

wo $Y_l^{(+)}$ und $Y_l^{(-)}$ zwei willkürliche Kugelfunktionen l-ten Grades sind.

Der stationäre Zustand, der durch (60) gekennzeichnet wird, ist $2(2l+1)$-fach entartet, denn $Y_l^{(+)}$ und $Y_l^{(-)}$ enthalten beide $2l+1$ willkürliche Koeffizienten. Diese Entartung wird nun im allgemeinen teilweise aufgehoben durch die Störung. Dabei spielt der Term $H_r\cdot 1$ allerdings keine Rolle, denn er gehört noch zum spinlosen Problem und kann an den Eigenwerten $E_{nl}^{(0)}$ nur eine kleine

[1]) Das nichtrelativistische Problem eines Massenteilchens im Zentralfelde wurde in § 46 nur im Falle des anziehenden COULOMB-Feldes genau diskutiert. Bei der Diskussion von Atomen mit mehreren Elektronen ist es sinnvoll, allgemeinere anziehende Zentralfelder zu betrachten (vgl. § 70 und dieses Handbuch Bd. 9/I); jedes Elektron im Atom befindet sich gleichsam in einem vom Kern und von den anderen Elektronen erzeugten Zentralfeld, dessen potentielle Energie $U(r)$ für $r \to \infty$ wie $1/r$ nach Null geht, und für $r \to 0$ wie $1/r$ nach $-\infty$ strebt. Die qualitative Diskussion der Eigenfunktionen und Eigenwerte in einem solchen Potentialfelde gibt dieselben Resultate wie beim COULOMB-Felde (vgl. S. 181); im besonderen können wir, genau so wie dort, bei gegebener Quantenzahl l des Bahnimpulsmomentes, die verschiedenen diskreten Eigenfunktionen $b_l r$ von (4. 177) durch die Anzahl $n-l-1$ ihrer Nullpunkte zwischen $r = 0$ und $r = \infty$ unterscheiden ($n = l+1, l+2\ldots$). Wir führen wiederum die Bezeichnung

$$b_l r = R_{nl}$$

ein [vgl. (4. 196)] und nennen n die *Hauptquantenzahl*. Die zugehörigen Eigenwerte der Energie — im Texte mit $E_{nl}^{(0)}$ bezeichnet — hängen im allgemeinen sowohl von n wie von l ab; im Spezialfall des COULOMB-Feldes bestimmt n allein schon die Energie [vgl. (4. 192)].

Verschiebung und an der Darstellung (60) nur eine kleine Änderung in $R_{nl}(r)$ bewirken. Für letztere wollen wir uns hier gar nicht interessieren. Die erwähnte Verschiebung der Eigenwerte ergibt sich nach den Regeln der Störungstheorie sofort zu:

$$\delta_r E_{nl}^{(0)} = \bar{H}_r = \int \varphi_0^* H_r \varphi_0 \, dV = -\frac{1}{2mc^2} \int \varphi_0^* [-H_0 + e^2 F(r)]^2 \varphi_0 \, dV$$
$$= -\frac{1}{2mc^2} (E_0^2 - 2e^2 E_0 \bar{F} + e^4 \bar{F^2}), \qquad (61)$$

wo die Striche, wie früher [vgl. (3.86)], die quantenmechanischen Erwartungswerte in bezug auf den ungestörten Zustand bezeichnen.

Der Störungsterm H_s verursacht nun aber eine *Aufspaltung* der ungestörten Energieniveaus $E_{nl}^{(0)}$, und zwar hätte man nach den allgemeinen Vorschriften für jedes Wertepaar n,l ein Säkularproblem $2(2l+1)$-ten Grades zu lösen. In unserem Fall wird das Problem aber bedeutend vereinfacht, wenn man von der freien Drehbarkeit des vorgelegten Atomsystems Gebrauch macht. Genau so wie beim analogen klassischen Problem ist nämlich das totale Impulsmoment:

$$\vec{J} = \vec{M} + \vec{S}$$

ein Bewegungsintegral. Bedenkt man, daß die Komponenten von $\vec{S}$ als Operatoren mit allen Funktionen der Impulse und Raumkoordinaten des Elektrons vertauschbar sind, so rechnet man leicht nach, daß die Komponenten J_x, J_y, J_z streng mit dem Energieoperator vertauschbar sind (vgl. auch § 61).

Die Vertauschbarkeit von $\vec{M}$ und $\vec{S}$, also auch von $\vec{J}$, mit $H_0 \cdot 1$ und $H_r \cdot 1$ ist selbstverständlich. Um die Vertauschbarkeit mit H_s zu beweisen, berechnen wir [vgl. (59), (52) und (4. 132)]:

$$\vec{M}(\vec{S}\vec{M}) - (\vec{S}\vec{M})\vec{M} = -i\hbar[\vec{S}\vec{M}]$$
$$\vec{S}(\vec{S}\vec{M}) - (\vec{S}\vec{M})\vec{S} = -i\hbar[\vec{M}\vec{S}].$$

Addition ergibt: $[\vec{J}, (\vec{S}\vec{M})]_- = 0$. Von H_s unterscheidet $(\vec{S}\vec{M})$ sich um einen r-abhängigen Faktor; r ist aber mit $\vec{S}, \vec{M}, \vec{J}$ vertauschbar.

Weiter rechnet man leicht nach, daß die Vertauschungsrelationen der Komponenten von $\vec{J}$ untereinander dieselben sind wie die von $\vec{M}$. Auf die tiefere Bedeutung dieser Übereinstimmung kommen wir weiter unten noch zurück [vgl. S. 268 Gl. (110)]. Hier entnehmen wir sie der direkten Rechnung:

$$J_x J_y - J_y J_x = i\hbar J_z, \text{ cycl.}; \quad J^2 J_z - J_z J^2 = 0, \text{ cycl.} \qquad (62)$$

H, J^2 und J_z sind also alle drei untereinander vertauschbar. Hieraus schließen wir nun (vgl. § 38), daß sich Wellenfunktionen aufstellen lassen, die gleichzeitig Eigenfunktionen der genannten drei Operatoren sind. Wir suchen speziell die simultanen Eigenfunktionen von J^2 und J_z, und zwar diejenigen, die gleichzeitig Eigenfunktionen von M^2 sind (M^2 kommutiert mit J^2) und also die Form (60) besitzen.

Führen wir wieder die normierten polaren Kugelfunktionen von (4. 161) ein, so haben zunächst die Eigenfunktionen von $J_z = M_z + S_z$ und die zugehörigen Eigenwerte folgende Form:

$$\text{Eigenfunktion: } Q^{(m+\frac{1}{2})} = c_+ \underline{P}_l^m \xi + c_- \underline{P}_l^{m+1} \eta; \quad \text{Eigenwert: } (m + \tfrac{1}{2})\hbar \tag{63}$$

mit willkürlichen c_+ und c_-. In der Tat, wirkt M_z bzw. S_z auf den ersten Term in (63), so multipliziert er sich mit $m\hbar$ bzw. $\frac{1}{2}\hbar$, insgesamt also mit $(m + \frac{1}{2})\hbar$. Für den zweiten Term sind die Faktoren $(m+1)\hbar$ und $-\frac{1}{2}\hbar$, zusammen wieder $(m + \frac{1}{2})\hbar$.

Die Bedingung, (63) sei auch Eigenfunktion von $J^2 = M^2 + 2(\vec{M}\vec{S}) + S^2$, liefert das Verhältnis zwischen c_+ und c_-. Mit den uns bisher zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln wird die Rechnung etwas langwierig. Sie liefert für jeden m-Wert zwischen $-l-1$ und l eine quadratische Säkulargleichung für die Eigenwerte von J^2, deren zwei Wurzeln verschieden, aber unabhängig von m sind.

Eigenwerte von J^2 Normierte Eigenfunktion:

$$\hbar^2(l + \tfrac{1}{2})(l + \tfrac{3}{2}) \qquad Q_{l+\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\, \underline{P}_l^m \xi + \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, \underline{P}_l^{m+1} \eta \tag{64a}$$

$$\hbar^2(l - \tfrac{1}{2})(l + \tfrac{1}{2}) \qquad Q_{l-\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{l-m}{2l+1}}\, \underline{P}_l^m \xi - \sqrt{\frac{l+m+1}{2l+1}}\, \underline{P}_l^{m+1} \eta. \tag{64b}$$

Diese Formeln gelten auch noch für $m = l$ und $m = -l-1$, wenn $\underline{P}_l^m = 0$ gesetzt wird für $|m| > l$. In diesen Fällen verschwindet die Eigenfunktion (b), während (a) bleibt und sich einfach auf $\underline{P}_l^l \xi$ bzw. $\underline{P}_l^{-l} \eta$ reduziert und dem Eigenwerte $\hbar^2(l + \frac{1}{2})(l + \frac{3}{2})$ entspricht.

Es handelt sich bei der Berechnung darum, $J_{\mathrm{op}}^2 Q^{(m+\frac{1}{2})}$ zu bestimmen. Nun gilt

$$J^2 = M^2 + S^2 + 2(M_x S_x + M_y S_y + M_z S_z).$$

Aus (4. 162) und (4. 158) folgt:

$$\begin{aligned} M_x \underline{P}_l^m &= \frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\, \underline{P}_l^{m-1} + \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, \underline{P}_l^{m+1}\right), \\ M_y \underline{P}_l^m &= i\frac{\hbar}{2}\left(\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\, \underline{P}_l^{m-1} - \sqrt{(l-m)(l+m+1)}\, \underline{P}_l^{m+1}\right), \\ M_z \underline{P}_l^m &= \hbar m\, \underline{P}_l^m, \qquad M^2 \underline{P}_l^m = \hbar^2 l(l+1) \underline{P}_l^m. \end{aligned} \tag{65}$$

Aus (39) und (45) folgt:

$$\begin{aligned} S_x \xi &= \frac{\hbar}{2}\eta, \quad S_y \xi = i\frac{\hbar}{2}\eta, \qquad S_z \xi = \frac{\hbar}{2}\xi \\ S_x \eta &= \frac{\hbar}{2}\xi, \quad S_y \eta = -i\frac{\hbar}{2}\xi, \qquad S_z \eta = -\frac{\hbar}{2}\eta \\ S^2 \xi &= \tfrac{3}{4}\hbar^2 \xi, \qquad S^2 \eta = \tfrac{3}{4}\hbar^2 \eta. \end{aligned} \tag{66}$$

Aus (65) und (66) folgt:

$$2(\vec{M}\vec{S})\,(c_+\underline{P}_l^m\,\xi + c_-\underline{P}_l^{m+1}\eta)$$
$$= \hbar^2\left\{\left(c_+ m + c_-\sqrt{(l-m)(l+m+1)}\right)\underline{P}_l^m\,\xi + \left(c_+\sqrt{(l-m)(l+m+1)} - c_-(m+1)\right)\underline{P}_l^{m+1}\eta\right\}$$
$$= \lambda\hbar^2\left\{c_+\underline{P}_l^m\,\xi + c_-\underline{P}_l^{m+1}\eta\right\},$$

wo λ der Eigenwert von $\dfrac{2(\vec{M}\vec{S})}{\hbar^2} = \dfrac{J^2 - M^2 - S^2}{\hbar^2} = \dfrac{J^2}{\hbar^2} - l(l+1) - \frac{3}{4}$ ist. Gleichsetzung der Koeffizienten von $\underline{P}_l^m\,\xi$ und $\underline{P}_l^{m+1}\eta$ in den letzten zwei Gliedern ergibt folgende Gleichungen für c_+, c_-, λ:

$$\begin{aligned}(m-\lambda)c_+ + c_-\sqrt{(l-m)(l+m+1)} &= 0,\\ c_+\sqrt{(l-m)(l+m+1)} - c_-(m+1+\lambda) &= 0,\end{aligned} \qquad \lambda(\lambda+1) = l(l+1),$$

$$\lambda = l \text{ oder } -l-1, \quad \frac{c_+}{c_-} = \sqrt{\frac{l+m+1}{l-m}} \text{ oder } -\sqrt{\frac{l-m}{l+m+1}}.$$

Die Eigenwerte von $J^2 = \hbar^2(l^2 + l + \frac{3}{4} + \lambda)$ werden also gleich

$$\hbar^2(l^2+2l+\tfrac{3}{4}) = \hbar^2(l+\tfrac{1}{2})(l+\tfrac{3}{2}) \quad \text{und} \quad \hbar^2(l^2-\tfrac{1}{4}) = \hbar^2(l-\tfrac{1}{2})(l+\tfrac{1}{2})$$

und auch die in (64) angegebenen Werte der c ergeben sich sofort.

Durch Rechnung haben wir hier ein Resultat gewonnen, das wir später unter einem viel allgemeineren Gesichtspunkt begreifen werden. Es handelt sich um die *Zusammensetzung zweier Impulsmomentvektoren zu einem resultierenden Impulsmoment.* In unserem speziellen Fall handelte es sich um den Vektor $\vec{M}$ des Bahnmomentes des Elektrons [Quantenzahl l; Eigenwert des Absolutquadrates $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$] und den Vektor des Eigenmomentes $\vec{S}$ (Quantenzahl $\frac{1}{2}$; Eigenwert des Absolutquadrates $\hbar^2\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}$) zu einem Vektor $\vec{J}$, dessen Absolutquadrat J^2 entweder den Wert $\hbar^2(l+\frac{1}{2})(l+\frac{3}{2})$ oder $\hbar^2(l-\frac{1}{2})(l+\frac{1}{2})$ besitzt. Die Anzahl der Eigenfunktionen (a) von J_z, die zum ersten Wert von J^2 gehören, ist $2l+2$; die zugehörigen Eigenwerte sind $(l+\frac{1}{2})\hbar$, $(l-\frac{1}{2})\hbar \ldots (-l-\frac{1}{2})\hbar$. Von den Eigenfunktionen (b) gibt es $2l$; die zugehörigen Eigenwerte von J_z sind $(l-\frac{1}{2})\hbar$, $(l-\frac{3}{2})\hbar \ldots (-l+\frac{1}{2})\hbar$. Im ganzen gibt es also $4l+2$ Eigenfunktionen, was genau dem Entartungsgrad von (60) entspricht.

Die Sachlage ist also der bei den Eigenfunktionen und Eigenwerten von M^2 und M_z sehr ähnlich, und wir haben Anlaß, eine neue Quantenzahl einzuführen, die *Quantenzahl j des totalen Impulsmomentes des Systems.* Im Falle (a) besitzt diese Quantenzahl den Wert $j = l + \frac{1}{2}$, im Falle (b) den Wert $j = l - \frac{1}{2}$. In beiden Fällen ist das Absolutquadrat J^2 gleich:

$$J^2 = j(j+1)\hbar^2, \tag{67}$$

während das Impulsmoment in der z-Richtung J_z die Werte:

$$J_z = m_j\hbar, \quad m_j = j,\ j-1, \ldots, -j \quad (2j+1 \text{ Werte}) \tag{68}$$

annehmen kann. Die Eigenfunktionen Q aus (64) sind genau mit den $\underline{P}_l^m$ zu vergleichen. Es entspricht dies alles einer klassischen Modellvorstellung, bei

der zwei Vektoren der Länge $\frac{1}{2}\hbar$ und $l\hbar$ zusammengesetzt werden zu einem neuen Vektor mit dem Absolutwert $j\hbar$. Es kann j mehrere Werte annehmen, und zwar so, daß aufeinanderfolgende j-Werte jeweils sich um 1 unterscheiden und daß der Maximalwert ($j = l + \frac{1}{2}$) einer Parallelstellung der zusammensetzenden Vektoren entspricht. Für $l \neq 0$ gibt es zwei Möglichkeiten ($j = l \pm \frac{1}{2}$), für $l = 0$ nur eine ($j = \frac{1}{2}$). Wir werden später sehen, daß genau dasselbe Bild und dieselben Formeln (67) und (68) bei der Zusammensetzung zweier Vektoren mit willkürlichen ganz- oder halbzahligen Quantenzahlen zutreffen (vgl. S. 393).

Kehren wir jetzt zum störenden Einfluß des Termes H_s aus (59) in unserem Zentralfeldproblem zurück. Wir wissen aus der vorhergehenden Analyse, daß Eigenfunktionen, die dieser Störung sicherlich „angepaßt" sind (vgl. S. 194), in der Form:

$$\varphi_0 = \frac{R_{nl}(r)}{r}\, Q_{l\pm\frac{1}{2}}^{m+\frac{1}{2}}, \quad -(l \pm \tfrac{1}{2}) \leqq m + \tfrac{1}{2} \leqq l \pm \tfrac{1}{2} \tag{69}$$

geschrieben werden können. Den energetischen Einfluß von H_s in (59) erhält man somit, indem man den quantentheoretischen Mittelwert von H_s über diese Eigenfunktionen berechnet.

Der Faktor $(\vec{S}\vec{M})$ nimmt (vgl. S. 250) den Eigenwert $\frac{1}{2}l\hbar^2$ oder $-\frac{1}{2}(l+1)\hbar^2$ an, je nachdem $j = l + \frac{1}{2}$ oder $j = l - \frac{1}{2}$, und es folgt somit:

$$\delta_s E_{nl}^{(0)} = \bar{H}_s = \frac{e^2\hbar^2}{4m^2c^2}\,\frac{\int \frac{F'}{r} R_{nl}^2\, dr}{\int R_{nl}^2\, dr}\,(k-1) = \mu_B^2 \overline{\left(\frac{F'}{r}\right)}\,(k-1) \begin{cases} k = l+1 & (j = l+\frac{1}{2}) \\ k = -l & (j = l-\frac{1}{2}). \end{cases} \tag{70}$$

Der Quantenzahl $k = \pm(j + \frac{1}{2})$ werden wir später bei der DIRACschen Behandlung des Wasserstoffatoms wieder begegnen (S. 308).

Energetisch wird also jeder Zustand des ungestörten Zentralsystems in zwei aufgespalten, den zwei möglichen Werten des totalen Impulsmomentes entsprechend; nur für $l = 0$ gilt ausschließlich $j = \frac{1}{2}$ und die obere Formel (70). Da eF' nach (58) die elektrische Feldstärke in der Richtung des Radiusvektors bedeutet, ist F'/r in einem anziehenden Zentralfelde immer positiv, und es liegt der Zustand mit $j = l - \frac{1}{2}$ energetisch am tiefsten.

Diese Resultate sind direkt anwendbar bei der Diskussion der alkaliähnlichen Spektren (ein Valenzelektron im von Kern und abgeschlossenen Elektronenschalen erzeugten Zentralfelde). Angewandt auf das COULOMB-Feld ergeben sie die Energieniveaus des *Wasserstoffatoms* mit (angenäherter) Berücksichtigung von Massenveränderlichkeit und Spin. Man erhält sie aus unseren Formeln (61) und (70), wenn man speziell

$$E_{nl}^{(0)} = -\frac{Z^2e^4m}{2\hbar^2}\cdot\frac{1}{n^2} = -\frac{W_1}{n^2}$$

[vgl. (4. 192)] setzt[1]) und die Mittelwerte von $F = -\frac{Z}{r}$, $F^2 = \frac{Z^2}{r^2}$ und $\frac{F'}{r} = \frac{Z}{r^3}$

[1]) Wir geben im folgenden die Formeln für den Fall einer beliebigen Kernladungszahl.

mit Hilfe der für diesen Fall gültigen Funktionen R_{nl} (4. 196) berechnet. Das Resultat ist [vgl. (4. 184)]:

$$\delta_r E_{nl} = W_1 \left(\frac{Ze^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{3}{4n^4} - \frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}\right), \qquad \delta_s E_{nl} = W_1 \left(\frac{Ze^2}{\hbar c}\right)^2 \frac{k-1}{2n^3 l(l+\frac{1}{2})(l+1)}. \tag{71}$$

Bemerkenswerterweise stellt sich heraus, daß die Energie, jedenfalls in der in Rede stehenden Näherung, als Funktion von n, l und j außer von n nur vom jeweiligen Werte von j, nicht aber von l abhängt:

$$E_{nlj} = E_{nl}^{(0)} + \delta_r E_{nl} + \delta_s E_{nl} = \frac{Z^2 e^4 m}{2\hbar^2}\left\{-\frac{1}{n^2} + \left(\frac{Ze^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{3}{4n^4} - \frac{1}{n^3(j+\frac{1}{2})}\right)\right\}. \tag{72}$$

Das bedeutet aber, daß beim Wasserstoffatom eine besondere Entartung vorliegt. Jedes Energieniveau, das einer bestimmten Hauptquantenzahl n entspricht, spaltet gemäß beigefügtem Schema in n Niveaus auf, den j-Werten $\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \ldots n - \frac{1}{2}$ entsprechend. Diese haben den Entartungsgrad $g = 2(2j+1)$ bis auf das letzte, welches nur einem l-Wert ($l = n-1$) entspricht und den Entartungsgrad $g = 2j+1 = 2(n-\frac{1}{2})+1 = 2n$ besitzt. Die Summe aller dieser Entartungsgrade ist gleich $2n^2$.

l	j	g
0	$\frac{1}{2}$	$2 \cdot 2$
1	$\frac{3}{2}$	$2 \cdot 4$
2	$\frac{5}{2}$	$2 \cdot 6$
$\vdots$	$\cdots\cdots\cdots$	
$n-1$	$n-\frac{3}{2}$	$2 \cdot (2n-2)$
	$n-\frac{1}{2}$	$2n$

(73)

Die Berechnung der *Mittelwerte der Potenzen von r im Wasserstoffatom*, die zur Ableitung von (71) erforderlich war, kann man besser an Hand der Differentialgleichung (4. 185) durchführen als etwa mit Hilfe der Formeln (4. 196)[1]).

Multiplikation dieser Gl. mit $\varrho^{\lambda+1}\frac{dR}{d\varrho} - \frac{\lambda+1}{2}\varrho^\lambda R$ und Integration über ϱ ergibt nämlich, nach einigen partiellen Integrationen, die Rekursionsformel:

$$\frac{\lambda+1}{n^2}\overline{\varrho^\lambda} - (2\lambda+1)\overline{\varrho^{\lambda-1}} + \lambda(l+\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2}\lambda)(l+\tfrac{1}{2}-\tfrac{1}{2}\lambda)\overline{\varrho^{\lambda-2}} = 0. \tag{74}$$

$\lambda = 0$ liefert $\frac{1}{n^2} - \overline{\varrho^{-1}} = 0$ d. h. $\overline{\left(\frac{1}{r}\right)} = \frac{1}{a_1}\cdot\frac{1}{n^2}$ [vgl. (4.184)] (α)

$\lambda = 1$ „ $\frac{2\overline{\varrho}}{n^2} - 3 + l(l+1)\overline{\varrho^{-1}} = 0$ d. h. $\overline{r} = a_1 \cdot \frac{3n^2 - l(l+1)}{2}$

$\lambda = 2, 3 \ldots$ „ $\overline{\varrho^2}, \overline{\varrho^3} \ldots$

$\lambda = -1$ „ $\overline{\varrho^{-2}} - l(l+1)\,\overline{\varrho^{-3}} = 0$, d. h. $\overline{\left(\frac{1}{r^3}\right)} = \frac{1}{a_1}\cdot\frac{\overline{r^{-2}}}{l(l+1)}$. ($\beta$)

[1]) Vgl. auch J. H. VAN VLECK, Proc. Roy. Soc. London **143**, 679. 1934.

$\lambda = -2, -3 \ldots$ liefert $\overline{\varrho^{-4}}$, $\overline{\varrho^{-5}}$ usw. ausgedrückt in $\overline{\varrho^{-2}}$. Es divergiert $\overline{\varrho^{\lambda}}$ für $\lambda \leq -2l-3$. Zur Berechnung von $\overline{r^{-2}}$ kann (74) also nicht verhelfen. Sie geschieht am einfachsten, wenn man l in (4. 185) als kontinuierliche Variable auffaßt. Nach der Analyse auf S. 183 wird man n als Funktion von l auffassen können, nämlich so, daß $n-l$ eine feste ganze Zahl bleibt. Die Eigenfunktion R_{nl} wird so auch eine stetige differenzierbare Funktion von l, und es gilt:

$$\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{R''}{R}\right) = -\frac{\partial}{\partial l}\left(-\frac{1}{n^2}+\frac{2}{\varrho}-\frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right) = -\frac{2}{n^3}+\frac{2l+1}{\varrho^2}.$$

Nach Multiplikation dieser Gleichung mit R^2 und Integration über r verschwindet das erste Glied, und man erhält:

$$-\frac{2}{n^3}+(2l+1)\,\overline{\varrho^{-2}}=0, \quad \text{d. h.} \quad \overline{\left(\frac{1}{r^2}\right)} = \frac{1}{a_1^{\,2}}\cdot\frac{1}{n^3(l+\frac{1}{2})}. \tag{γ}$$

Es dienten (α), (β) und (γ) zur Berechnung von (71).

Der Ausdruck für $\delta_s E_{nl}$ in (71) wird für $k = l+1$ unbestimmt, wenn $l = 0$ gilt. Das hängt damit zusammen, daß für diesen l-Wert $\overline{r^{-3}}$ divergiert. Es wurde aber so gerechnet, als ob man auch in diesem Fall $(k-1)/l = 1$ setzen darf, denn nur so ergibt sich (72) allgemein. In der DIRACschen, streng relativistischen Theorie des Spinelektrons tritt diese Schwierigkeit nicht auf; sie liefert in der betreffenden Näherung genau die Formel (72) (vgl. S. 310).

Aus der älteren modellmäßigen Vorstellung des Wasserstoffatoms hatte SOMMERFELD, mit Hilfe seiner Methode der Phasenintegrale, schon 1915 eine zu (72) äquivalente Formel erhalten (anstatt $j+\frac{1}{2}$ schrieb er k, die alte „Azimutalquantenzahl" der Modelltheorie). Besonders durch PASCHENS Messungen am H- und He^+-Spektrum erhielt sie eine eindrucksvolle Bestätigung. Wird in der Quantenmechanik nur die relativistische Massenveränderlichkeit berücksichtigt, so kommt eine andere Formel heraus, die nicht mit der Erfahrung übereinstimmt [vgl. $\delta_r E_{nl}$ in (71) und (72)]. Wird dazu dann aber auch der Spin in Betracht gezogen, so gelangt man wieder genau zur SOMMERFELDschen Formel[1]).

Für Kerne mit hoher Ladung wird der Ausdruck $Ze^2/\hbar c$ in (72) nicht mehr klein sein verglichen mit der Einheit, denn die dimensionslose Zahl $e^2/\hbar c$, die sogenannte *Feinstrukturkonstante*, ist ungefähr gleich 1/137. Hieraus sieht man, daß bei hohen Atomnummern der energetische Einfluß des Spins sehr beträchtlich werden kann; dies kommt z. B. in den sogenannten „Relativitätsdubletts" in den Röntgenspektren deutlich zum Vorschein. Diese wurden von SOMMERFELD entdeckt und an der Hand von (72) [oder — genauer — an Hand einer geschlossenen Formel, von der (72) die erste Annäherung ist, vgl. (212)], näher analysiert[2]).

---

[1]) Die quantenmechanischen Formeln (71) wurden zuerst von HEISENBERG und JORDAN, Z. Physik **37**, 263. 1926 gegeben. Die durch das Schema (73) gegebene Sachlage wurde aber schon früher erkannt (vgl. GOUDSMIT u. UHLENBECK, Physica **5**, 266. 1925).

[2]) Vgl. A. SOMMERFELD, Atombau und Spektrallinien.

Wirkt auf das System: Spinelektron in einem Zentralfelde, ein homogenes magnetisches Feld, so ergibt die Anwendung der Störungstheorie auf dieses Problem sofort die quantitative Erklärung des anomalen ZEEMAN-Effektes (schwache Felder) und des PASCHEN-BACK-Effektes (starke Felder) der Alkalispektren[1]). Eben diese Effekte haben, wie auf S. 225 erwähnt, eine große Rolle gespielt bei der Entwicklung der Auffassung des Spinelektrons.

§ 60. Systeme mit mehreren Spinelektronen.

Die quantenmechanische Behandlung eines Systems von mehreren Spinelektronen in einem Kraftfelde kann jetzt leicht angegeben werden. Die Berücksichtigung der Spins bedeutete klassisch die Hinzunahme eines viertes Paares kanonisch konjungierter Variabler für jedes Elektron. In Analogie zur quantenmechanischen Behandlung beim Einelektronenproblem wird man jetzt die physikalische Situation beschreiben mittels einer Wellenfunktion, die, außer von der Zeit und von den Raumkoordinaten aller Teilchen, auch noch von so vielen Spinvariablen $s_1, s_2 \ldots$ abhängt, wie es Elektronen gibt, und zwar soll jede Spinvariable nur zweier Werte $s_i = \pm \frac{1}{2}$ fähig sein. Wir können das so schreiben:

$$\psi = \psi_{s_1, s_2 \ldots s_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ldots \vec{r}_N, t), \tag{75}$$

wenn wir, analog zu (55), die Spinvariablen dem Funktionssymbol als Indizes beifügen. Es steht $\vec{r}_i$ für das Variablentripel x_i, y_i, z_i.

Da es 2^N Kombinationen von Werten der Spinvariablen gibt (N = Anzahl der Elektronen), ist ψ vollständig gegeben durch Angabe von 2^N kontinuierlichen (komplexen) Funktionen der Raumpunkte und der Zeit, d. h. wir haben es mit einer 2^N-komponentigen Wellenfunktion zu tun. Die Zusammenfassung aller dieser Komponenten innerhalb zweier Klammern, so wie es der Schreibweise $\begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2}} \\ \psi_{-\frac{1}{2}} \end{pmatrix}$ in (55) entsprechen würde, ist meistens nicht bequem. Dagegen liefert die Einführung von ξ- und η-Funktionen für jeden Spin, der letzten Schreibweise in (55) entsprechend, oft Vorteile. Es sei ξ_i bzw. η_i wiederum eine Funktion der Spinvariable s_i, die gleich 1 und 0 (bzw. 0 und 1) ist, wenn s_i die Werte $\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annimmt. Ein Produkt wie $\xi_1 \xi_2 \eta_3 \xi_4$ stellt sodann eine Funktion der vier Spinvariablen $s_1 s_2 s_3 s_4$ vor, die nur von Null verschieden ist, wenn gerade $s_1 = s_2 = -s_3 = s_4 = \frac{1}{2}$ gilt, und zwar wird sie für diese Wertekombination gleich 1. Handelt es sich um viele Elektronen, so schreibt man bequemer:

$$\xi_i \to \xi_i^{(\frac{1}{2})} \qquad \eta_i \to \xi_i^{(-\frac{1}{2})}$$

Jede Funktion der s_i läßt sich linear aus den 2^N möglichen Produkten

$$\xi_1^{(s_1)} \xi_2^{(s_2)} \ldots \xi_N^{(s_N)} = \prod_i \xi_i^{(s_i)} \tag{76}$$

[1]) Die quantenmechanische Theorie zuerst bei HEISENBERG u. JORDAN, l. c.

aufbauen, und anstatt (75) kann man schreiben:

$$\psi = \sum_{s_1} \cdots \sum_{s_N} \psi_{s_1 \ldots s_N}(\vec{r}_1, \ldots \vec{r}_N, t) \prod_i \xi_i^{(s_i)}$$

oder kürzer:

$$\psi = \sum_{s_i} \psi_{s_i}(\vec{r}_i, t) \prod_i \xi_i^{(s_i)} \tag{77}$$

als allgemeines Symbol für die Wellenfunktion, in der die den ψ beigefügten s_i nun wirklich, im Gegensatz zu (75), die gebräuchliche Rolle von Indizes spielen[1]).

Die zeitliche Änderung von ψ wird beschrieben durch eine SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_{\text{op}}\psi = \hbar i \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

wo H_{op}, außer auf die $\vec{r}_i$ und auf t, auch auf die Spinvariablen wirken kann. Der allgemeinste Operator, der speziell auf s_i wirkt, hat die Form einer linearen Funktion von S_{x_i}, S_{y_i}, S_{z_i}, den drei Komponenten des Spinimpulsmomentes des i-ten Elektrons [vgl. (57)]. Die Wirkung eines dieser drei Operatoren auf die Wellenfunktion ist der Form der entsprechenden PAULI-Matrizen zu entnehmen. Auf die speziellen Funktionen ξ_i und η_i, oder $\xi_i^{(+\frac{1}{2})}$, $\xi_i^{(-\frac{1}{2})}$ wirken sie nach dem Schema (66), das man mit Weglassung des Index i auch kurz so schreiben kann:

$$S_x\xi^{(s)} = \frac{\hbar}{2}\xi^{(-s)}; \qquad S_y\xi^{(s)} = i\frac{\hbar}{2}(-1)^{s-\frac{1}{2}}\xi^{(-s)} \qquad S_z\xi^{(s)} = \frac{\hbar}{2}(-1)^{s-\frac{1}{2}}\xi^{(s)} \tag{78}$$

$$= i\hbar s\,\xi^{(-s)}; \qquad = \hbar s\,\xi^{(s)}.$$

Bezüglich ihrer Wirkung auf die s_i kann das allgemeinste H_{op} als ein „multilineares" Polynom in den Komponenten aller $\vec{S}_i$ geschrieben werden, das in den Komponenten jedes speziellen $\vec{S}_i$ nur lineare Terme enthält[2]). Lassen wir alle Einheitsmatrizen in bezug auf die Spinvariablen weg, so entsteht in Analogie zu (57) die Entwicklung:

$$\begin{aligned} H &= H^{(0)} + H^{(1)} + H^{(2)} + \cdots \\ H^{(1)} &= \sum_i (H^{x_i} S_{x_i} + H^{y_i} S_{y_i} + H^{z_i} S_{z_i}) \\ H^{(2)} &= \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} (H^{x_i x_j} S_{x_i} S_{x_j} + H^{x_i y_j} S_{x_i} S_{y_j} + H^{y_i x_j} S_{y_i} S_{x_j} + \cdots) \\ &\text{usw.} \end{aligned} \tag{79}$$

In diesen Formeln sind $H^{(0)}$, die H^{x_i}, $H^{x_i x_j}$ usw. alle Operatoren, die auf $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$, ... wirken und eventuell die Zeit noch explizite enthalten können.

[1]) Analog kann man einen gewöhnlichen Vektor mit den Komponenten A_x, A_y, A_z kurz mit dem Symbol A_k ($k = x, y, z$) oder mittels Einheitsvektoren durch $A_x\vec{i} + A_y\vec{j} + A_z\vec{k}$ bezeichnen. Die $\Pi\xi$ kann man als Einheitsvektoren in einem 2^N-dimensionalen Raume auffassen.

[2]) Potenzen und Produkte von S_{x_i}, S_{y_i}, S_{z_i} würden sich nach (52) und (53) doch wieder auf Konstante und auf die ersten Potenzen dieser Größen reduzieren lassen.

Handelt es sich um die Aufstellung des Energieoperators für ein konkretes Problem, so wird man von einer klassischen Energiefunktion ausgehen müssen, die einerseits von den räumlichen Koordinaten und Impulskomponenten abhängt, andrerseits aber die Wirkung des Spins zum Ausdruck bringt mittels Terme, die polynomisch aus den Komponenten der Spinmomente aufgebaut sind. Dies entspricht nun auch gerade der allgemeinsten Form (32), (33) der Energiefunktion, die wir in nicht streng relativistischer Näherung für ein Mehrelektronenproblem aufgestellt haben. Sie enthält, außer dem spinunabhängigen Term H_0, die ersten Potenzen der S_{x_i}, S_{y_i}, S_{z_i} und sodann Produkte $S_{x_i} S_{x_j}$ usw., welche der magnetischen Wechselwirkung der Spins entsprechen. Ausdrücke höheren Grades in den S kamen nicht mehr vor, obwohl sie nach (79) prinzipiell keine Schwierigkeiten gemacht hätten. Um die explizite Form des Energieoperators zu erhalten, braucht man in (32), (33) also nur die bekannten Übersetzungen $p_{x_i} \to \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$ usw. einzuführen und die S_{x_i} usw. mittels der entsprechenden PAULI-Matrizen auszudrücken.

Es wäre verfrüht, an dieser Stelle schon an einem konkreten Mehrelektronenproblem die Wirkung der Spins zu illustrieren. Bei solchen Problemen bilden nämlich die in der Natur realisierten Lösungen der entsprechenden SCHRÖDINGER-Gleichung, infolge des *Paulischen Ausschließungsprinzips*, nur eine kleine Gruppe unter der Mannigfaltigkeit aller möglichen Lösungen; die Diskussion dieses Prinzips ist aber dem siebenten Abschnitt vorbehalten. Dagegen fordern die Betrachtungen dieses Paragraphen für ihre spätere Anwendung noch in einer anderen Hinsicht eine wesentliche Vervollständigung, auf die wir näher eingehen wollen.

Die in der Natur vorkommenden Atomsysteme enthalten, außer Elektronen, auch einen Atomkern oder mehrere Kerne. Bei unsern früheren Erörterungen wurden die Atomkerne immer als geladene Massenpunkte aufgefaßt, genau so wie die Elektronen, und ihre Einbeziehung in die quantenmechanische Beschreibung lieferte keine Schwierigkeiten. Wir wissen aber, daß die Atomkerne in Wirklichkeit fast immer zusammengesetzte, oft sehr komplizierte Gebilde sind, und daß die Vorstellung, sie seien nur geladene Massenpunkte, als ein Näherungsgesichtspunkt aufgefaßt werden muß. Freilich ist diese Näherung eine sehr gute bei allen Systemen und Prozessen, bei denen der Kern nicht wesentlich angegriffen wird; bei Fragen nach der Konstitution von Atomen und Molekülen, dem Aussehen ihrer Spektren, den chemischen Reaktionen usw. ist es durchaus gestattet, die Kerne als unteilbare Gebilde anzusehen, die in erster Linie nur durch ihre Masse und Ladung gekennzeichnet sind.

Es taucht aber sogleich das Problem auf, ob den Kernen, selbst wenn man ihre eventuelle zusammengesetzte Struktur außer acht läßt, nicht auch Eigenschaften beizulegen sind, die den Spineigenschaften des Elektrons analog wären. In der Tat weiß man heute, daß viele Kerne dadurch ausgezeichnet sind, daß

sie ein von Null verschiedenes resultierendes Impulsmoment, den sogenannten *Kernspin*, besitzen, und daß die von ihnen ausgehenden energetischen Wirkungen nicht nur auf ihre Ladung, sondern zum Teil auf die Existenz eines magnetischen Dipolmoments zurückgeführt werden können. In letzter Zeit ist sogar in einigen Fällen die Existenz eines resultierenden elektrischen Quadrupolmomentes sichergestellt worden. Vor allem haben die Experimente über die sogenannte *Hyperfeinstruktur* der Atomspektren diese feineren energetischen Wirkungen der Kerne ans Licht gebracht. In dem Abschnitt über das PAULI-Prinzip werden wir aber auseinandersetzen, daß die Anwesenheit eines Kernspins großen Einfluß auf die Erscheinungen haben kann, selbst wenn man vollständig von den energetischen Beeinflussungen absieht, die seine Existenz eventuell begleiten (Ortho- und Para-Wasserstoff, Intensitätsfragen in Bandenspektren). Es ist daher angebracht, die allgemeinen Gesichtspunkte zu diskutieren, nach denen eine Wellenfunktion und eine SCHRÖDINGER-Gleichung angesetzt werden sollen, wenn in einem Atomsystem mit Spinelektronen auch den Kernen und ihrem eventuellen Spin explizite Rechnung getragen werden soll.

Handelt es sich um Kerne ohne Spin, so wie der gewöhnliche Heliumkern der Massenzahl 4, so sollen die Wellenfunktionen, außer von den Raum- und Spinkoordinaten der Elektronen, einfach noch von den räumlichen Koordinaten dieser Kerne abhängen. Im klassischen Energieausdruck sind ihre Impulse $\vec{p}$ in der üblichen Weise durch $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$, ... zu ersetzen.

Bei einem Kern wie dem gewöhnlichen Wasserstoffkern der Masse 1, dem Proton, weiß man aber aus den Eigenschaften der H_2-Moleküle, daß ein „Spin" vorhanden ist, dessen zugehörige Impulsquantenzahl gleich $^1/_2$ zu setzen ist, geradeso wie beim Elektron. Man wird daher in der Wellenfunktion für jedes Proton neben drei räumlichen Koordinaten eine Spinkoordinate einführen, die zweier Werte fähig ist; im Energieoperator wird man die Anwesenheit von Termen erwarten, die den Komponenten des Spinmomentes des Protons proportional sind. Wie diese Terme aussehen, muß vorläufig den Experimenten entnommen werden. Nach diesen darf dem Proton ein magnetisches Moment beigelegt werden, das seinem Absolutwert nach ungefähr durch

$$\mu \approx 2{,}85\,\mu_K = 2{,}85\,\frac{e\hbar}{2M_H c} = 2{,}85\,\frac{m}{M_H}\,\mu_B = \frac{2{,}85}{1837}\,\mu_B \tag{80}$$

gegeben wird. Hier bezeichnet μ_K das sogenannte *Kernmagneton*, eine Größe, die man aus dem BOHRschen Magneton erhält durch Multiplikation mit dem Verhältnis von Elektronen- und Protonenmasse. Wäre der einfache Formalismus, der beim Elektron gilt, auch für das Proton gültig, so hätte man genau $\mu = \mu_K$ zu erwarten (vgl. S. 232). Eine befriedigende theoretische Deutung dieses Unterschiedes ist noch nicht gelungen; trotzdem kann man den Protonenspin in erster Näherung im Energieoperator berücksichtigen, indem man, ganz analog wie beim Elektron, einen Term ansetzt, der bis auf einen durch (80) gegebenen

Faktor, dem Skalarprodukt von Protonenspin und dem Magnetfelde an der Stelle der Protons gleich ist.

Etwas Neues tritt auf, wenn der Kernspin durch eine Impulsmomentquantenzahl i größer als $^1/_2$ gekennzeichnet wird ($i = 1$ beim H^2 und beim N^{14}, $i = {}^3/_2$ bei Na^{23} usw.). Hier liegt es nahe, eine Spinvariable s für den Kern einzuführen, die mehr als zweier Werte fähig ist; drei bei der Spinquantenzahl 1, allgemein $2i + 1$ bei der Spinquantenzahl i ($s = i, i-1, i-2, \ldots, -i$). Besitzt ein solcher Kern ein magnetisches Moment, das zum Spinmoment das Verhältnis α hat, so wird man in erster Näherung im Energieoperator wiederum den Term

$$H_s = -\alpha(\vec{S}\,\vec{\mathfrak{H}})$$

ansetzen, wo $\vec{\mathfrak{H}}$ das Magnetfeld am Ort des Kerns und $\vec{S}$ das Kernimpulsmoment bezeichnet. Es werden S_x, S_y, S_z diesmal aber Matrizen von $2i + 1$ Zeilen und Kolonnen sein, und zwar wird man ihnen genau die Form von M_x, M_y, M_z auf S. 175 geben, wenn man das l dort durch i ersetzt. Im Gegensatz zum Fall $i = {}^1/_2$ kann nun nicht jede Matrix, die auf eine Funktion von s wirkt, linear in S_x, S_y, S_z samt der Einheitsmatrix ausgedrückt werden [d. h. Gl. (57) ist jetzt nicht gültig], und man muß darauf vorbereitet sein, daß die energetische Wirkung des Kernspins sich auch noch durch andere Terme äußern kann als solche, die nur linear in den S-Komponenten sind. Ein Beispiel hierfür liefert tatsächlich die S. 257 erwähnte Quadrupolwirkung eines Kerns; ohne Beweis erwähnen wir, daß diese sich beschreiben läßt mittels Terme, die quadratisch in S_x, S_y und S_z sind[1]). Allgemein gilt, daß jede beliebige Matrix von $2i + 1$ Zeilen und Kolonnen dargestellt werden kann durch die Potenzen und Produkte von S_x, S_y, S_z, deren Grad höchstens gleich $2i$ ist; Terme dieser Art kann man also in dem genauen Ausdruck für den Energieoperator erwarten.

Aus den Ausdrücken auf S. 175 beweist man in der Tat leicht, daß eine Matrix $a_{mm'}$, für die alle Elemente außer $a_{m_0 m_0'}$ Null sind, als ein Produkt $\mathfrak{P}_{2l-m_0+m_0'}(M_z)\cdot(M_x + iM_y)^{m_0-m_0'}$ oder $(M_x - iM_y)^{m_0'-m_0}\,\mathfrak{P}^{2l-m_0'+m_0}(M_z)$ geschrieben werden kann, je nachdem $m_0 - m_0' > 0$ oder < 0. Dabei ist $\mathfrak{P}_k(M_z)$ ein Polynom k-ten Grades in M_z mit der Eigenschaft, daß die Terme b_{mm} der entsprechenden Diagonalmatrix nur von Null verschieden sind für $m = m_0$ und $m < l - k$ im Falle $m_0 - m_0' > 0$, und nur für $m = m_0'$ und $m_0' < l - k$ im Falle $m_0 - m_0' < 0$. *Eine beliebige Matrix $a_{mm'}$ kann also immer durch ein Polynom $2l$-ten Grades in M_x, M_y, M_z dargestellt werden.*

§ 61. Spinoren und Raumdrehungen.

In diesem Paragraphen wollen wir die Theorie der PAULIschen Spinbehandlung vertiefen, indem wir die Komponenten der Wellenfunktionen in Verbindung setzen mit gewissen mathematischen Gebilden, den sogenannten *Spinoren*.

---

[1]) Es gibt deren fünf, die unter sich und von S_x, S_y, S_z und 1 linear unabhängig sind, etwa $S_x S_y + S_y S_x$, $S_y S_z + S_z S_y$, $S_z S_x + S_x S_z$, $S_x^2 - S_y^2$, $S_y^2 - S_z^2$. Man beachte die Relationen $S_x S_y - S_y S_x = i\hbar S_z$, cycl. und $S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = \hbar^2 i(i+1)$.

Als Ausgangspunkt betrachten wir einen Vektor im dreidimensionalen Raume, dessen Komponenten a, b und c im allgemeinen komplexe Zahlen sind:

$$\vec{V} = a\vec{i} + b\vec{j} + c\vec{k} = \vec{V}_1 + i\vec{V}_2. \tag{81}$$

Dieser Vektor ist vollkommen definiert durch die zwei reellen Vektoren $\vec{V}_1 = \mathfrak{Re}\,\vec{V}$ und $\vec{V}_2 = \mathfrak{Re}(-i\vec{V})$. Der zeitabhängige reelle Vektor

$$\vec{V}_t = \mathfrak{Re}(\vec{V}e^{-i\omega t})$$

stellt offenbar eine harmonische elliptische Schwingung in der Ebene von $\vec{V}_1$ und $\vec{V}_2$ dar, wo $\vec{V}_1$ und $\vec{V}_2$ konjugierte Durchmesser sind. Multiplikation von $\vec{V}$ mit einem Phasenfaktor liefert einen neuen Vektor $\vec{W} = \vec{W}_1 + i\vec{W}_2$, wo $\vec{W}_1$ und $\vec{W}_2$ ein anderes Paar konjugierter Durchmesser derselben Ellipse sind. Geht man vom ursprünglichen Koordinatensystem x, y, z zu neuen orthogonalen Koordinaten mit demselben Drehungssinn, x', y', z', über, so transformieren a, b, c sich linear mit der Transformationsdeterminante 1:

$$\begin{aligned} a' &= \alpha_{11}a + \alpha_{12}b + \alpha_{13}c \\ b' &= \alpha_{21}a + \alpha_{22}b + \alpha_{23}c \qquad |\alpha_{kl}| = 1 \\ c' &= \alpha_{31}a + \alpha_{32}b + \alpha_{33}c, \end{aligned} \tag{82}$$

und zwar so, daß die Summe der Quadrate der Komponenten ihren Wert nicht ändert:

$$a'^2 + b'^2 + c'^2 = a^2 + b^2 + c^2. \tag{83}$$

Betrachten wir speziell den Fall, wo $\vec{V}$ ein *Nullvektor* $\vec{V}^{(0)}$ ist, d. h.

$$V^{(0)2} \equiv a^2 + b^2 + c^2 = 0, \tag{84}$$

so folgt

$$(\vec{V}_1^{(0)} + i\vec{V}_2^{(0)})^2 = V_1^{(0)2} - V_2^{(0)2} + 2i(\vec{V}_1^{(0)}\vec{V}_2^{(0)}) = 0,$$

d. h. $\vec{V}_1^{(0)}$und $\vec{V}_2^{(0)}$ haben dieselbe Länge und stehen senkrecht aufeinander. Wir benutzen diese Eigenschaft zur Konstruktion eines *orthogonalen Achsenkreuzes*, dessen X-Achse parallel zu $\vec{V}_1^{(0)}$ und dessen Y-Achse parallel zu $\vec{V}_2^{(0)}$ liegt. Die zugehörige Z-Achse sei so gewählt, daß der Drehungssinn von XYZ mit der des zugrunde gelegten Koordinatensystems xyz übereinstimmt. Durch dieses Achsenkreuz ist der Nullvektor vollkommen festgelegt, wenn noch eine positive Zahl angegeben wird, die die absolute Größe von $\vec{V}_1^{(0)}$ (oder $\vec{V}_2^{(0)}$) kennzeichnet. Als solche wählen wir die Zahl:

$$G = 2V_1^{(0)} = 2V_2^{(0)} = +\sqrt{2(a^*a + b^*b + c^*c)}. \tag{85}$$

Der Vektor $\vec{Z}$ in der Richtung der positiven Z-Achse, dessen absolute Länge gleich G ist, wird bestimmt durch:

$$G\vec{Z} = 4[\vec{V}_1^{(0)}\,\vec{V}_2^{(0)}] = -2i[\vec{V}^{(0)*}\,\vec{V}^{(0)}],$$

wo $\vec{V}^{(0)*}$ die Komponenten a^*, b^*, c^* hat. $\vec{Z}$ besitzt also die Komponenten:

$$Z_x = \frac{2i}{G}(c^*b - b^*c), \quad Z_y = \frac{2i}{G}(a^*c - c^*a), \quad Z_z = \frac{2i}{G}(b^*a - a^*b). \tag{86}$$

Entsteht ein zweiter Nullvektor $\vec{W}^{(0)}$ aus $\vec{V}^{(0)}$ durch Multiplikation mit $e^{-i\omega}$, so ist das entsprechende neue Achsenkreuz gegenüber dem alten um einen Winkel ω um die Z-Achse gedreht.

Wir drücken jetzt die drei komplexen Zahlen a, b, c, die (84) genügen, durch zwei unabhängige komplexe Zahlen u und v aus[1]):

$$\begin{aligned} u &= \sqrt{a - ib} & a &= \frac{u^2 - v^2}{2} \\ v &= \sqrt{-a - ib} & b &= i\,\frac{u^2 + v^2}{2} \\ & & c &= -uv \end{aligned} \tag{87}$$

Durch diese Festsetzung sind u und v bis auf einen gemeinsamen unbestimmten Faktor ± 1 festgelegt.

Einsetzen von (87) in (85) und (86) ergibt nach einfacher Rechnung:

$$\begin{gathered} G = u^*u + v^*v. \\ Z_x = u^*v + v^*u, \quad Z_y = -i(u^*v - v^*u), \quad Z_z = u^*u - v^*v. \end{gathered} \tag{88}$$

Wir behaupten: *Einer Änderung des räumlichen Koordinatensystems $xyz \to x'y'z'$ entspricht eine lineare Transformation von u und v*, d. h. wenn a, b, c gemäß (82) in a', b', c' übergehen, so hängen die gestrichenen Größen:

$$u' = \sqrt{a' - ib'}, \quad v' = \sqrt{-a' - ib'} \qquad (u'v' = -c')$$

linear mit den ungestrichenen zusammen:

$$\begin{aligned} u' &= \alpha u + \beta v \\ v' &= \gamma u + \delta v. \end{aligned} \tag{89}$$

Beweis: u'^2, $u'v'$, v'^2 sind lineare Ausdrücke in a', b', c', also auch [vgl. (82), (87)] in u^2, uv, v^2:

$$\begin{aligned} u'^2 &= \beta_{11}u^2 + \beta_{12}v^2 + \beta_{13}uv \quad [1] \\ v'^2 &= \beta_{21}u^2 + \beta_{22}v^2 + \beta_{23}uv \quad [2] \\ u'v' &= \beta_{31}u^2 + \beta_{32}v^2 + \beta_{33}uv \quad [3] \end{aligned} \tag{90}$$

Das Produkt der quadratischen Ausdrücke rechts in [1] und [2] ist das Quadrat des rechten Gliedes von [3]. Wären die rechten Glieder von [1] und [2] nicht selbst Quadrate von linearen Ausdrücken in u und v, so wäre das Verhältnis von u'^2 und v'^2 unabhängig von u und v, und man könnte u^2, uv, v^2 nicht in u'^2, $u'v'$, v'^2 ausdrücken. Das ist aber offenbar immer möglich.

---

[1]) Die Wahl der Vorzeichen in diesen Formeln ist so getroffen, daß sie in Übereinstimmung ist mit der üblichen Form der Paulimatrizen. Dieser Zusammenhang wird auf S. 267 besprochen.

Aus der Annahme, das $x'y'z'$-System habe denselben Drehungssinn wie $x\,y\,z$, folgt weiter

$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{vmatrix} = \alpha\delta - \beta\gamma = 1 \tag{91}$$

und Auflösung von (89) ergibt

$$\begin{aligned} u &= \quad \delta u' - \beta v' \\ v &= -\gamma u' + \alpha v'. \end{aligned} \tag{92}$$

Das Resultat (91) ergibt sich etwa aus der Bemerkung, daß die Transformationsdeterminante von (90) einerseits durch Vergleich mit (87) und (82) sich gleich $+1$ herausstellt, andrerseits wegen (89) gleich $(\alpha\delta - \beta\gamma)^3$ ist.

Aus (88) folgt wegen der invarianten Bedeutung von G:

$$G = u^*u + v^*v = u'^*u' + v'^*v'. \tag{93}$$

Diese Invarianz von $u^*u + v^*v$ besagt aber: *Die lineare Transformation von u, v ist unitär* (vgl. S. 133) und es gilt speziell:

$$\delta = \alpha^*, \quad \gamma = -\beta^*, \quad \alpha^*\alpha + \beta^*\beta = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1. \tag{94}$$

Die Formeln (89) und (92) vereinfachen sich zu:

$$\begin{aligned} u' &= \quad \alpha u + \beta v, \quad & u &= \alpha^* u' - \beta v' \\ v' &= -\beta^* u + \alpha^* v, \quad & v &= \beta^* u' + \alpha v'. \end{aligned} \tag{95}$$

Beweis: Aus (93) folgt, daß u^* und v^* sich kontragradient zu u und v transformieren. Einsetzen von (89) rechts in (93) und Vergleich der Koeffizienten von u und v ergibt:

$$\begin{aligned} u^* &= \alpha u'^* + \gamma v'^*, \\ v^* &= \beta u'^* + \delta v'^*. \end{aligned}$$

Vergleich mit (92) ergibt sofort (94).

Sind ϑ, φ, ψ die EULERschen Winkel, die das $x'y'z'$-System in bezug auf das xyz-System definieren, so findet man leicht:

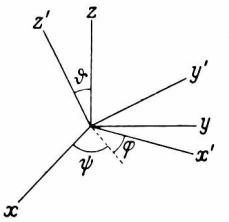


Fig. 13.

$$\alpha = \cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{i(\varphi+\psi)/2}, \qquad \beta = i\sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{i(\varphi-\psi)/2}. \tag{96}$$

Zum Beweise nehmen wir an: Das Achsenkreuz XYZ werde in bezug auf xyz ebenfalls durch ϑ, φ, ψ gekennzeichnet (d. h. es fällt mit $x'y'z'$ zusammen). Aus den bekannten Formeln für die Richtungscosinus findet man:

$$a = \frac{G}{2}(\cos\psi - i\cos\vartheta\sin\psi)e^{-i\varphi}, \quad b = \frac{G}{2}(\sin\psi + i\cos\vartheta\cos\psi)e^{-i\varphi},$$

$$c = i\frac{G}{2}\sin\vartheta e^{-i\varphi},$$

also:

$$u = \sqrt{G}\cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{-i(\varphi+\psi)/2}, \qquad v = -i\sqrt{G}\,\sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{-i(\varphi-\psi)/2} \tag{97}$$

und andrerseits:

$$u' = \sqrt{G}, \qquad v' = 0.$$

Vergleich dieser Formeln mit (95) ergibt sofort (96).

Zwei komplexe Zahlen u, v, welche in der obigen Weise ein Achsenkreuz samt einer reellen Zahl G definieren, bezeichnen wir als die Komponenten eines *Spinors*. Wir können sie zusammenfassen in dem Symbol

$$\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}.$$

Multiplikation eines Spinors mit einer komplexen Zahl und *Addition von zwei Spinoren* definieren wir durch:

$$c_1 \begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \end{pmatrix} + c_2 \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 u_1 + c_2 u_2 \\ c_1 v_1 + c_2 v_2 \end{pmatrix}.$$

Wird im besonderen:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \equiv \xi, \qquad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \equiv \eta,$$

gesetzt, so wird der Spinor $\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$ durch:

$$\psi = u\xi + v\eta$$

dargestellt. In geometrischer Ausdrucksweise entspricht dem Spinor ein (im allgemeinen komplexer) Vektor in einer Ebene, der sogenannten „Spinorebene". Addition von Spinoren entspricht der vektoriellen Addition in dieser Ebene, und es sind ξ und η die „Einheitsvektoren", in bezug auf welche die Komponenten gemessen werden. *Den reellen orthogonalen Transformationen im Raume entsprechen unitäre Transformationen in der Spinorebene.*

Jedem von Null verschiedenen Spinor kann man nach (87) einen Nullvektor oder ein Achsenkreuz im dreidimensionalen Raum zuordnen. Umgekehrt sind aber jedem Nullvektor immer zwei verschiedene Spinoren zugeordnet, denn $u\xi + v\eta$ und $-u\xi - v\eta$ entsprechen demselben Nullvektor. Schon hieraus folgt, daß der Addition von Spinoren kein einfacher Zusammensetzungsprozeß der zugehörigen Nullvektoren entsprechen kann.

Ändert man das räumliche Koordinatensystem $x, y, z \to x', y', z'$, so gehen a, b, c in a', b', c' über und u, v in u', v'. Im Raume kann man das so deuten: Der Nullvektor $\vec{V}^{(0)}$ wird auf ein neues Koordinatensystem mit den Einheitsvektoren $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$ bezogen, bleibt aber ein und dasselbe Gebilde:

$$\vec{V}^{(0)} = a\,\vec{i} + b\,\vec{j} + c\,\vec{k} = a'\,\vec{i}' + b'\,\vec{j}' + c'\,\vec{k}'.$$

Dasselbe kann man nun in der entsprechenden Spinorebene machen:

$$\psi = u\xi + v\eta = u'\xi' + v'\eta'. \tag{98}$$

Der Spinor ist sodann als ein invariantes Gebilde ψ zu betrachten. Einer Änderung der Einheitsvektoren im Raume entspricht eine Änderung der Einheitsvektoren in der Spinorebene $\xi\eta \to \xi'\eta'$, und zwar so, daß die ξ, η sich kontragradient zu u, v, d. h. gerade so wie u^* und v^* transformieren:

$$\begin{aligned} \xi' &= \alpha^*\xi + \beta^*\eta, & \xi &= \alpha\xi' - \beta^*\eta', \\ \eta' &= -\beta\xi + \alpha\eta, & \eta &= \beta\xi' + \alpha^*\eta'. \end{aligned} \tag{99}$$

Das Quadrat des absoluten Betrages des Spinors $|u|^2 + |v|^2$ ist nach (85) und (93) gleich dem Absolutbetrag $\sqrt{|a|^2+|b|^2+|c|^2}$ des entsprechenden Nullvektors, multipliziert mit $\sqrt{2}$.

Dem Nullvektor $\vec{V}^{(0)}(a, b, c)$ können wir immer den negativen komplex-konjugierten Nullvektor $\vec{V}^{(0)\dagger}$ mit den Komponenten $-a^*, -b^*, -c^*$ zuordnen. Das Achsenkreuz des zweiten entsteht aus dem ersten durch eine Drehung um 180° um die y-Achse. Der Spinor $u^\dagger, v^\dagger$, der $\vec{V}^{(0)\dagger}$ entspricht, hat nach (87) die Komponenten:

$$\begin{aligned} u^\dagger &= \sqrt{-a^* + ib^*} = v^* \\ v^\dagger &= \sqrt{a^* + ib^*} = -u^*, \end{aligned} \qquad [u^\dagger v^\dagger = -(-c^*)] \tag{100}$$

ist also von dem komplex-konjugierten Spinor u^*, v^* wohl zu unterscheiden. Wir wollen:

$$\psi^\dagger = u^\dagger \xi + v^\dagger \eta = v^* \xi - u^* \eta \tag{101}$$

den *spinkonjugierten* Spinor von ψ nennen. Der wiederum zu $\psi^\dagger$ spinkonjugierte Spinor $\psi^{\dagger\dagger}$ besitzt die Komponenten $u^{\dagger\dagger} = v^{\dagger *} = -u$, $v^{\dagger\dagger} = -u^{\dagger *} = -v$. Beide Komponenten haben also ihr Vorzeichen gewechselt. Der entsprechende Nullvektor ist aber wieder der alte. Es gilt speziell:

$$\xi^\dagger = -\eta \qquad \eta^\dagger = +\xi. \tag{102}$$

Da a^*, b^*, c^* sich bei Raumdrehung genau so wie a, b, c transformieren, *werden auch v^* und $-u^*$ sich genau so wie u und v transformieren.* In der Tat folgt aus (95):

$$\begin{aligned} v'^* &= \alpha v^* + \beta(-u^*) \\ (-u^*)' &= -\beta^* v^* + \alpha^*(-u^*). \end{aligned}$$

Aus dem unitären Charakter von (95) folgt sofort die Invarianz des *innern Produktes* (vgl. S. 130) zweier Spinoren ψ_1 und ψ_2:

$$\int \psi_1^* \psi_2 = u_1^* u_2 + v_1^* v_2 = u_1'^* u_2' + v_1'^* v_2'. \tag{103}$$

Ein Sonderfall ist eben die Invarianz (93).

Stehen zwei Spinoren orthogonal zueinander, so werden die Ausdrücke (103) gleich Null, und es ist der eine Spinor bis auf einen Faktor gleich dem spinkonjugierten des anderen:

$$\int \psi_1^* \psi_2 = 0 \rightarrow \psi_1^\dagger = \text{const} \cdot \psi_2.$$

Speziell die Einheitsvektoren sind orthogonal untereinander und haben den Absolutwert 1.

Dem äußern Produkt zweier räumlicher Vektoren entspricht das *alternierende Produkt zweier Spinoren.*

$$[\psi_1 \psi_2] = u_1 v_2 - v_1 u_2 = u_1' v_2' - v_1' u_2' = -[\psi_2 \psi_1]. \tag{104}$$

Die angegebene Invarianz ist eine unmittelbare Folge der Transformationsgleichungen (89) und (91), also unabhängig von dem unitären Charakter der Transformation. Es folgt übrigens (104) auch unmittelbar, wenn man bedenkt, daß v_2 und $-u_2$ sich wie u_2^* und v_2^*, also kontragradient zu u_1 und v_1 transformieren, so daß $v_2 \cdot u_1 + (-u_2) \cdot v_1$ invariant ist. Das alternierende Produkt eines Spinors mit sich selbst ist immer Null.

Betrachten wir jetzt die *Zweideutigkeit des einem Nullvektor zugeordneten Spinors* etwas näher. Die Mannigfaltigkeit aller möglichen unitären Transformationen in der Spinorebene ist die aller komplexen Zahlenpaare α, β, die der Bedingung $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ genügen. Schreiben wir:

$$\alpha = x_1 + i x_2, \quad \beta = x_3 + i x_4,$$

so entspricht dies der Gesamtheit aller reellen Punkte auf der Oberfläche der vierdimensionalen Kugel:

$$x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 = 1. \tag{105}$$

Jedem dieser Punkte entspricht nun auch eine „Raumdrehung", d. h. eine reelle orthogonale Transformation im dreidimensionalen Raume von Typus (82). Zwei diametral entgegengesetzte Punkte auf der Kugel, etwa x_1, x_2, x_3, x_4 und $-x_1, -x_2, -x_3, -x_4$ entsprechen aber derselben relativen Lage des neuen $x'\,y'\,z'$-Systems in bezug auf das alte. Man sieht das deutlich an Formel (96): φ und ψ sind nur bis auf ein Vielfaches von 2π definiert, α und β also bis auf einen gemeinsamen Faktor ± 1. Betrachtet man eine kontinuierliche Folge von Lagen des $x'\,y'\,z'$-Systems, derart daß die Anfangslage mit der Endlage zusammenfällt, so entspricht dem eine stetige Kurve auf der Kugel (105). War der Anfangspunkt P, so kann aber der Endpunkt entweder wiederum P sein oder auch der diametral entgegengesetzte Punkt Q. Die Komponenten $u'\,v'$ irgendeines Spinors sind im ersten Fall zu ihren alten Werten zurückgekehrt, im zweiten Fall haben sie aber beide den entgegengesetzten Wert angenommen. Die Zweideutigkeit der Spinoren bringt so zum Ausdruck, daß die stetige Abbildung der (dreidimensionalen) Mannigfaltigkeit aller reellen orthogonalen Raumdrehungen auf eine abgeschlossene, unbegrenzte dreidimensionale Punktmenge eine ein-zweideutige Zuordnung ist. Als Beispiel bemerken wir, daß α und β in (96) sich in $-\alpha$ und $-\beta$ verwandeln, wenn ϑ und φ (bzw. ϑ und ψ) konstant gehalten werden und ψ (bzw. φ) stetig von Null bis 2π zunimmt.

Wir behaupten nun: *Die Paulischen zweikomponentigen Wellenfunktionen sind eben Spinoren vom Typus (98), deren Komponenten* $u = \psi_{\frac{1}{2}}$, $v = \psi_{-\frac{1}{2}}$ *noch Funktionen von x, y, z, t sind* [vgl. Formel (55)]. Man kann sie daher geometrisch illustrieren, indem man sich zu jeder Zeit in jedem Raumpunkte einen Nullvektor vom Absolutwert:

$$\sqrt{|a|^2 + |b|^2 + |c|^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\psi_{\frac{1}{2}}|^2 + |\psi_{-\frac{1}{2}}|^2\right)$$

angebracht denkt. Die Lage des zugeordneten Achsenkreuzes ist jeweils mittels (97) zu bestimmen. Sie ändert sich stetig mit dem Raumzeitpunkt. Wird die Wellenfunktion mit einem willkürlichen Phasenfaktor $e^{\frac{1}{2}i\omega}$ multipliziert, so dreht sich jedes Achsenkreuz um seine Z-Achse um einen Winkel $-\omega$. Die ganze Sachlage erscheint also mehr oder weniger analog zur vektoriellen Beschreibung eines elektromagnetischen Feldes, und das mathematische Gebilde, das der physikalischen Situation zugeordnet ist, hängt — wie man es auch verlangen sollte — nicht von der besonderen Wahl eines räumlichen Koordinatensystems ab. Ohne Schwierigkeit kann man die Komponenten der Wellenfunktion in bezug auf ein neues $x'y'z'$-System angeben, wenn sie in bezug auf das alte xyz-System bekannt waren; ja, die Lage der räumlichen Koordinatenachsen, auf die man in jedem Raumpunkte die Spinorkomponenten beziehen will, könnte sogar von Punkt zu Punkt noch verschieden angenommen werden. Die Richtung der positiven Z-Achse des Achsenkreuzes in einem Punkte P ist die, in welcher das Spinmoment sicherlich gleich $+\frac{1}{2}\hbar$ ist. In einer anderen Richtung (Winkel mit der Z-Achse $= \vartheta$) verhalten sich die Wahrscheinlichkeiten, $+\frac{1}{2}\hbar$ oder $-\frac{1}{2}\hbar$ zu finden, wie $\cos^2\frac{\vartheta}{2} : \sin^2\frac{\vartheta}{2}$ [nämlich wie $|u|^2 : |v|^2$ in (97)].

Um zu beweisen, daß die PAULIsche Wellenfunktion tatsächlich ein Spinor ist, zeigen wir folgendes. Stellt

$$H_{\text{op}}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{106}$$

die PAULI-SCHRÖDINGER-Gleichung eines Spinelektrons unter Zugrundelegung des xyz-Systems im Raume dar, und transformiert man $\psi = \psi_{\frac{1}{2}}\xi + \psi_{-\frac{1}{2}}\eta$ gemäß (99) auf eine neue Spinordarstellung $\psi'_{\frac{1}{2}}\xi' + \psi'_{-\frac{1}{2}}\eta' = \psi'$, die sich auf ein gedrehtes System $x'y'z'$ bezieht, so ist die transformierte Form:

$$H'_{\text{op}}\psi' = i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t},$$

in die (106) sodann übergeht, identisch mit der PAULI-SCHRÖDINGER-Gleichung in bezug auf das gestrichene Koordinatensystem (vgl. S. 245, dritter Absatz). Mit andern Worten: War H_{op} in der Form (57):

$$H_{\text{op}} = H^{(0)} + H^{(x)}S_x + H^{(y)}S_y + H^{(z)}S_z$$

vorgelegt, so wird H'_{op} die Form:

$$H'_{\text{op}} = H'^{(0)} + H'^{(x')}S'_{x'} + H'^{(y')}S'_{y'} + H'^{(z')}S'_{z'}$$

besitzen, wo $S'_{x'}$, $S'_{y'}$, $S'_{z'}$ ihrer Form nach wieder genau die Spinmatrizen (39) sind und die Komponenten des Spinmomentvektors im neuen Koordinatensystem darstellen, während die Operatoren $H'^{(x')}$, $H'^{(y')}$, $H'^{(z')}$ lineare Kombinationen von $H^{(x)}$, $H^{(y)}$, $H^{(z)}$ sind, genau so wie es der Transformation (82) der Komponenten eines Vektors entspricht. $H'^{(0)}$ ist derselbe Operator in bezug auf Raum und Zeit wie $H^{(0)}$; der Strich bedeutet nur, gerade wie bei $H'^{(x')}$, daß

er jetzt auf Funktionen von x', y', z', t wirkt und daher im allgemeinen auch eine neue Form angenommen hat (Punkttransformation: vgl. § 34)[1]).

Zum Beweise suchen wir die transformierte Form der Operatoren 1, S_x, S_y, S_z, die der Transformation

$$\psi_{\frac{1}{2}}\xi + \psi_{-\frac{1}{2}}\eta = \psi'_{\frac{1}{2}}\xi' + \psi'_{-\frac{1}{2}}\eta'$$

entspricht. Der Einheitsoperator bleibt natürlich der Einheitsoperator.

Wir bezeichnen mit u, v die Komponenten eines willkürlichen Spinors und betrachten den Ausdruck

$$A = (u\psi_{-\frac{1}{2}} - v\psi_{\frac{1}{2}})(u\xi + v\eta).$$

Diesen Ausdruck können wir mittels (66) folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} A &= \psi_{\frac{1}{2}}(-uv\xi - v^2\eta) + \psi_{-\frac{1}{2}}(u^2\xi + uv\eta) \\ &= \frac{2}{\hbar}\left\{\psi_{\frac{1}{2}}\left(-uvS_z\xi - \frac{v^2}{2}(S_x - iS_y)\xi\right) + \psi_{-\frac{1}{2}}\left(-uvS_z\eta + \frac{u^2}{2}(S_x + iS_y)\eta\right)\right\} \\ &= \frac{2}{\hbar}\left(\frac{u^2 - v^2}{2}S_x + i\frac{u^2 + v^2}{2}S_y - uvS_z\right)(\psi_{\frac{1}{2}}\xi + \psi_{-\frac{1}{2}}\eta) \\ &= \frac{2}{\hbar}(aS_x + bS_y + cS_z)(\psi_{\frac{1}{2}}\xi + \psi_{-\frac{1}{2}}\eta), \end{aligned}$$

wo a, b, c die Komponenten des zu u, v gehörigen Nullvektors sind. Nun ist A seiner Definition nach ein invariantes Gebilde; dasselbe gilt also für den Operator:

$$aS_x + bS_y + cS_z = a'S'_{x'} + b'S'_{y'} + c'S'_{z'}.$$

Hieraus folgt, daß die Operatoren S_x, S_y, S_z sich bei Koordinatendrehung genau so transformieren wie die Komponenten eines Vektors, in vollem Einklang mit ihrer Deutung als Komponenten des Spinmomentes. Dasselbe Resultat hätte man natürlich durch explizite Heranziehung des Transformationsschemas der Spinoren und seines Zusammenhangs mit der Vektortransformation (82) erhalten können.

Eine tiefe Einsicht in die Natur der Operatoren S_x, S_y, S_z gestattet ihre Auffassung als *Operatoren, die einer infinitesimalen Drehung des Koordinatensystems entsprechen.* Wieder sei ein Spinor ψ einmal bezogen auf ein Koordinatensystem $x\,y\,z$, ein anderes Mal auf das System $x'\,y'\,z'$ gemäß der Formel:

$$\psi = u\xi + v\eta = u'\xi' + v'\eta'.$$

Das $x'y'z'$-System gehe aber diesmal aus dem xyz-System durch eine sehr kleine Drehung hervor, die sich zusammensetzt aus einer Drehung um einen Winkel ω_x um die x-Achse, einer Drehung ω_y um die y-Achse und einer Drehung ω_z um die z-Achse (Drehungsvektor $\vec{\omega}$)[2]). Um die zugeordnete Transformation von ξ, η und u, v zu ermitteln, gehen wir am einfachsten von der entsprechenden Transformation des Nullvektors aus. Es gilt nach den elementaren Formeln der Vektoranalysis:

$$\begin{aligned} a' &= a + (b\omega_z - c\omega_y) + \cdots \\ b' &= b + (c\omega_x - a\omega_z) + \cdots \\ c' &= c + (a\omega_y - b\omega_x) + \cdots, \end{aligned} \tag{107}$$

[1]) An und für sich kann man noch immer die alten x, y, z als Funktionsargumente in den Spinorkomponenten beibehalten; nur sollen die Komponenten $H^{(x')}$ usw. selbst sich auf die gedrehte Lage des x', y', z'-Systems beziehen.

[2]) ω_x ist positiv, wenn die Drehung in der Richtung von der y- zur z-Achse erfolgt usw.

wenn Größen, die quadratisch in den Komponenten von $\vec{\omega}$ sind, vernachlässigt werden. Hieraus, mittels (87):

$$u'^2 = u^2 + i\,u\,v\,\omega_x + u\,v\,\omega_y + i\,u^2\omega_z + \cdots$$
$$v'^2 = v^2 + i\,u\,v\,\omega_x - u\,v\,\omega_y - i\,v^2\omega_z + \cdots.$$

Es folgt sofort:

$$\begin{aligned}\delta u &= u' - u = \frac{i}{2}\,v(\omega_x - i\,\omega_y) + \frac{i}{2}\,u\,\omega_z + \cdots \\ \delta v &= v' - v = \frac{i}{2}\,u(\omega_x + i\,\omega_y) - \frac{i}{2}\,v\,\omega_z + \cdots.\end{aligned} \tag{108}$$

$a'\ b'\ c'$ können auch als die Komponenten eines Nullvektors in bezug auf das alte xyz-System angesehen werden, der aus dem ursprünglichen Nullvektor durch eine kleine Drehung $-\vec{\omega}$ entsteht. Analog können auch u' und v' als die Komponenten des entsprechenden Spinors betrachtet werden, die von u und v wenig verschieden sind, aber auf dieselben Einheitsspinoren ξ, η bezogen sind. Daraus folgt, daß auch δu und δv die Komponenten eines Spinors bilden.

Nach (108) hängen δu und δv linear homogen von u und v ab, d. h. der Spinor $\binom{\delta u}{\delta v}$ entsteht aus $\binom{u}{v}$ durch Wirkung eines linearen Operators; mit Hilfe von (39) kann dieser durch S_x, S_y, S_z ausgedrückt werden. Erinnern wir uns an die Formeln [vgl. (45)]:

$$S_x\binom{u}{v} = \frac{\hbar}{2}\begin{Vmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{Vmatrix}\binom{u}{v} = \frac{\hbar}{2}\binom{v}{u}, \quad S_y\binom{u}{v} = i\,\frac{\hbar}{2}\binom{-v}{u}, \quad S_z\binom{u}{v} = \frac{\hbar}{2}\binom{u}{-v},$$

so läßt sich (108) folgendermaßen schreiben:

$$\binom{\delta u}{\delta v} = \frac{i}{2}\cdot\frac{2}{\hbar}\,(\omega_x S_x + \omega_y S_y + \omega_z S_z)\binom{u}{v} = \frac{i}{\hbar}\,(\vec{\omega}\vec{S})\binom{u}{v}. \tag{109}$$

Diese Formel besagt: *Die mit $i\omega/\hbar$ multiplizierte Komponente des Spinmomentes in einer gegebenen Richtung, aufgefaßt als Operator, ist gleich dem Operator, welcher einer infinitesimalen Drehung (um einen Winkel ω) des räumlichen Koordinatensystems um eine Achse in jener Richtung entspricht.*

Umgekehrt hätte man den Operator des Impulsmomentes um eine Achse *definieren* können als den Operator der infinitesimalen Drehung um diese Achse, multipliziert mit $\hbar/i\omega$. Aus (108) hätte man sodann sofort die Ausdrücke (39) seiner Komponenten in der Form von PAULI-Matrizen gefunden, und der vektorielle Charakter von S_x, S_y, S_z bei Transformationen, der auf S. 266 durch explizite Rechnung nachgewiesen wurde, wäre von vornherein selbstverständlich gewesen.

Den Vertauschungsrelationen (52) zwischen den Komponenten des Spinmomentes entspricht die Eigenschaft der Nichtvertauschbarkeit aufeinanderfolgender Drehungen. (Man denke etwa an den EULER-HAMILTONschen Satz aus der Kinematik starrer Körper.)

Speziell liest man z. B. aus einer Figur leicht ab: Entspricht einmal der Übergang $x\ y\ z \to x'\ y'\ z'$ einer Drehung ω um die y-Achse, sodann $x'y'z' \to x''\ y''\ z''$ einer Dre-

hung ω um die x'-Achse, und ein anderes Mal $x\,y\,z \to \bar{x}'\,\bar{y}'\,\bar{z}'$ einer Drehung ω um die x-Achse und $\bar{x}'\,\bar{y}'\,\bar{z}' \to \bar{x}''\,\bar{y}''\,\bar{z}''$ einer Drehung ω um die $\bar{y}'$-Achse, dann entspricht der Übergang $x''y''z'' \to \bar{x}''\,\bar{y}''\,\bar{z}''$ einer Drehung ω^2 (mit Vernachlässigung höherer Potenzen von ω) um die z''-Achse. In Formeln:

$$(1 + \omega^2 D_z)(1 + \omega D_x + \omega^2 E_x \ldots)(1 + \omega D_y + \omega^2 E_y \ldots)$$
$$= (1 + \omega D_y + \omega^2 E_y \ldots)(1 + \omega D_x + \omega^2 E_x \ldots),$$

wo D_x, E_x, D_y, E_y Operatoren sind derart, daß die Reihenentwicklung $1 + \omega D_x + \omega^2 E_x \ldots$ ein-eindeutig einer Drehung ω um die x-Achse zugeordnet ist; analog für y. Unabhängig davon, auf was für Funktionen diese Operatoren wirken, folgt durch Gleichsetzung der Koeffizienten von ω^2 links und rechts:

$$D_z + D_x D_y = D_y D_x \quad \text{oder} \quad D_x D_y - D_y D_x = -D_z.$$

Wenn man $S_x = -i\hbar D_x$ usw. schreibt, folgt:

$$S_x S_y - S_y S_x = i\hbar S_z.$$

Wir verallgemeinern: *Der Operator J des Impulsmomentes in einer gegebenen Richtung ist für jedes Atomsystem gleich dem Produkt von $-i\hbar$ mit dem* (durch ω dividierten) *Operator einer infinitesimalen Raumdrehung* (um den Winkel ω) *um jene Richtung.* Bezeichnen wir diesen durch ω dividierten Operator mit D, so gilt also allgemein:

$$\begin{gathered} J_x = -i\hbar D_x, \qquad J_y = -i\hbar D_y, \qquad J_z = -i\hbar D_z, \\ J_x J_y - J_y J_x = i\hbar J_z, \text{ cycl.} \end{gathered} \tag{110}$$

Wir bestätigen diese Auffassung an der Quantenmechanik eines Systems von Massenpunkten. Die physikalische Situation wird hier etwa beschrieben durch eine Funktion ψ aller Raumkoordinaten $x_i y_i z_i$ und der Zeit. Einer infinitesimalen Drehung um die x-Achse [vgl. (107)]:

$$\begin{aligned} x &= x' \\ y &= y' - z'\omega \\ z &= z' + y'\omega \end{aligned}$$

entspricht die Transformation[1]):

$$\begin{aligned} \psi'(x_i' y_i' z_i' t) &= \psi(x_i y_i z_i t) \\ &= \psi(x_i' y_i' z_i' t) + \sum_i \left(\frac{\partial \psi}{\partial x_i'}(x_i - x_i') + \frac{\partial \psi}{\partial y_i'}(y_i - y_i') + \frac{\partial \psi}{\partial z_i'}(z_i - z_i')\right) \\ &= \psi(x_i' y_i' z_i' t) + \omega \sum_i \left(-z_i' \frac{\partial \psi}{\partial y_i'} + y_i' \frac{\partial \psi}{\partial z_i'}\right). \end{aligned}$$

Also: $$D_x = \sum_i \left(-z_i \frac{\partial}{\partial y_i} + y_i \frac{\partial}{\partial z_i}\right) = \frac{i}{\hbar} \sum_i (y_i p_{z_i} - z_i p_{y_i}) = \frac{i}{\hbar} \sum_i M_{x_i}. \tag{111}$$

---

[1]) Um die vielen Striche bei den neuen Koordinaten zu vermeiden, schreibt man ein Resultat wie dieses oft auch so:

$$\psi(x_i y_i z_i t) \to \psi(x_i y_i z_i t) + \omega \sum_i \left(-z_i \frac{\partial \psi}{\partial y_i} + y_i \frac{\partial \psi}{\partial z_i}\right)$$

und liest: ψ geht, nach Raumdrehung, über in $\psi + \delta\psi$.

Diese Formel ist in der Tat in Übereinstimmung mit (110), denn $M_{x_i} = y_i p_{z_i} - z_i p_{y_i}$ ist eben das Impulsmoment des i-ten Teilchens um die x-Achse.

Der Operator der infinitesimalen Drehung bei einem System, das aus mehreren Spinelektronen besteht, setzt sich naturgemäß zusammen aus einem Beitrag, der sich auf die Änderung der räumlichen Koordinaten, und einem Beitrag, der sich auf die Transformation der Spinkoordinaten bezieht, und man findet ohne Schwierigkeit in Analogie zu (111) und (109):

$$\psi_{s_i}(\vec{r}_i, t) \to \psi_{s_i}(\vec{r}_i, t) + \frac{i\omega}{\hbar}\left\{\sum_i M_{x_i} + \sum_i S_{x_i}\right\}_{\mathrm{op}} \psi_{s_i}(\vec{r}_i, t),$$

d. h.

$$J_x = \sum_i M_{x_i} + \sum_i S_{x_i}, \tag{112}$$

so wie wir es auf S. 248 schon in dem Spezialfall eines Elektrons angenommen hatten. Auch wenn Kerne vorhanden sind, deren eventuelle Spinquantenzahlen $\pm \frac{1}{2}$ sind, bleibt diese Formel richtig (vgl. S. 257ff.).

Ist der Energieoperator eines solchen Systems, als Funktion aller Koordinaten, Impulse und Spinmomente, genau derselbe für alle orthogonalen Koordinatensysteme (frei drehbares System), so bedeutet das, der Energieoperator ist mit den Operatoren aller infinitesimalen Drehungen vertauschbar und das Impulsmoment stellt ein Bewegungsintegral dar.

Beweis: Wir bezeichnen alle Variablen, von denen die Wellenfunktion abhängt, einschließlich der Spinvariablen, kurz mit q, wenn das xyz-System zugrunde gelegt wird, und mit q', wenn es sich um das gedrehte $x'y'z'$-System handelt.

Wenn

$$g(q) = H_{\mathrm{op}}(q) f(q) \tag{1}$$

gilt, und $f(q)$ und $g(q)$ in $f'(q')$ und $g'(q')$ übergehen bei dem Übergang $q \to q'$, so gilt:

$$g'(q') = H'_{\mathrm{op}}(q') f'(q') \tag{2}$$

als Definition des tranformierten Energieoperators (vgl. § 41).

Speziell bei einer infinitesimalen Drehung gilt:

$$g'(q') = (1 + \omega D_x)\, g(q'),$$
$$f'(q') = (1 + \omega D_x) f(q'),$$

wobei ωD_x den Operator der infinitesimalen Drehung bezeichnet. Also folgt aus (1) und (2):

$$H'_{\mathrm{op}}(q')\,(1 + \omega D_x) f(q') = (1 + \omega D_x)\, H_{\mathrm{op}}(q') f(q');$$
$$H'_{\mathrm{op}}(q') = (1 + \omega D_x)\, H_{\mathrm{op}}(q')\,(1 - \omega D_x)$$
$$= H_{\mathrm{op}}(q') + \omega\,[D_x H_{\mathrm{op}}(q') - H_{\mathrm{op}}(q') D_x].$$

Invarianz in bezug auf Raumdrehungen bedeutet:

$$H'_{\mathrm{op}}(q') = H_{\mathrm{op}}(q')$$

In diesem Falle gilt also:

$$D_x H_{\mathrm{op}} - H_{\mathrm{op}} D_x = 0.$$

Nebenbei sei bemerkt, daß der Operator des Impulses eines Systems sich gleicherweise nur um einen Faktor von dem Operator unterscheidet, der einer

infinitesimalen *Verschiebung* des räumlichen Koordinatensystems entspricht, und daß der Impulssatz gültig ist, wenn der Energieoperator gegenüber einer solchen Verschiebung invariant ist. Bei der Diskussion des Impulssatzes in § 31 hatten wir eben diese Auffassung zugrunde gelegt.

§ 62. Die Eichtransformation.

Es ist wichtig zu bemerken, daß unsere allgemeine Definition von Impuls und Impulsmoment noch abhängt von der besonderen Weise, in der das skalare Potential Φ und das Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ des äußeren elektromagnetischen Feldes definiert sind, oder — wie man mit WEYL sagt — von der *Eichung* dieser Potentiale. Aus der klassischen Elektronentheorie ist bekannt, daß bei einer Änderung dieser Potentiale gemäß:

$$\Phi' = \Phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \zeta}{\partial t}, \qquad \vec{\mathfrak{A}}' = \vec{\mathfrak{A}} + \operatorname{grad} \zeta, \tag{113}$$

wo ζ willkürlich ist, oft aber, wegen (2.100), eingeschränkt wird durch:

$$\Delta\zeta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} = 0, \tag{114}$$

das aus Φ', $\vec{\mathfrak{A}}'$ gemäß (2. 99) abgeleitete elektromagnetische Feld dasselbe bleibt, also auch die Bewegungsgleichungen und physikalischen Erscheinungen unverändert bleiben.

Man bezeichnet diese Eigenschaft gewöhnlich als die „*Eichinvarianz*", und (113) heißt die *Eichtransformation*. Durch eine solche Transformation ändert sich aber die Bedeutung von Energie und Impuls; und zwar gilt für ein Teilchen mit der Ladung $-e$:

$$E' = E + \frac{e}{c}\frac{\partial \zeta}{\partial t} \qquad \vec{p}' = \vec{p} - \frac{e}{c}\operatorname{grad} \zeta$$

oder, unter Einführung, der kinetischen Energie E_{kin} und des kinetischen Impulses $\vec{\pi}$:

$$E_{\text{kin}} = E + e\Phi = E' + e\Phi', \qquad \vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}} = \vec{p}' + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}'.$$

Man erkennt in der Tat leicht, daß mit dieser Festsetzung die kanonischen Bewegungsgleichungen für das Teilchen (vgl. S. 86) dasselbe Gesetz für die Krümmung der Weltlinie ergeben; die kinetische Energie E_{kin} und der kinetische Impuls $\vec{\pi}$, die in der bekannten Weise mit Masse und Geschwindigkeit zusammenhängen, sind dieselben geblieben. Das Impulsmoment $[\vec{r}\vec{p}]$ ist aber ebensowenig eichinvariant wie der Impuls selbst: Nur das kinetische Impulsmoment $[\vec{r}\vec{\pi}]$ hat eine invariante Bedeutung. Nur für dieses gilt der bekannte Satz, daß die zeitliche Änderung des Impulsmomentes gleich dem Moment der äußeren Kräfte ist.

Für ein Mehrteilchensystem (Ladung des i-ten Teilchens $-e_i$) in nichtrelativistischer Näherung verlangt die Eichinvarianz, daß die HAMILTON-Funktion die Potentiale und Impulse in der Form:

$$H = -\sum_i e_i \Phi_i + f\left(\vec{p}_i + \frac{e_i}{c}\vec{\mathfrak{A}}_i;\ \vec{r}_i\right)$$

enthält, wo f eine Funktion der Argumente $p_{x_i} + \frac{e_i}{c}\mathfrak{A}_{x_i}$ usw. ist, die eventuell auch noch die Koordinaten $x_i \ldots$ enthalten darf in einer Weise, die von der Eichung unabhängig ist. Zwar genügte der allgemeine Ausdruck (3. 76) dieser Forderung nicht genau, und wir hätten in den von p abhängigen Korrektionsgliedern mit c^2 im Nenner jedes $\vec{p}_i$ durch $\vec{p}_i + \frac{e_i}{c}\vec{\mathfrak{A}}_i$ ersetzen sollen; für viele Anwendungen fällt dieser Unterschied aber kaum ins Gewicht. Dieselbe Bemerkung gilt offenbar für einen Energieausdruck wie (23) und (33): Der Eichinvarianz wegen hätte man in (23) z. B. besser den Term $p^4/8m^3c^2$ in der Form $\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}\right)^4/8m^3c^2$ geschrieben.

In der nichtrelativistischen Quantenmechanik dieser Systeme ist also auch die SCHRÖDINGER-Gleichung nicht eindeutig bestimmt, wenn man eine Änderung in der Wahl von Φ und $\vec{\mathfrak{A}}$ gemäß (113) als zulässig anerkennt. Betrachtet man aber nebeneinander die SCHRÖDINGER-Gleichungen:

$$H_{\mathrm{op}}\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (115\mathrm{a}), \qquad H'_{\mathrm{op}}\psi' = i\hbar\frac{\partial\psi'}{\partial t} \quad (115\mathrm{b}),$$

wo H_{op} in der üblichen Weise aus (113) gebildet ist, während H'_{op} nur durch Ersetzung von Φ durch Φ' und von $\vec{\mathfrak{A}}$ durch $\vec{\mathfrak{A}}'$ hervorgeht (wogegen die Impulskomponenten nach wie vor als $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_1}$ usw. aufgefaßt werden), so entspricht jeder Lösung ψ von (115a) offenbar eine Lösung

$$\psi' = \psi e^{\frac{-i\sum e_i\zeta_i}{\hbar c}} \tag{116}$$

von (115b)[1]).

Diese Transformationsformel gilt also bei der Umeichung der Potentiale; auch wenn man in der PAULIschen Weise die Spins einbezieht, bleibt sie zu Recht bestehen.

Man könnte nun wünschen, daß eine physikalische Fragestellung immer in der gleichen Weise beantwortet wird, gleichgültig, ob man ψ oder ψ' zugrunde

[1]) Im Prinzip erkennt man das aus den Identitäten:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{e_1}{c}\mathfrak{A}'_{x_1}\right)\psi' = e^{\frac{-i\sum e_i\zeta_i}{\hbar c}}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x_1} + \frac{e_1}{c}\mathfrak{A}_{x_1}\right)\psi$$

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i e_i\Phi'_i\right)\psi' = e^{\frac{-i\sum e_i\zeta_i}{\hbar c}}\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \sum_i e_i\Phi_i\right)\psi.$$

legt. Dieser Wunsch wird offenbar nur erfüllt, wenn die Frage sich auf das Verhalten von mechanischen Größen bezieht, die eichinvariant definiert sind. Die Frage nach dem Impulsmoment eines Systems, mit der wir uns auf S. 269 beschäftigten, ja sogar die so überaus wichtige Frage nach der Energie, hätte also keine eichinvariante Bedeutung. Daß es sich in solchen Fällen trotzdem um physikalisch sinnvolle Probleme handeln kann, hängt offenbar damit zusammen, daß man hier im Grunde Fragen zu beantworten versucht, die sich auf das (klassisch zu interpretierende) eventuelle Verhalten gewisser Meßapparate beziehen[1]). Dabei wird es vorkommen, daß eben nur eine besondere Wahl von Φ und $\mathfrak{A}$ sich der in der Experimentalphysik gebräuchlichen Beschreibung der Versuchsresultate („Energieentwicklung", „Impulsübertragung") in natürlicher Weise anschließt. Befindet sich z. B. ein Atom in einem konstanten äußeren Felde, so ist die Einführung von zeitunabhängigen Φ und $\vec{\mathfrak{A}}$ angezeigt.

Die freie Drehbarkeit eines Systems wird nur durch die Wahl $\Phi = \Phi(r)\,\vec{\mathfrak{A}} = 0$ unmittelbar zum Ausdruck gebracht; in diesem Falle fällt übrigens das Impulsmoment, dessen Konstanz man sodann in der oben angegebenen Weise nachweisen kann, mit dem eichinvarianten kinetischen Impulsmoment zusammen.

B. Relativistische Spintheorie.

§ 63. Relativistische Spinor-Rechnung.

Bisher haben wir die Spinoren kennen gelernt als Gebilde, deren Bestimmungsstücke an die Lage eines räumlichen orthogonalen Koordinatensystems geknüpft waren, deren Bedeutung aber invariant gegenüber Änderungen dieser Lage war. Wir zeigen jetzt, wie man sie in einfacher Weise zu relativistisch invarianten Gebilden erweitern kann. Ein relativistischer Ansatz zu einer quantenmechanischen Beschreibung des Spinelektrons wird dadurch ermöglicht.

Wir knüpfen an die Definition von zwei Spinorkomponenten u und v an, die einem Nullvektor $\vec{V}^{(0)}(a, b, c)$ zugeordnet sind [vgl. (81)]. Wurde letzterer gemäß (82) auf ein neues Achsenkreuz bezogen, so erkannten wir, daß der Zusammenhang zwischen u, v und den neuen Spinorkomponenten u', v' einer linearen Transformation (89) mit der Transformationsdeterminante 1 entsprach („unimodulare Transformation"). Beim Beweise auf S. 260 wurde aber nirgends davon Gebrauch gemacht, daß die Transformationskoeffizienten in (82) reell waren; nur die Invarianz von $a^2 + b^2 + c^2$ war wesentlich. Es entspricht daher auch einer nichtreellen orthogonalen Transformation von a, b, c eine lineare Transformation von u und v.

Nun kann man sehr einfach *jeder nichtreellen orthogonalen Transformation von a, b, c eine Lorentz-Transformation zuordnen*, d. h. eine Transformation,

[1]) Vgl. z. B. S. 204.

bei der die Koordinaten x, y, z, t der Raum-Zeit-Welt linear, homogen und (der Natur der Sache nach) mit reellen Koeffizienten in die Koordinaten $x' y', z', t'$ des gleichförmig bewegten Beobachters übergeführt werden. Eine allgemeine LORENTZ-Transformation ist gekennzeichnet durch die Invarianz:

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2t'^2. \tag{117}$$

Sie läßt sich immer auffassen als die Zusammensetzung einer *speziellen Lorentz-Transformation*, d. h. einer Transformation, bei der die Raumkoordinaten senkrecht zur Richtung der relativen Bewegung der beiden Beobachter ihre Werte nicht ändern, und einer *reinen Raumdrehung*, d. h. einer reellen orthogonalen Transformation der Raumkoordinaten. Beschränken wir uns vorläufig auf LORENTZ-Transformationen, die kontinuierlich aus der identischen Transformation hervorgehen (also ohne „Spiegelung" im Raum und ohne Zeitumkehr), so können diese durch die Angabe von 6 reellen Zahlen vollkommen festgelegt werden (etwa 3 Geschwindigkeitskomponenten und 3 EULERsche Winkel).

Die nicht-reellen orthogonalen Transformationen von drei Zahlen a, b, c, d. h. die linearen homogenen Transformationen, welche folgender Invarianz genügen:

$$a^2 + b^2 + c^2 = a'^2 + b'^2 + c'^2, \tag{118}$$

werden, wenn wir vorläufig auch hier nur diejenigen in Betracht ziehen, die kontinuierlich aus der Identität hervorgehen, ebenfalls durch 6 reelle Zahlen festgelegt (z. B. drei komplexe EULERsche Winkel). Die Zuordnung zwischen (117) und (118) geschieht nun durch die Festsetzung: Die Komponenten des Realteils und des Imaginärteils des „Vektors" $\vec{V}$ mit den Komponenten a, b, c sollen sich wie die Komponenten eines relativistischen Sechservektors transformieren.

Wählen wir als bestbekanntes Beispiel eines solchen Sechservektors die zwei Vektoren $\vec{\mathfrak{E}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ des elektromagnetischen Feldes, so sei die Zuordnung speziell so gemeint: $\vec{V}(a, b, c)$ transformiert sich wie $\vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}}$ oder wie

$$\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}. \tag{119}$$

Die Tatsache, daß die Komponenten des komplexen Vektors $\vec{\mathfrak{F}} = \vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$ sich bei einer LORENTZ-Transformation orthogonal transformieren, [$\mathfrak{F}^2 = \mathfrak{E}^2 - \mathfrak{H}^2 - 2i(\vec{\mathfrak{E}}\,\vec{\mathfrak{H}})$ ist invariant], folgt aus der relativistischen Invarianz von $\mathfrak{H}^2 - \mathfrak{E}^2$ und $(\vec{\mathfrak{E}}\,\vec{\mathfrak{H}})$ und wurde schon auf S. 230 explizite nachgewiesen, anläßlich unseres relativistisch invarianten Ansatzes für die Bewegungsgleichungen des Elektrons.

Unsere Definition eines Spinors u, v [mit Hilfe der Gl. (87) auf S. 260] knüpfte an einen Nullvektor $\vec{V}^{(0)}$ an, für dessen Komponenten

$$a^2 + b^2 + c^2 = 0$$

gilt. Genau dieselbe Definition behalten wir jetzt bei. Als Bild von $\vec{V}^{(0)}$ dürfen wir aber nicht mehr ein raumfestes XYZ-Achsenkreuz heranziehen. Vielmehr müssen wir $\vec{V}^{(0)} = \vec{V}_1^{(0)} + i\vec{V}_2^{(0)}$ als einen *Null-Sechservektor* erklären, d. h. als einen Sechservektor, dessen zwei konstituierende Raumvektoren $\vec{V}_1^{(0)}$ und $\vec{V}_2^{(0)}$ für jeden Beobachter gleich groß und senkrecht zueinander sind, und die sich transformieren wie die elektrische und magnetische Feldstärke in einer ebenen Lichtwelle. Wir könnten deshalb auch von einem *Licht-Sechservektor* sprechen. Ein Spinor u, v wird nun eben, allgemeiner als früher, durch einen Null- oder Licht-Sechservektor veranschaulicht.

Einer gegebenen LORENTZ-Transformation entspricht eine bestimmte Transformation der Komponenten eines willkürlich angesetzten Null-Sechservektors $\vec{V}^{(0)}(a, b, c)$, und dieser entspricht wieder, nach (89) und (91), eine unimodulare Transformation des zugehörigen Spinors:

$$\begin{aligned} u' &= \alpha u + \beta v \\ v' &= \gamma u + \delta v \end{aligned} \qquad \alpha\delta - \beta\gamma = 1, \tag{120}$$

in der, bis auf einen gemeinsamen Faktor ± 1, die Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ eindeutig bestimmt sind. Vier komplexe Zahlen α, β, γ, δ, die nur der Bedingung (120) genügen, sind, wie es sein muß, durch die Angabe von 6 reellen Zahlen festgelegt.

Den reinen Raumdrehungen entspricht $\delta = \alpha^*$, $\gamma = -\beta^*$ [vgl. (94)]. Der speziellen Transformation:

$$\begin{aligned} u' &= \tau^{-1} u \\ v' &= \tau v \end{aligned} \qquad (\tau \text{ reell}) \tag{121}$$

entspricht [vgl. (87)]:

$$\begin{aligned} a' &= \frac{\tau^2 + \tau^{-2}}{2} a + i \frac{\tau^2 - \tau^{-2}}{2} b \\ b' &= -i \frac{\tau^2 - \tau^{-2}}{2} a + \frac{\tau^2 + \tau^{-2}}{2} b \\ c' &= c. \end{aligned}$$

Vergleich mit (9) zeigt, daß wir es hier mit einer speziellen LORENTZ-Transformation zu tun haben, die einer Geschwindigkeit v des x', y', z'-Systems entlang der z-Achse entspricht, und wobei τ und v durch

$$\frac{\tau^2 + \tau^{-2}}{2} = \beta, \qquad \frac{\tau^2 - \tau^{-2}}{2} = \beta \frac{v}{c}, \qquad \left(\beta = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}\right)$$

d. h. durch

$$\tau = \pm \sqrt[4]{\frac{1 + v/c}{1 - v/c}} \tag{122}$$

verknüpft sind.

Eine beliebige LORENTZ-Transformation kann in Matrixschreibweise immer durch:

$$\begin{pmatrix} u' \\ v' \end{pmatrix} = \begin{Vmatrix} \bar{p} & \bar{q} \\ -\bar{q}^* & \bar{p}^* \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} \tau^{-1} & 0 \\ 0 & \tau \end{Vmatrix} \cdot \begin{Vmatrix} p & q \\ -q^* & p^* \end{Vmatrix} \cdot \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}; \quad |p|^2 + |q|^2 = |p'|^2 + |q'|^2 = 1$$

dargestellt werden. Eine spezielle erhält man, wenn

$$\bar{p} = p^*, \qquad \bar{q} = -q$$

gilt, denn in diesem Falle sind die p, q-Drehung und die $\bar{p}, \bar{q}$-Drehung einander entgegengesetzt [vgl. (95)]. In diesem Falle werden die Koeffizienten α und δ in (120) reell, während β und γ zueinander komplex konjugiert sind.

Bei gegebener LORENTZ-Transformation werden sich nicht nur die Komponenten von $\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$, sondern auch die von $\vec{\mathfrak{E}} - i\vec{\mathfrak{H}}$ orthogonal transformieren. Das heißt aber, daß man jeder LORENTZ-Transformation zwei komplexe orthogonale Transformationen zuordnen muß. Bezieht sich das Transformationsschema der ersten auf die drei Zahlen a, b, c, die nach (82) in a', b', c' übergehen, so sind die Koeffizienten des zweiten Transformationsschemas jeweils komplex konjugiert zu dem des ersten und entsprechen der Überführung:

$$a^*, b^*, c^* \to a'^*, b'^*, c'^*.$$

Die beiden Komponenten des zu u, v *komplex konjugierten Spinors* u^*, v^* transformieren sich analog komplex konjugiert zu dem Schema (120):

$$\begin{aligned} u'^* &= \alpha^* u^* + \beta^* v^*, \\ v'^* &= \gamma^* u^* + \delta^* v^*, \end{aligned} \qquad \alpha^*\delta^* - \beta^*\gamma^* = 1. \tag{123}$$

Während im Falle reiner Raumdrehungen u^* und v^* sich auch kontragredient zu u und v transformierten (Invarianz von $u^*u + v^*v$), besteht jetzt keine analytische Relation mehr zwischen den Koeffizientenschemata von (120) und (123).

Da die Wahl des Vorzeichens von i in (119) ganz willkürlich war, kann man zusammenfassend sagen: *Jeder Lorentztransformation können jeweils zwei zueinander komplex-konjugierte, unimodulare Transformationen von zwei Variablen zugeordnet werden,* und *jeder Null-Sechservektor kann durch zwei einander zugeordnete Spinoren dargestellt werden:* Die Bestimmungsstücke des einen sind für jedes zugrunde gelegte x, y, z, t-System komplex konjugiert zu denen des anderen.

Das Transformationsschema des Spinors steht auch in einem einfachen Zusammenhang mit der Transformation von x, y, z, t selbst, und zwar transformieren sich letztere Größen wie $u^*v + v^*u$, $-i(u^*v - v^*u)$, $u^*u - v^*v$, $\frac{u^*u + v^*v}{c}$. Schematisch können wir das so angeben:

$$\begin{aligned} x &\leftrightarrow u^*v + v^*u \\ y &\leftrightarrow -i(u^*v - v^*u) \\ z &\leftrightarrow u^*u - v^*v \\ ct &\leftrightarrow u^*u + v^*v \end{aligned} \tag{124}$$

oder

$$\begin{aligned} x + iy &\leftrightarrow u^*v \\ x - iy &\leftrightarrow v^*u \\ z + ct &\leftrightarrow u^*u \\ -z + ct &\leftrightarrow v^*v \end{aligned} \tag{125}$$

Zum Beweise bemerken wir erstens, daß die 4 Größen u^*u, u^*v, v^*u, v^*v sich nach (120) und (123) linear untereinander transformieren:

$$(u^*u)' = u'^*u' = (\alpha^*u^* + \beta^*v^*)(\alpha u + \beta v) = \alpha^*\alpha(u^*u) + \alpha^*\beta(u^*v) + \beta^*\alpha(v^*u) + \beta^*\beta(v^*v) \text{ usw.}$$

Wenn vier willkürliche Größen X_1, X_2, X_3, X_4 sich nach demselben Schema transformieren:

$$X_1' = \alpha^*\alpha X_1 + \alpha^*\beta X_2 + \beta^*\alpha X_3 + \beta^*\beta X_4, \text{ usw.}$$

werden sie folgende Eigenschaft besitzen:

$$X_1'X_4' - X_2'X_3' = X_1X_4 - X_2X_3. \tag{126}$$

Diese Eigenschaft besteht ja automatisch zu Recht, im Falle, wo eben die $X_1, \ldots X_4$ Produkte u^*u, $u^*v, \ldots$ sind, weil dann die beiden Seiten von (126) identisch gleich Null sind. Sie muß aber eine Eigenschaft der Transformationskoeffizienten sein, weil $X_1X_4 - X_2X_3$ das einzige in X_1, X_2 .. quadratische Polynom ist, das in diesem Falle identisch verschwindet. Zwar hätte man allgemeiner statt (126)

$$X_1'X_4' - X_2'X_3' = D(X_1X_4 - X_2X_3)$$

erwarten können. Man rechnet aber einfach nach, daß D gleich $(\alpha^*\delta^* - \beta^*\gamma^*)(\alpha\delta - \beta\gamma)$, also gleich 1 ist.

Setzt man speziell

$$X_1 = z + ct, \quad X_2 = x + iy, \quad X_3 = x - iy, \quad X_4 = -z + ct, \tag{127}$$

so transformieren sich x, y, z, t also linear homogen, und zwar so, daß

$$(z + ct)(-z + ct) - (x + iy)(x - iy) = c^2t^2 - x^2 - y^2 - z^2$$

nvariant bleibt. Das ist aber eben die Eigenschaft der LORENTZ-Transformation.

Den Zuordnungen (127), (125), (124) zwischen $X_1, \ldots X_4$ und $xyzt$ entspricht noch eine bestimmte Wahl unter mehreren Möglichkeiten (in bezug auf die Vorzeichen). Sie ist aber die einzige, die mit unseren bisherigen Festsetzungen übereinstimmt. Erstens bilden die ersten drei rechten Glieder in (124) nach Gl. (88) eben die x-, y- und z-Komponenten eines räumlichen Vektors. Zweitens entspricht der speziellen Transformation (121) folgende Transformation von $X_1 \ldots X_4$ bzw. $xyzt$:

$$\begin{aligned} X_1' &= \tau^{-2}X_1 & \qquad z' + ct' &= \tau^{-2}(z + ct) \\ X_2' &= X_2 & x' + iy' &= x + iy \\ X_3' &= X_3 & x' - iy' &= x - iy \\ X_4' &= \tau^2 X_4 & -z' + ct' &= \tau^2(-z + ct). \end{aligned}$$

Die letzten zwei Gleichungen sind aber, wenn (122) eingeführt wird, identisch mit

$$z' = \beta(z - vt), \qquad t' = \beta\left(t - \frac{v}{c^2}z\right),$$

d. h. mit der LORENTZ-Transformation, die eben (121) entsprechen sollte.

Aus (124) erkennt man sofort, daß die unitären Transformationen von u und v speziell die Zeit t invariant lassen, also nur reinen Raumdrehungen entsprechen können.

Ordnen wir einem Spinor den Vierervektor W^0 zu, dessen Komponenten gleich

$$\begin{aligned} W_x^0 &= u^*v + v^*u \\ W_y^0 &= -i(u^*v - v^*u) \\ W_z^0 &= u^*u - v^*v \\ cW_t^0 &= u^*u + v^*v \end{aligned} \tag{128}$$

sind, so gilt offenbar

$$W_x^{02} + W_y^{02} + W_z^{02} - c^2 W_t^{02} = 0,$$

d. h. es ist W^0 ein *Null-Vierervektor* oder ein *Licht*(vierer)*vektor* mit positiver Zeitkomponente. Der räumliche Teil dieses Vierervektors hat jeweils die Richtung der Z-Achse des Achsenkreuzes, dessen X- und Y-Achse in die Richtungen der zwei Raumvektoren des zugeordneten Null-Sechservektors fallen. Im Falle, wo letzterer eben dem elektromagnetischen Felde einer ebenen Lichtwelle entspricht [$|\vec{\mathfrak{E}}| = |\vec{\mathfrak{H}}|$, $(\vec{\mathfrak{E}}\vec{\mathfrak{H}}) = 0$], stellt W^0 den dieser Welle zugeordneten Lichtvektor dar [die Komponenten von $\vec{\mathfrak{E}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ hängen von $xyzt$ ab in der Form einer Funktion von $(xW_x^0 + yW_y^0 + zW_z^0 - c^2 tW_t^0)$].

Bei Multiplikation der Spinorkomponenten u und v mit einem Phasenfaktor $e^{i\omega}$ ändert sich der zugeordnete Nullsechservektor (Drehung des Achsenkreuzes um die z-Achse um einen Winkel -2ω), der zugeordnete Nullvierervektor ändert sich aber nicht.

Ein Vierervektor W, der nicht Nullvektor ist, kann immer mit Hilfe zweier Spinoren (oder besser zweier konjugierter Spinorpaare) dargestellt werden:

$$\begin{aligned} W_x + iW_y &= u_1^* v_1 \pm u_2^* v_2 \\ W_x - iW_y &= v_1^* u_1 \pm v_2^* u_2 \\ W_z + cW_t &= u_1^* u_1 \pm u_2^* u_2 \\ -W_z + cW_t &= v_1^* v_1 \pm v_2^* v_2 \end{aligned} \qquad \begin{aligned} W_x^2 + W_y^2 + W_z^2 - c^2 W_t^2 = \\ \mp (u_1^* v_2^* - v_1^* u_2^*)(u_1 v_2 - v_1 u_2) \end{aligned} \tag{129}$$

Der W-Vektor ist zeitartig oder raumartig, je nachdem das obere oder das untere Vorzeichen gewählt wird.

Multiplikation eines Spinors mit einer (komplexen) Zahl und Addition von zwei Spinoren werden genau so definiert wie früher (vgl. S. 262). Die Darstellung eines Spinors als lorentzinvariantes Gebilde erfolgt wieder mit Hilfe zweier Einheitsspinoren ξ und η:

$$\psi = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = u \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + v \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = u\xi + v\eta. \tag{130}$$

Die Einheitsspinoren, die jetzt zur Darstellung des komplex konjugierten Spinors ψ^* herangezogen werden müssen, bezeichnet man am einfachsten mit ξ^* und η^*:

$$\psi^* = u^* \xi^* + v^* \eta^*. \tag{131}$$

Ihrer Definition gemäß transformieren sich die Einheitsspinoren bei einer LORENTZ-Transformation kontragredient zu den Spinorkomponenten selbst:

$$u\xi + v\eta = u'\xi' + v'\eta'; \qquad u^*\xi^* + v^*\eta^* = u'^*\xi'^* + v'^*\eta'^*,$$

d. h. [vgl. (120)]

$$\begin{aligned} \xi' &= \delta\xi - \gamma\eta, & \xi'^* &= \delta^*\xi^* - \gamma^*\eta^*, \\ \eta' &= -\beta\xi + \alpha\eta, & \eta'^* &= -\beta^*\xi^* + \alpha^*\eta^*. \end{aligned}$$

Denselben Transformationsgesetzen unterliegen die Komponenten $u^\dagger$, $v^\dagger$ der früher [vgl. (100)] eingeführten *spinkonjugierten Spinoren:*

$$u^\dagger = \sqrt{-a^* + ib^*} = v^* \qquad v^\dagger = \sqrt{a^* + ib^*} = -u^*. \tag{132}$$

Es ist offenbar $u^\dagger u^* + v^\dagger v^*$ invariant, also transformieren sich $u^\dagger$ und $v^\dagger$ in der Tat wie ξ^* und η^* (und $u^{\dagger *}$ und $v^{\dagger *}$ sich wie ξ und η).

Als invariantes Gebilde kann der spinkonjugierte Spinor folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\psi^\dagger = \begin{pmatrix} u^\dagger \\ v^\dagger \end{pmatrix} = u^\dagger \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + v^\dagger \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = u^\dagger \xi^\dagger + v^\dagger \eta^\dagger. \tag{133}$$

Weil in der relativistischen Spinortheorie das Gebiet der unitären Transformationen verlassen wird, ist die Möglichkeit der Definition eines invarianten inneren Produktes zweier Spinoren weggefallen. Dagegen bleibt die Invarianz des alternierenden Produktes zweier Spinoren bestehen:

$$u_1 v_2 - v_1 u_2 = u_1' v_2' - v_1' u_2'.$$

Zieht man jedoch explizite auch spinkonjugierte Spinoren in Betracht, so kann man invariante innere Produkte von folgender Art bilden:

$$\int \psi_1^* \psi_2^\dagger = u_1^* u_2^\dagger + v_1^* v_2^\dagger \; (= u_1^* v_2^* - v_1^* u_2^*).$$

Die *Transformation der Operatoren* S_x, S_y, S_z [vgl. (39)], die auf einen Spinor wirken können, erhält man durch Betrachtung des lorentzinvarianten Ausdruckes

$$A = (pv - qu)(p\xi + q\eta),$$

wo p, q und u, v beide Spinoren sind. Im Interesse späterer Ausführungen führen wir explizite Ausdrücke für die PAULI-Matrizen ein:

$$\sigma_x = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix} \quad \sigma_y = \begin{Vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{Vmatrix} \quad \sigma_z = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix}, \tag{134}$$

von denen jede die Eigenwerte ± 1 besitzt, und die wir im Vektorsymbol $\vec{\sigma}$ zusammenfassen: $\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}$. Es gelten die Rechenregeln [vgl. (66)]:

$$\begin{aligned} &\sigma_x \xi = \eta, \quad \sigma_y \xi = i\eta, \quad \sigma_z \xi = \xi, \qquad \sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{Vmatrix} = 1, \\ &\sigma_x \eta = \xi, \quad \sigma_y \eta = -i\xi, \quad \sigma_z \eta = -\eta, \qquad \sigma_x \sigma_y = -\sigma_y \sigma_x = i\sigma_z, \text{ cycl.} \end{aligned} \tag{135}$$

Analog zur Rechnung auf S. 266 findet man:

$$A = \left(\frac{p^2 - q^2}{2}\sigma_x + i\,\frac{p^2 + q^2}{2}\sigma_y - pq\sigma_z\right)(u\xi + v\eta),$$

und wir schließen, daß bei einer LORENTZ-Transformation die Komponenten von $\vec{\sigma}$ sich untereinander orthogonal transformieren, und zwar genau so wie die Komponenten des komplexen Vektors $\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$.

Bemerkenswert ist der Umstand, daß die Komponenten von $\vec{\sigma}$ in jedem Raum-Zeit-System hermitesche Matrizen sind, also reelle Eigenwerte besitzen, und daher in gewissem Sinne immer einen Imaginärteil gleich Null besitzen; für die Komponenten von $\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$ gilt so etwas natürlich nicht.

Die ähnlich gebauten Komponenten des Vektoroperators, die auf einen spinkonjugierten Spinor wirken:

$$\sigma_x^\dagger = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix}, \quad \sigma_y^\dagger = \begin{Vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{Vmatrix}, \quad \sigma_z^\dagger = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix}$$

transformieren sich offenbar wie

$$\frac{p^{\dagger 2} - q^{\dagger 2}}{2} = -\frac{p^{*2} - q^{*2}}{2}, \qquad i\frac{p^{\dagger 2} + q^{\dagger 2}}{2} = -(-i)\frac{p^{*2} + q^{*2}}{2}, \qquad -p^\dagger q^\dagger = p^* q^*,$$

d. h. wie die Komponenten des komplexen Vektors $-\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$ (oder $\vec{\mathfrak{E}} - i\vec{\mathfrak{H}}$).

Die Untersuchung der Verknüpfung zwischen Spinoren und LORENTZ-Transformationen geht auf WEYL und v. d. WAERDEN zurück. Letzterer hat auf EHRENFESTS Anregung angegeben, wie man eine allgemeine Spinoranalysis aufbauen kann, analog zur allgemeinen Vektoranalysis. Vor allem handelt es sich dabei um die Betrachtung von Gebilden, deren Komponenten sich wie die Produkte einer willkürlichen Anzahl von Spinorkomponenten der vier vorhandenen Arten (u, v; u^*, v^*; $u^\dagger, v^\dagger$; $u^{*\dagger} v^{*\dagger}$) transformieren[1]).

Wir wollen speziell zeigen, wie *aus einem Vierervektor und einem Spinor ein spinkonjugierter Spinor konstruiert werden kann.* Dazu betrachten wir den Ausdruck:

$$B^\dagger = (pv - qu)(-q^* \xi^\dagger + p^* \eta^\dagger),$$

dessen Invarianz gegenüber Transformation darauf beruht, daß q^* und $-p^*$ einen spinkonjugierten Spinor bilden. Achtet man nur auf die zwei Komponenten des Spinors und nicht auf die Einheitsvektoren, so findet man:

$$\begin{aligned} B^\dagger &= \begin{pmatrix} q^* q u - q^* p v \\ -p^* q u + p^* p v \end{pmatrix} \\ &= \frac{p^* p + q^* q}{2}\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} - \frac{p^* q + q^* p}{2}\begin{pmatrix} v \\ u \end{pmatrix} + i\frac{p^* q - q^* p}{2}\begin{pmatrix} -iv \\ iu \end{pmatrix} - \frac{p^* p - q^* q}{2}\begin{pmatrix} u \\ -v \end{pmatrix} \\ &= \left\{\frac{p^* p + q^* q}{2} - \frac{p^* q + q^* p}{2}\sigma_x + i\frac{p^* q - q^* p}{2}\sigma_y - \frac{p^* p - q^* q}{2}\sigma_z\right\}\begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Die Koeffizienten transformieren sich nach (124) wie die Komponenten eines Vierervektors W, und wir haben also das Resultat, daß nach dem Schema

$$\{cW_t - W_x\sigma_x - W_y\sigma_y - W_z\sigma_z\}\begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_2^\dagger \\ v_2^\dagger \end{pmatrix}$$

oder kürzer:

$$\{cW_t - (\vec{W}\vec{\sigma})\}\,\psi_1 = \psi_2^\dagger \tag{136}$$

[1]) H. WEYL, Gruppentheorie und Quantenmechanik. Leipzig; B. L. v. d. WAERDEN, Gött. Nachr. **1929**, S. 100. Vgl. auch G. UHLENBECK u. O. LAPORTE, Physic. Rev. **37**, 1380. 1931.

aus einem Spinor $\psi_1(u_1, v_1)$ ein spinkonjugierter Spinor $\psi_2^\dagger(u_2^\dagger, v_2^\dagger)$ entsteht, wenn $W(W_t, \vec{W})$ einen willkürlichen Vierervektor bezeichnet.

In ähnlicher Weise findet man, daß aus einem Vierervektor W und einem spinkonjugierten Spinor $\psi_1^\dagger = \begin{pmatrix} u_1^\dagger \\ v_1^\dagger \end{pmatrix}$ ein gewöhnlicher Spinor $\psi_2 = \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \end{pmatrix}$ entsteht nach dem Rechenschema

$$\{cW_t + W_x \sigma_x^\dagger + W_y \sigma_y^\dagger + W_z \sigma_z^\dagger\} \begin{pmatrix} u_1^\dagger \\ v_1^\dagger \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} u_2 \\ v_2 \end{pmatrix}$$

oder

$$\{cW_t + (\vec{W}\vec{\sigma})\}\, \psi_1^\dagger = - \psi_2. \tag{137}$$

Das Vorzeichen ist so gewählt, daß, wenn $\psi_1^\dagger$ spinkonjugiert zu ψ_1 in (136) ist, $\psi_2^\dagger$ in (136) eben spinkonjugiert zu ψ_2 ist. Auch ist in (137) statt $\vec{\sigma}^\dagger$ einfach $\vec{\sigma}$ geschrieben worden, weil dadurch kein Unterschied in den Rechenregeln zustande kommt.

§ 64. Ableitung der Dirac-Gleichungen.

In den Überlegungen des § 57 hatte ein streng relativistischer Ansatz für die klassischen Bewegungsgleichungen eines Spinelektrons eine wichtige Rolle gespielt. In diesem Paragraphen zeigen wir, wie dieser Ansatz zu einer relativistischen quantenmechanischen Behandlung der Spinprobleme führt, in einer Weise, die sich bei der Ableitung der nicht streng relativistischen Behandlung des § 58 eng anschließt. Als Resultat ergibt sich eine natürliche Verallgemeinerung der PAULIschen Spinbehandlung, die eben nichts anderes ist als die mehrfach erwähnte DIRACsche Theorie.

Die nichtrelativistische Behandlung hatte sich aus der Betrachtung einer HAMILTONschen Energiefunktion (23) ergeben; diese unterschied sich von der Energie eines Punktelektrons durch die Hinzufügung eines als sehr klein zu betrachtenden Termes, der das Spinmoment $\vec{S}$ linear erhält. Der betreffende Energieausdruck für das Punktelektron war aus einer relativistisch invarianten HAMILTON-Gleichung

$$\mathscr{H}_0 \equiv \frac{1}{c^2}(E + e\Phi)^2 - \left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}\right)^2 - m^2c^2 = 0 \tag{138}$$

entstanden [vgl. (2. 101)]: diese gilt für ein Teilchen mit Ladung $-e$ und Masse m in einem elektromagnetischen Felde mit Skalarpotential Φ und Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$. Bei einer LORENTZ-Transformation verhalten sich Φ/c und $\vec{\mathfrak{A}}$, und ebenso E/c^2 und $\vec{p}$, wie ein Vierervektor, d. h. sie transformieren sich genau so wie t und $\vec{r}$[1]).

[1]) Für ein freies Teilchen gilt z. B. (vgl. § 1): $E = mc^2 \frac{dt}{d\tau}$, $\vec{p} = m\frac{d\vec{r}}{d\tau}$ ($d\tau$ = Eigenzeit).

Ist $d\tau$ das Element der Eigenzeit, so besitzen die Bewegungsgleichungen die kanonische Form:

$$\begin{aligned} (-2m)\frac{dE}{d\tau} &= \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial t}, & (-2m)\frac{dt}{d\tau} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial E}, \\ (-2m)\frac{dp_x}{d\tau} &= -\frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial x}, & (-2m)\frac{dx}{d\tau} &= \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial p_x}. \end{aligned} \tag{139}$$

Der Spinterm in (23) war dem Ausdruck (21) für die Spinenergie entnommen, und diese beruhte auf der Überlegung, daß die Bewegungsgleichungen (15) kanonisch aus der Energiefunktion (16) abgeleitet werden konnten.

Wir suchen jetzt in analoger Weise den Ausdruck (138) für $\mathcal{H}_0$ durch einen als klein zu betrachtenden Spinterm zu vervollständigen. Letzteren wollen wir aber aus den relativistisch invarianten Bewegungsgleichungen (4)

$$\frac{d\vec{S}}{d\tau} = -\frac{e}{mc}[\vec{S}\,\vec{\mathfrak{G}}], \qquad \vec{\mathfrak{G}} = \vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}} \tag{140}$$

entnehmen, indem wir in formaler Analogie eine Spinenergie

$$H_s = \frac{e}{mc}(\vec{S}\,\vec{\mathfrak{G}}) = \frac{e}{mc}(\vec{S}, \vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}}) \tag{141}$$

ansetzen, aus der (140) sich als kanonische Bewegungsgleichungen ergeben [vgl. (24)].

$$\frac{dS_x}{d\tau} = \frac{\partial H_s}{\partial S_x}\{S_x S_x\} + \frac{\partial H_s}{\partial S_y}\{S_x S_y\} + \frac{\partial H_s}{\partial S_z}\{S_x S_z\}.$$

Analog zu (26) gilt dabei wiederum für die Poisson-Klammern:

$$\{S_x S_y\} = -\{S_y S_x\} = S_z, \text{ cycl.} \tag{142}$$

In Abweichung vom üblichen Gebrauch der kanonischen Bewegungsgleichungen sind die Variablen S_x, S_y, S_z und die Energie H_s komplexe Größen[1]). Sind Elektronengeschwindigkeit und elektrische Feldstärke beide $= 0$, so geht (141) in den reellen Ausdruck (16) über. Ist aber $\vec{\mathfrak{E}} \neq 0$, so enthält H_s noch einen Imaginärteil $-(ie/mc)(\vec{S}\,\vec{\mathfrak{E}})$, gerade als ob das Elektron ein imaginäres elektrisches Moment $(ie/mc)\vec{S}$ besäße.

[1]) Statt als ein System mit einem komplexen Freiheitsgrad kann (140) auch als ein kanonisches System von 2 reellen Freiheitsgraden aufgefaßt werden. Will man dann auch die reelle Energie $H_s = \frac{e}{mc}\frac{(\vec{S}\vec{F}) + (\vec{S}^*\vec{F}^*)}{2}$ zugrunde legen, so besteht aber (142) nicht mehr zu Recht, sondern es gilt $\{S_x S_y\} = 2S_z$, und man gelangt voraussichtlich nicht zu einer Verallgemeinerung der Paulischen Spinbehandlung. Vgl. H. A. Kramers, Zeeman-Festschrift, Haag 1935.

Will man jetzt (139) und (140) in ein System kanonischer Bewegungsgleichungen zusammenfassen, so hat man offenbar zu $\mathscr{H}_0$ den mit $(-2m)$ multiplizierten Ausdruck (141) hinzuzufügen:

$$\begin{aligned}\mathscr{H} &\equiv \mathscr{H}_0 - 2mH_s \\ &\equiv \frac{1}{c^2}(E+e\Phi)^2 - \left(\vec{p}+\frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}\right)^2 - 2\frac{e}{c}(\vec{S}, \vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}}) - m^2c^2 = 0.\end{aligned} \tag{143}$$

In den Bewegungsgleichungen (139) soll jetzt $\mathscr{H}_0$ durch $\mathscr{H}$ ersetzt werden, entsprechend einer Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung ($\vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}}$ kann von x, y, z, t abhängen).

Obgleich man dem Ansatz (143) als klassischer HAMILTONscher Gleichung gewisse Bedenken entgegenbringen kann[1]), führt ihre quantenmechanische Verwendung zu der in weitem Ausmaß brauchbaren DIRACschen Spinbehandlung. Diese Verwendung geht darauf hinaus, daß ein Spinor:

$$\psi = \begin{pmatrix}\psi_{\frac{1}{2}} \\ \psi_{-\frac{1}{2}}\end{pmatrix} = \psi_{\frac{1}{2}}(x, y, z, t)\,\xi + \psi_{-\frac{1}{2}}(x, y, z, t)\,\eta, \tag{144}$$

dessen zwei Komponenten von x, y, z, t abhängen können, wie in der PAULIschen Theorie, zur Charakterisierung der quantenmechanischen Situation herangezogen wird. Dieser Spinor soll der SCHRÖDINGER-Gleichung [vgl. (3. 23)]:

$$\mathscr{H}_{\mathrm{op}}\psi = 0 \tag{145}$$

genügen, wobei jetzt E, $\vec{p}$ und $\vec{S}$ in (143) als Operatoren erklärt werden:

$$E_{\mathrm{op}} = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \vec{p}_{x\,\mathrm{op}} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\ldots, \qquad \vec{S}_{\mathrm{op}} = \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma}, \tag{146}$$

während $\vec{\sigma}$ durch (134) erklärt ist, d. h. S_x, S_y, S_z sind wieder die Matrizen (39):

$$\mathscr{H}_{\mathrm{op}} = \frac{(E_{\mathrm{op}}+e\Phi)^2}{c^2} - \left(\vec{p}_{\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}\right)^2 - \frac{e\hbar}{c}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}}) - m^2c^2. \tag{147}$$

Da $\mathscr{H}_0$ und H_s in (143) beide lorentzinvariant sind (es transformieren sich auch $-\frac{\hbar}{i}\frac{1}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}$, $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$, usw. wie die Komponenten eines Vierervektors), so stellt (145), (146) ein lorentzinvariantes Gleichungssystem dar. Im Limes kleiner Geschwindigkeiten wird man $(E+e\Phi)^2/c^2$ durch $m^2c^2 + 2m(E - mc^2 + e\Phi)$ ersetzen (vgl. S. 86). Unter Vernachlässigung von Termen mit c^2 im Nenner stimmt die so erhaltene Gleichung mit der PAULIschen Gleichung überein, wenn es gestattet ist, den nicht-hermiteschen Teil $\frac{ie\hbar}{c}(\vec{\sigma}\vec{\mathfrak{E}})$ in (147) zu streichen. Der Übergang zur exakten PAULIschen Behandlung wird auf S. 295 diskutiert.

[1]) Das Nicht-reell-sein von $\mathscr{H}$ führt mit sich, daß E, $\vec{p}$, $\vec{r}$ bei reellen Anfangswerten im Laufe der Zeit komplexe Werte annehmen werden. Auch kann $d\tau$ nicht genau die Bedeutung einer Eigenzeit besitzen. Diese Schwierigkeit wird nur unvollkommen behoben durch die Bemerkung, daß $\vec{S}$, dem Gültigkeitsbereich von (140) entsprechend, äußerst klein sein soll.

In welcher Weise kann man nun an Hand einer Lösung von (145) quantitative Aussagen über die physikalischen Eigenschaften des Systems in der betreffenden Situation machen?

Gl. (145) stellt ein System von zwei partiellen Differentialgleichungen dar, die in bezug auf $\frac{\partial}{\partial t}$ von der zweiten Ordnung sind. Das bedeutet: Wenn für ein gegebenes t vier Funktionen, etwa $\psi_{\frac{1}{2}}$, $\psi_{-\frac{1}{2}}$, $\frac{\partial \psi_{\frac{1}{2}}}{\partial t}$, $\frac{\partial \psi_{-\frac{1}{2}}}{\partial t}$ vorgegeben sind, so ist ψ zu allen folgenden Zeiten bekannt. Statt der zwei letzten Differentialquotienten führt man nun vorteilhaft zwei andere Funktionen ein, und zwar die Komponenten eines gewissen spinkonjugierten Spinors (die $\frac{\partial \psi_{\pm\frac{1}{2}}}{\partial t}$ haben vom relativistischen Gesichtspunkte aus gar keine einfachen Transformationseigenschaften). Diese erhält man auf Grund der wesentlichen Bemerkung, daß *der Operator* $\mathscr{H}_{\mathrm{op}} + m^2c^2$ *sich als Produkt zweier in* E, $\vec{p}$ *linearer Faktoren darstellen läßt*:

$$\mathscr{H}_{\mathrm{op}} \equiv \left\{\frac{E_{\mathrm{op}} + e\Phi}{c} + \left(\vec{p}_{\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}, \vec{\sigma}\right)\right\}\left\{\frac{E_{\mathrm{op}} + e\Phi}{c} - \left(\vec{p}_{\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}, \vec{\sigma}\right)\right\} - m^2c^2. \tag{148}$$

Wenn die Komponenten eines Vierervektors $a_t, \vec{a}(a_x, a_y, a_z)$ untereinander vertauschbar sind, so folgt aus den Rechenregeln (135):

$$(\vec{a}\vec{\sigma})^2 = a^2 \quad [c\,a_t + (\vec{a}\vec{\sigma})][c\,a_t - (\vec{a}\vec{\sigma})] = c^2 a_t^2 - a^2.$$

Könnte man die Nichtvertauschbarkeit von E_{op} mit t, $p_{x\,\mathrm{op}}$ mit x usw. vernachlässigen, so würde (148) also eben dem Ausdruck $\mathscr{H}_0$ in (138) entsprechen. Wegen ihrer Nichtvertauschbarkeit kommt aber bei der Ausarbeitung des Produktes in (148) noch ein in σ_x, σ_y, σ_z linearer Zusatzterm hinzu, der eben mit dem Spinterm $-\frac{e\hbar}{c}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{H}} - i\vec{\mathfrak{E}})$ übereinstimmt. Der Faktor von σ_x z. B. kommt von den Termen:

$$\begin{aligned}
&\frac{\sigma_x}{c}\left\{-(E_{\mathrm{op}} + e\Phi)\left(p_{x\,\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_x\right) + \left(p_{x\,\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_x\right)(E_{\mathrm{op}} + e\Phi)\right\} \\
&\quad - \sigma_y\sigma_z\left(p_{y\,\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_y\right)\left(p_{z\,\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_z\right) - \sigma_z\sigma_y\left(p_{z\,\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_z\right)\left(p_{y\,\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_y\right) \\
&= \frac{\sigma_x}{c}\left\{\frac{e\hbar}{ci}\frac{\partial \mathfrak{A}_x}{\partial t} + \frac{e\hbar}{i}\frac{\partial \Phi}{\partial x} - i\left(\frac{e\hbar}{i}\frac{\partial \mathfrak{A}_z}{\partial y} - \frac{e\hbar}{i}\frac{\partial \mathfrak{A}_y}{\partial z}\right)\right\} = \sigma_x\frac{e\hbar}{c}(i\mathfrak{E}_x - \mathfrak{H}_x) = -\frac{e\hbar}{c}\sigma_x(\mathfrak{H}_x - i\mathfrak{E}_x),
\end{aligned}$$

wobei wir von der Bedeutung der Operatoren und von den Formeln (2.99) Gebrauch gemacht haben.

Setzen wir nun (148) in (145) ein, so läßt diese Gleichung, unter Einführung eines Komponentenpaares $\chi^\dagger_{\frac{1}{2}}$ und $\chi^\dagger_{-\frac{1}{2}}$, sich mittels

$$\left\{\frac{E_{\mathrm{op}} + e\Phi}{c} - \left(\vec{p}_{\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}, \vec{\sigma}\right)\right\}\begin{pmatrix}\psi_{\frac{1}{2}} \\ \psi_{-\frac{1}{2}}\end{pmatrix} = mc\begin{pmatrix}\chi^\dagger_{\frac{1}{2}} \\ \chi^\dagger_{-\frac{1}{2}}\end{pmatrix} \tag{149}$$

in der Form:

$$\left\{\frac{E_{\mathrm{op}} + e\Phi}{c} + \left(\vec{p}_{\mathrm{op}} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}, \vec{\sigma}\right)\right\}\begin{pmatrix}\chi^\dagger_{\frac{1}{2}} \\ \chi^\dagger_{-\frac{1}{2}}\end{pmatrix} = mc\begin{pmatrix}\psi_{\frac{1}{2}} \\ \psi_{-\frac{1}{2}}\end{pmatrix} \tag{150}$$

schreiben. Auf Grund der Überlegungen auf S. 279 [vgl. (136)] folgt aus (149) sofort, daß $\chi^{\dagger}_{\frac{1}{2}}$ und $\chi^{\dagger}_{-\frac{1}{2}}$ die Komponenten eines spinkonjugierten Spinors sind, so daß man genau darüber orientiert ist, nach welchen Gesetzen diese zwei Größen untereinander transformiert werden, wenn die Gleichungen (149), (150) in bezug auf ein neues x', y', z', t'-System angeschrieben werden.

Die Formeln (149), (150) bilden ein System von 4 simultanen homogenen Differentialgleichungen erster Ordnung, die ihrer Ableitung gemäß lorentzinvariant sind. Sie bilden eben die *Diracschen Gleichungen des Elektrons in einem äußeren elektromagnetischen Feld.* Führt man die Bedeutung (146) und (134) der Operatoren ein, so nehmen sie explizite folgende Form an:

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi_1-\frac{ie}{\hbar c}(\Phi-\mathfrak{A}_z)\psi_1+\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_2+\frac{ie}{\hbar c}(\mathfrak{A}_x-i\mathfrak{A}_y)\psi_2=-\frac{imc}{\hbar}\psi_3\\
&\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi_2-\frac{ie}{\hbar c}(\Phi+\mathfrak{A}_z)\psi_2+\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_1+\frac{ie}{\hbar c}(\mathfrak{A}_x+i\mathfrak{A}_y)\psi_1=-\frac{imc}{\hbar}\psi_4\\
&\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi_3-\frac{ie}{\hbar c}(\Phi+\mathfrak{A}_z)\psi_3-\left(\frac{\partial}{\partial x}-i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_4-\frac{ie}{\hbar c}(\mathfrak{A}_x-i\mathfrak{A}_y)\psi_4=-\frac{imc}{\hbar}\psi_1\\
&\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi_4-\frac{ie}{\hbar c}(\Phi-\mathfrak{A}_z)\psi_4-\left(\frac{\partial}{\partial x}+i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_3-\frac{ie}{\hbar c}(\mathfrak{A}_x+i\mathfrak{A}_y)\psi_3=-\frac{imc}{\hbar}\psi_2
\end{aligned}$$

$$\psi_{\frac{1}{2}}=\psi_1,\quad \psi_{-\frac{1}{2}}=\psi_2,\quad \chi^{\dagger}_{\frac{1}{2}}=\psi_3,\quad \chi^{\dagger}_{-\frac{1}{2}}=\psi_4. \tag{151}$$

Die physikalische Situation wird durch die vier Funktionen $\psi_1 \ldots \psi_4$ beschrieben. Man kann die ψ zu einem gegebenen Zeitpunkt willkürlich vorgeben; für spätere Zeiten folgt ihr Wert sodann aus (151).

Bei einer LORENTZ-Transformation transformieren sich ψ_1, ψ_2 und ebenso ψ_3, ψ_4 untereinander, und zwar nach den Gesetzen (vgl. S. 274, 278):

$$\begin{pmatrix}\psi_1'\\ \psi_2'\end{pmatrix}=\begin{Vmatrix}\alpha & \beta\\ \gamma & \delta\end{Vmatrix}\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\end{pmatrix},\qquad \begin{pmatrix}\psi_3'\\ \psi_4'\end{pmatrix}=\begin{Vmatrix}\delta^* & -\gamma^*\\ -\beta^* & \alpha^*\end{Vmatrix}\begin{pmatrix}\psi_3\\ \psi_4\end{pmatrix}.$$

Handelt es sich nur um Drehungen des räumlichen Koordinatensystems, so sind die beiden Transformationen dieselben wegen der Unitarität: $\delta=\alpha^*$, $\gamma=-\beta^*$.

Zur *Diskussion der physikalischen Interpretation* der vierkomponentigen Wellenfunktion wollen wir die vier ψ auffassen als eine einzige Funktion $\psi_{s,r}(x, y, z, t)$, die außer von x, y, z, t noch von zwei diskreten Argumenten s, r abhängt; es sollen s und r je nur zweier Werte, etwa $^1/_2$ und $-^1/_2$, fähig sein. Dabei hat s die Bedeutung der Spinvariable, die schon in der Bezeichnung $\psi_{\pm\frac{1}{2}}$, $\chi^{\dagger}_{\pm\frac{1}{2}}$ zum Ausdruck kam; $r=^1/_2$ bzw. $-^1/_2$ bedeutet aber, daß man es mit den $\psi_{\pm\frac{1}{2}}$ bzw. mit den $\chi^{\dagger}_{\pm\frac{1}{2}}$ zu tun hat:

$$\psi_1=\psi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}},\qquad \psi_2=\psi_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}},\qquad \psi_3=\psi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}},\qquad \psi_4=\psi_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}. \tag{152}$$

Analog zum Operator $\vec{\sigma}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$, der auf das s-Argument wirkt, führen wir formal die Operatorkomponenten $\vec{\varrho}(\varrho_x, \varrho_y, \varrho_z)$ ein, die in ähnlicher Weise auf das r-Argument wirken:

$$\varrho_x=\begin{Vmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{Vmatrix},\qquad \varrho_y=\begin{Vmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{Vmatrix},\qquad \varrho_z=\begin{Vmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{Vmatrix},\qquad \varrho_x^2=\varrho_y^2=\varrho_z^2=1. \tag{153}$$

Die Indizes x, y, z haben natürlich nichts mehr mit den räumlichen Koordinaten zu tun. Die Wirkung der ϱ kann man folgendermaßen erklären. (Die Bedeutung der σ fügen wir vollständigkeitshalber hinzu.)

$$\begin{aligned} \varrho_x \psi_{s,r} &= \psi_{s,-r} & \varrho_y \psi_{s,r} &= -i(-1)^{r-\frac{1}{2}} \psi_{s,-r} & \varrho_z \psi_{s,r} &= (-1)^{r-\frac{1}{2}} \psi_{s,r} \\ \sigma_x \psi_{s,r} &= \psi_{-s,r} & \sigma_y \psi_{s,r} &= -i(-1)^{s-\frac{1}{2}} \psi_{-s,r} & \sigma_z \psi_{s,r} &= (-1)^{s-\frac{1}{2}} \psi_{s,r} \end{aligned} \tag{154}$$

oder, indem man nochmals die ursprünglichen $\psi_{\pm\frac{1}{2}}$, $\chi^\dagger_{\pm\frac{1}{2}}$ heranzieht:

$$\varrho_x \begin{pmatrix} \psi \\ \chi^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi^\dagger \\ \psi \end{pmatrix}; \qquad \varrho_y \begin{pmatrix} \psi \\ \chi^\dagger \end{pmatrix} = i \begin{pmatrix} -\chi^\dagger \\ \psi \end{pmatrix}; \qquad \varrho_z \begin{pmatrix} \psi \\ \chi^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi \\ -\chi^\dagger \end{pmatrix}. \tag{155}$$

Besonders an Hand der letzteren Gleichungen sieht man sofort, daß (149) und (150) in der Form:

$$\left\{ \frac{E_{\mathrm{op}} + e\Phi}{c} - \left(\vec{p}_{\mathrm{op}} + \frac{e}{c} \vec{\mathfrak{A}}, \vec{\sigma} \right) \varrho_z \right\} \begin{pmatrix} \psi \\ \chi^\dagger \end{pmatrix} = mc \varrho_x \begin{pmatrix} \psi \\ \chi^\dagger \end{pmatrix}$$

zusammengezogen werden können. Zieht man die Abkürzungen:

$$\frac{E_{\mathrm{op}} + e\Phi}{c} = \varepsilon, \qquad \vec{p}_{\mathrm{op}} + \frac{e}{c} \vec{\mathfrak{A}} = \vec{\pi}(\pi_x, \pi_y, \pi_z) \tag{156}$$

heran, wo ε die (durch c dividierte) kinetische Energie und $\vec{\pi}$ der Vektor des kinetischen Impulses ist, so verkürzt sich die Gleichung zu

$$[\varepsilon - \varrho_z (\vec{\pi} \vec{\sigma}) - \varrho_x mc] \psi_{s,r} = 0. \tag{157}$$

Mit den Bezeichnungen

$$\varrho_z \sigma_x = \alpha_1 \ (= \alpha_x), \quad \varrho_z \sigma_y = \alpha_2 \ (= \alpha_y), \quad \varrho_z \sigma_z = \alpha_3 \ (= \alpha_z), \quad \varrho_x = \alpha_4, \tag{158}$$

wo die α folgenden Vertauschungsrelationen genügen,

$$\alpha_k \alpha_l + \alpha_l \alpha_k = 2\delta_{kl} \qquad (k, l = 1, 2, 3, 4) \tag{159}$$

kann man (157) auch so schreiben:

$$(\varepsilon - \alpha_1 \pi_x - \alpha_2 \pi_y - \alpha_3 \pi_z - \alpha_4 mc) \psi = 0. \tag{160}$$

Damit sind wir dort angelangt, wo für DIRAC der Ausgangspunkt lag[1]). In der nichtrelativistischen Quantenmechanik (vgl. S. 99) wurde eine widerspruchsfreie physikalische Deutung der Wellenfunktion, vor allem die Aufstellung einer positiven Wahrscheinlichkeitsdichte, ermöglicht durch den Umstand, daß die SCHRÖDINGER-Gleichung in der Form:

$$H_{\mathrm{op}} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{161}$$

geschrieben werden konnte, wo H_{op} ein hermitescher Operator ist, der auf die Argumente von ψ wirkt. Diese Gleichung wurde abgeleitet aus der klassischen Formel, die die Energie als Funktion der Koordinaten und Impulse darstellt, und zwar war diese Funktion polynomisch in den Impulsen. So etwas war

[1]) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London **117**, 610 u. **118**, 351. 1928.

nun anscheinend nicht möglich, wenn man die klassische *relativistische* Verknüpfung zwischen der Energie und den andern Größen zugrunde legte, weil hier die Energie nur mittels eines Wurzelausdruckes dargestellt werden kann. Mit der Bezeichnung (156) hätte man ja [vgl. (138)]:

$$\varepsilon^2 - (\pi_x^2 + \pi_y^2 + \pi_z^2 + m^2c^2) = 0 \rightarrow \varepsilon - \sqrt{\pi_x^2 + \pi_y^2 + \pi_z^2 + m^2c^2} = 0. \qquad (162)$$

DIRAC erzwang nun eine polynomische Darstellung des Wurzelausdruckes mittels einer Reihe von 4 symbolischen Größen $\alpha_1 \ldots \alpha_4$, die der Forderung der Antikommutativität (159) genügen sollten:

$$\varepsilon - (\alpha_1\pi_x + \alpha_2\pi_y + \alpha_3\pi_z + \alpha_4 mc) = 0. \qquad (163)$$

Die α sollten als hermitesche Operatoren zu betrachten sein, und er konstruierte sich eine Darstellung solcher Operatoren mittels 4-reihiger Matrizen mit Hilfe zweier Systeme von drei antikommutativen Größen $\vec{\sigma}$ und $\vec{\varrho}$ in ähnlicher Weise wie (158). (Die Zeilen und Kolonnen beziehen sich auf die 4 Wertekombinationen $\pm 1/2$, $\pm 1/2$ von s und r, oder, wenn man will, auf die Werte der Indizes von $\psi_1 \ldots \psi_4$.) Es zeigte sich dann aber, daß die Multiplikation von (163) mit $\varepsilon + (\alpha_1\pi_x + \cdots \alpha_4 mc)$ nur dann die erste der Gl. (162) ergibt, wenn die Größen ε, $\vec{\pi}$ untereinander vertauschbar sind, d. h. bei Abwesenheit eines äußeren Feldes. Ist ein äußeres Feld vorhanden, so mußte (162) noch vervollständigt werden durch ein Zusatzglied, dem „Spinterm" in (147) entsprechend. So zeigte sich — und an näheren Rechnungen wurde dies bestätigt —, daß der *lineare Ansatz* (163) *automatisch zum Vorhandensein eines Elektronenspins mit dem Impulsmoment* $\hbar/2$ *und dem magnetischen Moment* μ_B *Anlaß gibt.*

Die von uns befolgte Methode, um zu (160) zu gelangen, ist offenbar viel weniger prinzipiell, hat aber den Vorteil, daß die relativistische Invarianz des Ansatzes (163), die von DIRAC in ziemlich unübersichtlicher Weise, ausschließlich mit Hilfe des Operatorkalküls, aus (158) nachgewiesen wurde[1]), von Anfang an klar war.

Setzt man mit DIRAC die Relation (163) und sodann die Wellengleichung (160) an, so ist im Prinzip noch nicht ausgemacht, von welchen neuen Argumenten ψ abhängen soll und in welcher Weise die α auf diese Argumente wirken. VAN DER WAERDEN hat aber nachgewiesen, daß jede endliche „Darstellung" der α der speziellen Darstellung (158) wesentlich äquivalent ist[2]). Damit hängt zusammen, daß es — wie vor allem von DIRAC gezeigt wurde — möglich ist, viele Resultate aus dem Ansatze (163) eindeutig zu gewinnen, ohne auf eine zugeordnete SCHRÖDINGER-Gleichung einzugehen.

[1]) Etwas anders und gewissermaßen systematischer hat W. PAULI (Handbuch der Physik Bd. **24**, 1, S. 220) diesen Nachweis geliefert.

[2]) Genauer hätten wir von jeder „irreduziblen Darstellung" reden sollen. Die allgemeinste irreduzible Darstellung der α besitzt die Form

$$\alpha_1 = \omega^{-1}\varrho_z\sigma_x\omega, \qquad \alpha_2 = \omega^{-1}\varrho_z\sigma_y\omega, \qquad \ldots$$

wo ω ein willkürlicher Operator ist. Vgl. B. L. VAN DER WAERDEN, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik (Berlin 1932), S. 55.

§ 65. Diskussion der Dirac-Gleichungen.

Die DIRACsche Gl. (160) besitzt genau die Form einer SCHRÖDINGER-Gleichung (161) in der nichtrelativistischen Quantenmechanik mit hermiteschem H_{op}:

$$H_{op} = -e\Phi + c\alpha_1\left(p_x + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_x\right) + c\alpha_2\left(p_y + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_y\right) + c\alpha_3\left(p_z + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_z\right) + \alpha_4 mc^2. \tag{164}$$

Es können daher alle Überlegungen, die die physikalische Interpretation von Wellenfunktionen betreffen, insbesondere die Transformationstheorie, ohne weiteres auf ihre Lösung übertragen werden. Der Umstand, daß die zwei neuartigen Variablen s, r aufgetreten sind, wird daran nichts ändern, denn die Operatoren $\alpha_1 \ldots \alpha_4$ sind nach (158) hermitesch (je mit einem doppelten Eigenwert $+1$ und einem doppelten Eigenwert -1). Nur wird die Frage auftauchen, ob man sie, im Rahmen der klassischen Begriffsbildungen, in bestimmter Weise als „mechanische Größen" deuten kann. Zum Teil gibt die Antwort darauf schon die Untersuchung von *Wahrscheinlichkeitsdichte und -strom*, I und $\vec{\mathfrak{S}}$.

Erstens erklären wir den Ausdruck $|\psi_{s,r}(x, y, z, t)|^2 dV$ als Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Elektron sich zur Zeit t im Volumelement dV an der Stelle x, y, z befindet, und daß dabei die zwei neuen Variablen, welche physikalische Bedeutung sie auch haben mögen, eben die Werte s und r besitzen. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Elektron überhaupt im Volumelement dV ist, unabhängig von den Werten von s und r, ist dann durch die Summe von vier Termen gegeben:

$$I\,dV = \left(\sum_{s,r} |\psi_{s,r}|^2\right) dV \tag{165}$$

$$\begin{aligned} I = \sum_{s,r} \psi^*_{s,r}\psi_{s,r} &= \psi^*_1\psi_1 + \psi^*_2\psi_2 + \psi^*_3\psi_3 + \psi^*_4\psi_4 \\ &= (\psi^*_{\frac{1}{2}}\psi_{\frac{1}{2}} + \psi^*_{-\frac{1}{2}}\psi_{-\frac{1}{2}}) + (\chi^{\dagger *}_{\frac{1}{2}}\chi^{\dagger}_{\frac{1}{2}} + \chi^{\dagger *}_{-\frac{1}{2}}\chi^{\dagger}_{-\frac{1}{2}}) \\ &= (\psi^*_{\frac{1}{2}}\psi_{\frac{1}{2}} + \psi^*_{-\frac{1}{2}}\psi_{-\frac{1}{2}}) + (\chi^*_{\frac{1}{2}}\chi_{\frac{1}{2}} + \chi^*_{-\frac{1}{2}}\chi_{-\frac{1}{2}}), \end{aligned}$$

wobei wir die Bezeichnung $\chi_{\pm\frac{1}{2}}$ herangezogen haben für den Spinor, zu dem $\chi^{\dagger}_{\pm\frac{1}{2}}$ der spinkonjugierte ist [vgl. (132)].

Für die Wahrscheinlichkeitsdichte I gibt (165) also einen im Prinzip positiven Ausdruck, dessen Integral über den ganzen Raum zeitlich konstant sein soll, und zwar auf 1 normiert:

$$\sum \int |\psi|^2\, dV = 1.$$

Die zeitliche Konstanz des Normierungsintegrals folgt in derselben Weise wie früher (vgl. S. 99), d. h. Multiplikation von (161) mit ψ^* und Integration des Imaginärteils über alle Koordinaten (hier heißt das: Integration über x, y, z und Summation über s, r).

Allgemein erklären wir den *Erwartungswert einer Größe* F durch:

$$\overline{F} = \int \psi^* F \psi = \sum_{s,r} \int \psi^*_{s,r} F_{op} \psi_{s,r}\, dx\, dy\, dz. \tag{166}$$

Dabei ist F_{op} ein Operator, der der Größe F zugeordnet ist, und der auf die Argumente x, y, z, s, r wirken kann.

Versteht man unter $G(x, y, z)$ eine Raumfunktion, die überall Null ist, außer in einem bestimmten Gebiet G, wo sie gleich 1 sein soll, so wird $\int \psi^* G \psi$, im Einklang mit (165), die Wahrscheinlichkeit dafür sein, daß das Elektron in G ist; außerdem wird aber nach den Überlegungen auf S. 164ff.

$$\int \psi^* \frac{G\dot{x} + \dot{x}G}{2} \psi = \int \mathfrak{S}_x G dV, \quad \text{ähnlich für } y, z \tag{167}$$

dem Integral des Wahrscheinlichkeitsstroms $\mathfrak{S}_x$ über G gleich sein. Weil H_{op} linear in den Impulsen ist, wird sodann die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial I}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{S} = 0$$

automatisch erfüllt sein. Zur Bestimmung der Komponenten $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ der Geschwindigkeit, als Operatoren betrachtet, finden wir mittels (164):

$$\begin{aligned} \dot{x} = \frac{i}{\hbar}(H_{\text{op}} x - x H_{\text{op}}) = \frac{i}{\hbar} c\alpha_1 (p_x x - x p_x) &= c\alpha_1 \\ \dot{y} &= c\alpha_2 \\ \dot{z} &= c\alpha_3 . \end{aligned} \tag{168}$$

Die drei ersten α von Dirac sind daher, bis auf den Faktor c, die Komponenten des Geschwindigkeitsoperators; deshalb faßt man sie zuweilen als Vektor $\vec{\alpha}(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ zusammen. Die Geschwindigkeit ist in der DIRAC-Theorie also nicht dem kinetischen Impuls $\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}$ proportional; auf die Bedeutung dieses Umstandes kommen wir später zurück.

Einsetzen in (167) ergibt sofort für *die Komponenten des Wahrscheinlichkeitsstroms* [vgl. (154)]:

$$\begin{aligned} \frac{\mathfrak{S}_x}{c} = \sum \psi^* \alpha_1 \psi = \sum_{s,r} \psi^*_{s,r} \varrho_z \sigma_x \psi_{s,r} &= \psi_1^* \psi_2 + \psi_2^* \psi_1 - \psi_3^* \psi_4 - \psi_4^* \psi_3 \\ &= (\psi_{\frac{1}{2}}^* \psi_{-\frac{1}{2}} + \psi_{-\frac{1}{2}}^* \psi_{\frac{1}{2}}) - (\chi_{\frac{1}{2}}^{\dagger *} \chi_{-\frac{1}{2}}^{\dagger} + \chi_{-\frac{1}{2}}^{\dagger *} \chi_{\frac{1}{2}}^{\dagger}) \\ &= (\psi_{\frac{1}{2}}^* \psi_{-\frac{1}{2}} + \psi_{-\frac{1}{2}}^* \psi_{\frac{1}{2}}) + (\chi_{\frac{1}{2}}^* \chi_{-\frac{1}{2}} + \chi_{-\frac{1}{2}}^* \chi_{\frac{1}{2}}), \\ \frac{\mathfrak{S}_y}{c} = \sum \psi^* \alpha_2 \psi = \sum_{s,r} \psi^*_{s,r} \varrho_z \sigma_y \psi_{s,r} &= -i(\psi_1^* \psi_2 - \psi_2^* \psi_1) + i(\psi_3^* \psi_4 - \psi_4^* \psi_3) \\ &= -i(\psi_{\frac{1}{2}}^* \psi_{-\frac{1}{2}} - \psi_{-\frac{1}{2}}^* \psi_{\frac{1}{2}}) - i(\chi_{\frac{1}{2}}^* \chi_{-\frac{1}{2}} - \chi_{-\frac{1}{2}}^* \chi_{\frac{1}{2}}) \\ \frac{\mathfrak{S}_z}{c} = \sum \psi^* \alpha_3 \psi = \sum_{s,r} \psi^*_{s,r} \varrho_z \sigma_z \psi_{s,r} &= (\psi_1^* \psi_1 - \psi_2^* \psi_2) - (\psi_3^* \psi_3 - \psi_4^* \psi_4) \\ &= (\psi_{\frac{1}{2}}^* \psi_{\frac{1}{2}} - \psi_{-\frac{1}{2}}^* \psi_{-\frac{1}{2}}) + (\chi_{\frac{1}{2}}^* \chi_{\frac{1}{2}} - \chi_{-\frac{1}{2}}^* \chi_{-\frac{1}{2}}). \end{aligned} \tag{169}$$

In diesen Formeln sowie in (164) haben wir nicht nur die alten Bezeichnungen des Spinors $\psi_{\pm\frac{1}{2}}$ und des spinkonjugierten Spinors $\chi^{\dagger}_{\pm\frac{1}{2}}$ herangezogen, sondern auch den Spinor χ, von dem $\chi^{\dagger}$ der spinkonjugierte ist. Durch Vergleich mit (129) erhellt aus der Schreibweise von I, $\vec{\mathfrak{S}}$ als Funktion von $\psi_{\pm\frac{1}{2}}$, $\chi_{\pm\frac{1}{2}}$ unmittelbar, daß I *und* $\vec{\mathfrak{S}}$ *die Komponenten eines relativistischen, zeitartigen Vierer-*

vektors bilden, des Vierervektors der Wahrscheinlichkeitsdichte. So wie es sein muß, ist also auch die Kontinuitätsgleichung lorentzinvariant. Weiter folgt, daß wenn die Funktion $\psi_{s,r}$ in einem Bezugssystem auf 1 normiert ist, auch das transformierte $\psi'_{s',r'}$ im Bezugssystem eines mitbewegten Beobachters auf 1 normiert ist.

Legen wir in der Raum-Zeit-Welt zwei zueinander geneigte „Räume", von denen der eine $t = \text{const}$, der andere $t' = \text{const}$ entspricht, und verbinden wir sie zu einer geschlossenen dreidimensionalen Oberfläche mittels Begrenzungsebenen, die in einem Gebiet verlaufen, in dem ψ praktisch gleich Null ist, so liefert Anwendung des GAUSSschen Satzes sofort:

$$\int I' dx' dy' dz' = \int I \, dx \, dy \, dz = 1.$$

Aus den Komponenten der zwei Spinoren ψ, $\chi^\dagger$ lassen sich zwei lorentzinvariante Größen aufbauen, nämlich $\psi^*_{\frac{1}{2}} \chi^\dagger_{\frac{1}{2}} + \psi^*_{-\frac{1}{2}} \chi^\dagger_{-\frac{1}{2}}$ und die dazu komplex-konjugierte $\chi^{\dagger *}_{\frac{1}{2}} \psi_{\frac{1}{2}} + \chi^{\dagger *}_{-\frac{1}{2}} \psi_{-\frac{1}{2}}$. Man bestätigt leicht, daß $\Sigma \psi^* \alpha_4 \psi = \Sigma \psi^* \varrho_x \psi$ gleich ihrer Summe ist, d. h. ihrem doppelten Realteil, und $\Sigma \psi^* \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \psi = -\Sigma \psi^* \varrho_y \psi$ ihrem doppelten Imaginärteil, multipliziert mit i. Ihr Produkt ist gleich $I^2 - \mathfrak{S}^2/c^2$ und sozusagen ein invariantes Maß für die „Stärke" des Wellenvorgangs an einem bestimmten Raum-Zeit-Punkte.

Den Operator des *Impulsmomentes* des Elektrons finden wir nach S. 268, indem wir die Änderung der Komponenten von $\psi_{s,r}$ bei einer infinitesimalen Drehung des Koordinatensystems betrachten. Ähnlich wie bei der PAULIschen Spinbehandlung finden wir für den Drehungsoperator zwei Bestandteile; der eine entspricht den Änderungen der Koordinaten selbst [vgl. (111)], der andere bezieht sich auf die Transformation der ψ-Komponenten. Es verhalten sich nun die beiden Paare $\psi_{s,+\frac{1}{2}}$ und $\psi_{s,-\frac{1}{2}}$ bei einer Raumdrehung vollkommen ähnlich (vgl. S. 284), und zwar gilt nach Formel (109)

$$\begin{pmatrix} \delta\psi_{\frac{1}{2},r} \\ \delta\psi_{-\frac{1}{2},r} \end{pmatrix} = \frac{i}{\hbar} (\vec{\omega}\vec{S}) \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2},r} \\ \psi_{-\frac{1}{2},r} \end{pmatrix} = \frac{i}{2} (\vec{\omega}\vec{\sigma}) \begin{pmatrix} \psi_{\frac{1}{2},r} \\ \psi_{-\frac{1}{2},r} \end{pmatrix}.$$

Der gesamte Drehungsoperator ist daher einfach gegeben durch

$$\vec{D}_{\text{op}} = \frac{i}{\hbar} [\vec{r}\,\vec{p}_{\text{op}}] + \frac{i}{2}\vec{\sigma},$$

und für den Impulsoperator findet man [vgl. (110)]:

$$\vec{J}_{\text{op}} = -i\hbar \vec{D}_{\text{op}} = [\vec{r}\,\vec{p}_{\text{op}}] + \frac{\hbar}{2}\vec{\sigma} = [\vec{r}\,\vec{p}_{\text{op}}] - \frac{i\hbar}{4}[\vec{\alpha}\vec{\alpha}], \tag{170}$$

wobei wir von (158) Gebrauch gemacht haben, um $\vec{\sigma}(\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ in $\vec{\alpha}(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ auszudrücken[1]). Wenn (164) sich bei einer Raumdrehung nicht ändert, d. h.

[1]) Der allgemeinste Operator, der auf eine vierkomponentige Funktion wirken kann, ist eine Matrix mit 16 willkürlichen Komponenten, d. h. es gibt 16 linear unabhängige Operatoren dieser Art. Dem entspricht, daß man aus den 4 Operatoren $\alpha_1 \ldots \alpha_4$, die (159) genügen, noch 11 weitere aufbauen kann, die linear unabhängig sind, und die mit dem Einheitsoperator gerade das volle System bilden, nämlich die 6 Produkte $\alpha_1\alpha_2, \alpha_1\alpha_3, \ldots$ usw., die 4 Produkte $\alpha_1\alpha_2\alpha_3, \alpha_1\alpha_2\alpha_4, \ldots$ usw. und das Produkt $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$. Bei der Darstellung mittels $\vec{\sigma}$ und $\vec{\varrho}$ entsprechen sie eben den 16 Produkten von $1, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ mit $1, \varrho_x, \varrho_y, \varrho_z$. Gelegentlich haben wir schon davon Gebrauch gemacht, daß $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4 = -\varrho_y$ (vgl. oben).

wenn $\Phi, \mathfrak{A}_x, \mathfrak{A}_y, \mathfrak{A}_z$ als Funktionen von x, y, z, t genau dieselben sind wie $\Phi, \mathfrak{A}'_x, \mathfrak{A}'_y, \mathfrak{A}'_z$ in x', y', z', t ausgedrückt, ist H_{op} mit J_{op} vertauschbar (vgl. S. 269) und das Impulsmoment ist zeitlich konstant.

Überhaupt ist in bezug auf das Impulsmoment die Sachlage dieselbe wie im nichtrelativistischen Fall, denn der Ausdruck (170) für $\vec{J}$ ist mit dem Ausdruck $\vec{M} + \vec{S}$ auf S. 269 identisch. Es gelten wiederum die Vertauschungsregeln (62), und die Eigenwerte von J^2 und J_z sind wiederum durch (67), (68) gegeben. Nur soll bei der Aufstellung von Eigenfunktionen das neu hinzugekommene Argument r gebührend berücksichtigt werden (vgl. § 66).

Die DIRACschen Gleichungen sind *eichinvariant* (vgl. § 62), weil sie Energie, Impuls und Potentiale nur in der Verbindung kinetische Energie ($= \varepsilon c$) und kinetischer Impuls ($= \vec{\pi}$) enthalten. Bei der Umeichung nach Formel (113) transformiert die Wellenfunktion sich also nach (116), und die Überlegungen auf S. 272 bleiben auch in der DIRACschen Theorie gültig. Das Impulsmoment ist nicht eichinvariant, im Gegensatz zum kinetischen Impulsmoment. Nur die zeitliche Änderung des letzteren ist dem Momente der äußeren Kräfte gleich[1]). Stammen diese Kräfte von einem elektrischen Zentralfelde, so ist ihr Moment gleich Null, und es fallen bei der „natürlichen" Eichung $\Phi = \Phi(r)$, $\vec{\mathfrak{A}} = 0$ Impulsmoment und kinetisches Impulsmoment zusammen.

Zur Diskussion der Lösungen der DIRAC-Gleichungen betrachten wir zunächst das *freie Teilchen* ($\Phi = 0$, $\vec{\mathfrak{A}} = 0$). Eine allgemeine Lösung konstruiert man am einfachsten, indem man für $\psi_{\frac{1}{2}}$ und $\psi_{-\frac{1}{2}}$ zwei willkürliche Lösungen der relativistischen Wellengleichung (1. 63) ansetzt:

$$\Delta\psi_{\pm\frac{1}{2}} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi_{\pm\frac{1}{2}}}{\partial t^2} - \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2 \psi_{\pm\frac{1}{2}} = 0,$$

und sodann, gemäß (149), $\chi^\dagger_{\pm\frac{1}{2}}$ bestimmt mittels:

$$mc\begin{pmatrix}\chi^\dagger_{\frac{1}{2}}\\ \chi^\dagger_{-\frac{1}{2}}\end{pmatrix} = i\hbar\left(\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t} + (\vec{\nabla}\vec{\sigma})\right)\begin{pmatrix}\psi_{\frac{1}{2}}\\ \psi_{-\frac{1}{2}}\end{pmatrix}.$$

[1]) W. PAULI (Handbuch der Physik. Bd. **24**, 1, S. 235. Berlin 1933) diskutiert diesen Satz und ähnliche Sätze an Hand des für die DIRAC-Theorie von TETRODE erstmals aufgestellten symmetrischen „Energieimpulstensors" $T_{\mu\nu}$. In einer Weise, die unserer Ableitung der Wahrscheinlichkeitsdichte und des Wahrscheinlichkeitsstroms vollkommen analog ist, bekommt man diesen Tensor einfach, indem man die 16 klassischen Ausdrücke:

$$T^{(\text{kl})}_{\mu\nu} = \begin{vmatrix} \pi_x\dot{x} & \pi_x\dot{y} & \pi_x\dot{z} & \pi_x \\ \pi_y\dot{x} & \pi_y\dot{y} & \pi_y\dot{z} & \pi_y \\ \pi_z\dot{x} & \pi_z\dot{y} & \pi_z\dot{z} & \pi_z \\ \varepsilon\dot{x} & \varepsilon\dot{y} & \varepsilon\dot{z} & \varepsilon \end{vmatrix}$$

„quantelt" nach dem Schema:

$$T^{(\text{qu})}_{\mu\nu} = \lim_{G=0}\frac{1}{G}\int \psi^* \frac{G(T_{\mu\nu}+T_{\nu\mu}) + (T_{\mu\nu}+T_{\nu\mu})G}{4}\psi.$$

Sucht man speziell Lösungen, die wohldefinierten Werten E und $\vec{p}(p_x, p_y, p_z)$ von Energie und Impuls entsprechen, so bekommt man in dieser Weise die Ausdrücke für eine *de Broglie-Welle in der Dirac-Theorie*:

$$\begin{aligned}
\psi_1 = \psi_{\frac{1}{2}} &= a_1 e^{\frac{i}{\hbar}[(\vec{p}\,\vec{r})-Et]} \\
\psi_2 = \psi_{-\frac{1}{2}} &= a_2 e^{\frac{i}{\hbar}[(\vec{p}\,\vec{r})-Et]} \qquad mca_3 = (E/c - p_z)a_1 - (p_x - ip_y)a_2 \qquad (171)\\
\psi_3 = \chi^{\dagger}_{\frac{1}{2}} &= a_3 e^{\frac{i}{\hbar}[(\vec{p}\,\vec{r})-Et]} \qquad mca_4 = (E/c + p_z)a_2 - (p_x + ip_y)a_1 \\
\psi_4 = \chi^{\dagger}_{-\frac{1}{2}} &= a_4 e^{\frac{i}{\hbar}[(\vec{p}\,\vec{r})-Et]}
\end{aligned}$$

$$E = \pm c\sqrt{m^2c^2 + p^2}, \qquad (172)$$

wo p den Absolutwert des Impulses bezeichnet. Charakteristisch ist die Freiheit in der Wahl des Vorzeichens in (172). Wählt man das Pluszeichen, so ist man in Übereinstimmung mit der Verabredung in der klassischen Theorie, die Energie

$$E = c\sqrt{m^2c^2 + p^2} = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

soll immer positiv gerechnet werden, einer positiven Ruhemasse entsprechend. Das negative Vorzeichen ist aber ebensogut möglich und würde einer negativen Ruhemasse $-m$ entsprechen:

$$E = -c\sqrt{m^2c^2 + p^2} = \frac{-mc^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \qquad (173)$$

Es hat sich, im Gegensatz zur klassischen Theorie, als unmöglich erwiesen, die Lösungen, die (173) entsprechen, bei der Betrachtung physikalischer Prozesse auszuschließen. Wir sind hier dem berühmten *Auftreten der negativen Massen in der Dirac-Theorie* begegnet (vgl. S. 40), auf das Dirac schon von Anfang an aufmerksam gemacht hat.

Die allgemeinste Lösung der Dirac-Gleichung für ein freies Teilchen erhält man durch Superposition von Lösungen des Typus (171); sie besteht aus einer Summe (oder einem Integral), die nur positiven Energien, und einer solchen, die nur negativen Energien entspricht:

$$\psi_k = \sum a_k^{(+)} e^{\frac{i}{\hbar}[(\vec{p}\,\vec{r})-c\sqrt{p^2+m^2c^2}\,t]} + \sum a_k^{(-)} e^{\frac{i}{\hbar}[(\vec{p}\,\vec{r})+c\sqrt{p^2+m^2c^2}\,t]} \qquad (k = 1, 2, 3, 4),$$

wobei die Summen über die verschiedenen Impulswerte p zu erstrecken sind (eventuell in der Form eines Integrals), die in der Wellenbewegung vertreten sind.

Genau so wie bei der Diskussion in Abschnitt 1 kann man in dieser Weise Wellenpakete aufbauen, im besonderen „spezielle" Pakete oder „Wellengruppen", deren Fortpflanzung eine Illustration für die klassische Partikelbewegung nach dem Trägheitsgesetz ist. Eine solche Wellengruppe wird aufgebaut aus einzelnen

DE-BROGLIE-Wellen, deren zugehörige Impulse und Energien sich alle sehr wenig von einem gewissen mittleren Impuls und von einer mittleren Energie unterscheiden, und deren Amplituden derart gewählt sind, daß an einem bestimmten Punkte, dem ungefähren „Ort" des Teilchens, die konstituierenden Wellen in gleicher Phase sind. Die Gruppe wird sich sodann mit der Gruppengeschwindigkeit [vgl. (1. 15), (1. 24)]

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{p}\frac{dE}{dp} = \frac{\vec{p}\,c^2}{E}$$

fortpflanzen. Drückt man $\vec{v}$ in $\vec{p}$ aus, und umgekehrt, so bekommt man:

$$\vec{v} = \frac{\pm c\,\vec{p}}{\sqrt{m^2c^2 + p^2}} = \pm\frac{\vec{p}}{m}\left(1 + \frac{p^2}{m^2c^2}\right)^{-\frac{1}{2}}, \qquad \vec{p} = \frac{\pm m\,\vec{v}}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \tag{174}$$

Die Gruppengeschwindigkeit ist dem Impuls also gleich- oder entgegengerichtet, je nachdem positive oder negative Ruhemasse vorliegt, und man versteht, wieso es möglich war, daß auch in der allgemeinen DIRACschen Theorie kinetischer Impuls und Geschwindigkeit durch unabhängige Operatoren vertreten wurden (vgl. S. 288).

Mittels zweier Zahlen A und B können wir die vier Amplituden a in (171) folgendermaßen symmetrisch ausdrücken. Wir führen dabei folgende Abkürzungen ein:

$$C = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{pc}{2|E|}} = \cos\tfrac{1}{2}\chi, \qquad S = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{pc}{2|E|}} = \sin\tfrac{1}{2}\chi,$$

$$0 < \chi \leqq \frac{\pi}{2}, \qquad \sin\chi = \frac{mc^2}{|E|}, \qquad \cos\chi = \frac{v}{c}, \qquad \operatorname{ctg}\chi = \frac{p}{mc},$$

$$p_z = p\cos\vartheta, \qquad p_x + ip_y = p\sin\vartheta\, e^{i\psi} \tag{175}$$

$$\alpha = \cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{-i\psi/2} = \sqrt{\frac{(p + p_z)(p_x - ip_y)}{2p\sqrt{p_x^2 + p_y^2}}},$$

$$\beta = \sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{i\psi/2} = \sqrt{\frac{(p - p_z)(p_x + ip_y)}{2p\sqrt{p_x^2 + p_y^2}}}, \qquad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$$

$E > 0$	$E < 0$
$a_1 = A^{(+)}C\alpha - B^{(+)}S\beta^*$	$a_1 = A^{(-)}S\alpha - B^{(-)}C\beta^*$
$a_2 = A^{(+)}C\beta + B^{(+)}S\alpha^*$	$a_2 = A^{(-)}S\beta + B^{(-)}C\alpha^*$
$a_3 = A^{(+)}S\alpha - B^{(+)}C\beta^*$	$a_3 = -A^{(-)}C\alpha + B^{(-)}S\beta^*$
$a_4 = A^{(+)}S\beta + B^{(+)}C\alpha^*$	$a_4 = -A^{(-)}C\beta - B^{(-)}S\alpha^*$

(176)

Man gewinnt diese Formeln etwa durch eine LORENTZ-Transformation aus einem Bezugssystem, in dem das Elektron ruht und dessen z'-Achse mit der Richtung der Gruppengeschwindigkeit zusammenfällt. In diesem Bezugssystem sind die 4 Amplituden a_k in Übereinstimmung mit (171) gleich $\sqrt{CS}$ $(A^{(+)}, B^{(+)}, A^{(+)}, B^{(+)})$ bzw. $\sqrt{CS}$ $(A^{(-)}, B^{(-)}, -A^{(-)}, -B^{(-)})$ gewählt worden.

Für Wahrscheinlichkeitsdichte und -strom findet man aus (165), (169), (171), (176), sowohl für $E > 0$ wie $E < 0$:

$$\begin{aligned} I &= |A|^2 + |B|^2 \\ \vec{\mathfrak{S}} &= (|A|^2 + |B|^2)\,\vec{v}. \end{aligned} \tag{177}$$

Normiert man A und B gemäß:

$$|A|^2 + |B|^2 = 1,$$

so kann die DE-BROGLIE-Welle (171) also zur Beschreibung einer Situation dienen, bei der viele untereinander unabhängige Elektronen, alle mit dem Impuls $\vec{p}$ und der Energie E, derart im Raume verteilt sind, daß im Mittel *ein* Elektron sich in der Volumeinheit befindet.

Für die Werte der lorentzinvarianten Ausdrücke $\sum \psi^* \alpha_4 \psi$ und $\sum \psi^* \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \psi$ findet man leicht:

$$\sum_k \psi_k^* \alpha_4 \psi_k = \pm\, (|A^{(\pm)}|^2 + |B^{(\pm)}|^2)\sqrt{1 - v^2/c^2}$$

$$\sum_k \psi_k^* \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \psi_k = 0.$$

Man bestätigt unschwer die Formeln

$$(\vec{p}\vec{\sigma})\psi = \begin{cases} p\psi & (A \neq 0, \quad B = 0) \\ -p\psi & (A = 0, \quad B \neq 0) \end{cases}$$

oder

$$\sum_k \psi_k^* (\vec{p}\vec{\sigma}) \psi_k = p(|A|^2 - |B|^2).$$

Man kann $|A|^2$ bzw. $|B|^2$ also deuten als die Wahrscheinlichkeit, daß die Spinrichtung der Richtung des Impulses gleich- bzw. entgegengesetzt gerichtet ist.

Im nichtrelativistischen Limes, wo der Impuls p klein gegen mc ist ($C \approx S \approx 1/\sqrt{2}$) vereinfachen sich die Formeln (172), (174), (176) unter Vernachlässigung von Termen der relativen Größenordnung p/mc zu

$$E = mc^2 + \frac{p^2}{2m} \qquad E = -mc^2 - \frac{p^2}{2m}$$

$$\vec{p} = m\vec{v} \qquad \vec{p} = -m\vec{v}$$

$$a_1 \approx a_3 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(A^{(+)}\alpha - B^{(+)}\beta^*) \qquad a_1 \approx -a_3 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(A^{(-)}\alpha - B^{(-)}\beta^*)$$

$$a_2 \approx a_4 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(A^{(+)}\beta + B^{(+)}\alpha^*) \qquad a_2 \approx -a_4 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(A^{(-)}\beta + B^{(-)}\alpha^*)$$

(178a) (178b)

Der Fall (178a) entspricht genau dem, was aus der PAULIschen Spinbehandlung des unrelativistischen Problems folgen würde. Man hat praktisch nur mit einer zweikomponentigen Wellenfunktion $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$ zu tun, denn ψ_1 und ψ_3,

und ebenso ψ_2 und ψ_4 unterscheiden sich nur um Terme von der relativen Größenordnung p/mc. Auch die Situation, die durch Superposition vieler DE-BROGLIE-Wellen mit kleinem p/mc entsteht, wird näherungsweise beschrieben durch

$$\psi_1 \approx \psi_3, \qquad \psi_2 \approx \psi_4, \qquad E \approx mc^2. \tag{179}$$

Wenn äußere Kräfte vorhanden sind, die im Laufe der Zeit den Impuls immer klein lassen gegen mc, bleiben diese Relationen ebenfalls gültig. Hätte man dagegen mit einem Grenzfall zu tun, wo bei kleinem Impuls die Energie in erster Näherung gleich $-mc^2$ ist, so gilt:

$$\psi_1 \approx -\psi_3, \qquad \psi_2 \approx -\psi_4, \qquad E \approx -mc^2. \tag{180}$$

Auch der Grenzfall $p \gg mc$ [$\chi \approx 0$ in (175)] ist interessant. Für $E > 0$ verschwindet A praktisch aus ψ_3, ψ_4 und B aus ψ_1, ψ_2; für $E < 0$ ist die Sachlage gerade umgekehrt. Gruppen- und Phasengeschwindigkeit sind praktisch beide gleich c:

$$\begin{array}{llll} E \approx pc & & E \approx -pc & \\ v \approx c & & v \approx c & \\ a_1 = A^{(+)}\alpha & a_3 = -B^{(+)}\beta^* & a_1 = -B^{(-)}\beta^* & a_3 = -A^{(-)}\alpha \\ a_2 = A^{(+)}\beta & a_4 = B^{(+)}\alpha^* & a_2 = B^{(-)}\alpha^* & a_4 = -A^{(-)}\beta \end{array} \tag{181}$$

Betrachten wir jetzt die Lösungen der DIRAC-Gleichung bei *Anwesenheit eines äußeren Feldes*. Unserer Ableitung aus der klassischen HAMILTON-Gleichung gemäß darf man vermuten, daß eine „Wellengruppe", die zur Illustration einer klassischen Situation geeignet ist [d. h. einer Situation, in der man dem Elektron zu einem gegebenen Zeitpunkt t_0 einen ungefähren Ort, einen ungefähren kinetischen Impuls, sowie ungefähre positive kinetische Energie[1]) beilegen kann, alles in Übereinstimmung mit HEISENBERGS Unbestimmtheitsrelationen], sich annähernd nach den klassischen Gesetzen der Elektronentheorie bewegen wird. Dabei soll das äußere Feld natürlich genügend „langsam veränderlich" sein.

Es erhebt sich aber die Frage, ob bei einem Versuch, bei dem eine solche Situation realisiert ist, etwas von dem Spin „bemerkbar" ist, d. h. *ob Versuche an Elektronen, deren Resultat näherungsweise auf Grund einer klassischen Partikelvorstellung gedeutet werden kann, auf die Anwesenheit eines Spins zu schließen erlauben.* Man könnte z. B. denken an Ablenkung von Elektronen in einem Magnetfelde, dem STERN-GERLACH-Versuch bei ungeladenen Atomsystemen entsprechend. Vor allem BOHR hat diese Frage verneint[2]); an Beispielen hat er nachgewiesen, daß die unvermeidliche „Verschmierung" der

[1]) Man hätte etwa Φ, $\vec{\mathfrak{A}}$ so zu eichen, daß sie am betrachteten Raumzeitpunkt gleich Null sind und sodann die Wellenkomponenten so zu wählen, daß sie einer Superposition von Termen (171) mit lauter positiven E-Werten entsprechen würden, wenn das äußere Feld gar nicht anwesend wäre.

[2]) N. BOHR, Solvay-Kongreß 1930. (Gauthier-Villars 1931.)

Wellenpakete immer eine Unbestimmtheit zur Folge hat, die mindestens von derselben Größenordnung ist wie der Einfluß des Spins. PAULI hat die Sachlage an Hand einer approximativen Lösung der DIRAC-Gleichung nach dem Schema des § 27 genauer diskutiert[1]). Der Umstand, daß unsere klassische HAMILTONsche Gl. (147) eigentlich nur eine klassische Bedeutung hat im Limes für $\vec{S}$ sehr klein, weist ebenfalls darauf hin, daß man bei der Herstellung einer approximativen Lösung der DIRAC-Gleichungen, die einer klassischen Deutung fähig ist, die Terme, die den Spin enthalten, einfach weglassen darf. Wir verzichten auf die genauere Diskussion dieser Frage.

Wir wollen jetzt zeigen, daß die *Lösung der Dirac-Gleichungen im nichtrelativistischen Grenzfalle* gerade zu der nichtrelativistischen Behandlung PAULIS führt, bei der von dem HAMILTONschen Energieausdruck (23) ausgegangen wird; die Frage dieses Grenzübergangs wurde auf S. 282 schon gelegentlich berührt. Es empfiehlt sich, anstatt $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ vier neue Wellenfunktionen $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \chi_4$ einzuführen mittels:

$$\begin{array}{cccc} \chi_1 = \psi_1 + \psi_3 & \chi_2 = \psi_2 + \psi_4 & \chi_3 = \psi_1 - \psi_3 & \chi_4 = \psi_2 - \psi_4 \\ = \psi_{\frac{1}{2}} + \chi^\dagger_{\frac{1}{2}} & = \psi_{-\frac{1}{2}} + \chi^\dagger_{-\frac{1}{2}} & = \psi_{\frac{1}{2}} - \chi^\dagger_{\frac{1}{2}} & = \psi_{-\frac{1}{2}} - \chi^\dagger_{-\frac{1}{2}} \end{array} \tag{182}$$

Diese neuen Funktionen haben die Eigenschaft, daß bei Situationen, wo die Geschwindigkeit des Elektrons klein gegen die Lichtgeschwindigkeit ist, und wo die Energie des Systems in der Nähe von mc^2 liegt, χ_3 und χ_4 immer sehr klein sind (von der relativen Größenordnung $v/c \approx p/mc$) verglichen mit χ_1, χ_2 [vgl. (179)]. Bei der Behandlung mehrerer Probleme ist es vorteilhaft, diese Funktionen einzuführen (vgl. S. 302, 410).

Addition bzw. Subtraktion von (149) und (150) ergeben [unter Benutzung der Abkürzungen (156)] die Formeln:

$$\begin{array}{l} \varepsilon \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} - (\vec{\pi}\vec{\sigma}) \begin{pmatrix} \chi_3 \\ \chi_4 \end{pmatrix} = mc \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} \\ \varepsilon \begin{pmatrix} \chi_3 \\ \chi_4 \end{pmatrix} - (\vec{\pi}\vec{\sigma}) \begin{pmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \end{pmatrix} = -mc \begin{pmatrix} \chi_3 \\ \chi_4 \end{pmatrix} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} (\varepsilon - mc)\chi_{\frac{1}{2}} = (\vec{\pi}\vec{\sigma})\chi_{\frac{3}{4}} \\ (\varepsilon + mc)\chi_{\frac{3}{4}} = (\vec{\pi}\vec{\sigma})\chi_{\frac{1}{2}}. \end{array} \tag{183}$$

Diese Gleichungen können auch in der Form:

$$[\varepsilon - (\vec{\pi}\vec{\sigma})\varrho_x - mc\,\varrho_z]\chi = 0 \tag{184}$$

zusammengefaßt werden, wenn die Operatoren ϱ_x und ϱ_z in derselben Weise auf die χ wirken, wie sie früher auf die ψ wirkten [vgl. (153) und (155)]. Gl. (184) liefert übrigens ein Beispiel für eine andere Wahl der Operatoren α in DIRACS Gleichung als die durch (157), (158) getroffene (vgl. S. 286, Fußn. 2)

$$\varrho_x\sigma_x = \alpha_1, \quad \varrho_x\sigma_y = \alpha_2, \quad \varrho_x\sigma_z = \alpha_3, \quad \varrho_z = \alpha_4. \tag{185}$$

Die Äquivalenz von (157) und (184) ist ohne weiteres klar. Die expliziten Formeln für Wahrscheinlichkeitsstrom u. dgl. mit Hilfe der χ gestalten sich

[1]) W. PAULI, Helv. phys. Acta **5**, 179. 1932.

aber anders. Gl. (185) entspricht der von DIRAC historisch zuerst getroffenen Wahl für die α[1]).

Wir eliminieren χ_4^3 aus (183):

$$\chi_4^3 = \frac{1}{\varepsilon + mc}(\vec{\pi}\vec{\sigma})\,\chi_2^1, \quad (\varepsilon - mc)\,\chi_2^1 = (\vec{\pi}\vec{\sigma})\frac{1}{\varepsilon + mc}(\vec{\pi}\vec{\sigma})\,\chi_2^1$$
$$\left(\varepsilon - mc - (\vec{\pi}\vec{\sigma})\frac{1}{\varepsilon + mc}(\vec{\pi}\vec{\sigma})\right)\chi_2^1 = 0. \tag{186}$$

Unter der Annahme, die Bedeutung des inversen Operators $1/(\varepsilon + mc)$ sei genügend definiert, haben wir in (186) eine Wellengleichung vor uns, in der der auf χ_1, χ_2 wirkende Operator — im Gegensatz zum Operator (147) — hermitesch ist. Wir führen jetzt die vorrelativistische Energie E_v ein:

$$\varepsilon = mc + \frac{E_v + e\Phi}{c}.$$

und entwickeln:

$$\frac{1}{\varepsilon + mc} = \frac{1}{2mc} - \frac{E_v + e\Phi}{4m^2c^3}$$

Gl. (186) wird sodann, nach Multiplikation mit c:

$$\left(E_v + e\Phi - \frac{(\vec{\pi}\vec{\sigma})^2}{2m} + \frac{(\vec{\pi}\vec{\sigma})(E_v + e\Phi)(\vec{\pi}\vec{\sigma})}{4m^2c^2}\right)\chi_2^1 = 0. \tag{187}$$

Unter Benutzung der Bedeutung von $\vec{p}$ und E_v als Operatoren [vgl. (146) und S. 36] findet man nach kurzer Rechnung, in eichinvarianter Schreibweise, bis auf Größen, die c^3 usw. im Nenner haben:

$$\left[E_v + e\Phi - \frac{|\vec{\pi}|^2}{2m} + \frac{|\vec{\pi}|^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar e}{2mc}\left(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{H}} + \frac{1}{2mc}[\vec{\mathfrak{E}}\vec{\pi}]\right)\right]\chi_2^1 = 0. \tag{188}$$

Somit haben wir die früher benutzte SCHRÖDINGER-Gleichung der PAULIschen Spinbehandlung [vgl. (23)] wieder zurückgewonnen.

Der Term $\pi^2/2m$ entspringt dem Term $(\vec{\pi}\vec{\sigma})^2/2m$; wegen der Nichtvertauschbarkeit der Komponenten von $\vec{\pi} = \vec{p} + \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}$ gibt dieser aber auch Anlaß zum Spinglied $(\vec{\sigma}\vec{\mathfrak{H}})$. Die Korrektion $\pi^4/8m^3c^2$ in der kinetischen Energie und die Korrektion im Spingliede stammen vom vierten Terme in (187). Diesen schreibt man:

$$(\vec{\pi}\vec{\sigma})(E_v + e\Phi)(\vec{\pi}\vec{\sigma}) = (\vec{\pi}\vec{\sigma})^2(E_v + e\Phi) - ie\hbar(\vec{\pi}\vec{\sigma})(\vec{\mathfrak{E}}\vec{\sigma})$$
$$\approx |\vec{\pi}|^2(E_v + e\Phi) - ie\hbar(\vec{\pi}\vec{\sigma})(\vec{\mathfrak{E}}\vec{\sigma}).$$

$(E_v + e\Phi)$ wirkt jetzt direkt auf χ_2^1 und darf daher mit genügender Annäherung durch $|\vec{\pi}|^2/2m$ ersetzt werden. Der Term $-ie\hbar(\vec{\pi}\vec{\sigma})(\vec{\mathfrak{E}}\vec{\sigma})$ ist nicht mehr rein hermitesch: sein hermitescher Teil ist eben $e\hbar(\vec{\sigma}[\vec{\pi}\vec{\mathfrak{E}}])$ oder $-e\hbar(\vec{\sigma}[\vec{\mathfrak{E}}\vec{\pi}])$ (der Unterschied dieser Terme ist vernachlässigbar). Auf den Term $-ie\hbar(\vec{\pi}\vec{\mathfrak{E}})$, der dem anti-hermiteschen Teil

[1]) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London **117**, 610. 1928.

entspricht, wurde zuerst von DARWIN aufmerksam gemacht[1]); in (188) haben wir ihn fortgelassen.

Während beim Gebrauch von (188) die Größe $\sum_k \chi_k^* \chi_k = |\chi_1|^2 + |\chi_2|^2$ sich als Wahrscheinlichkeitsdichte darbietet und früher auch von uns als solche benutzt wurde, wäre mit der genaueren Gleichung (187) nur

$$|\chi_1|^2 + |\chi_2|^2 + \frac{1}{4m^2c^2} \sum_k (\vec{\pi}^* \vec{\sigma}^*) \chi_k^* \cdot (\vec{\pi}\vec{\sigma}) \chi_k$$

der richtige Ausdruck für diese Größe. Letzterer Ausdruck stimmt innerhalb der in Rede stehenden Annäherung mit der nach der DIRAC-Theorie richtigen Formel

$$|\chi_1|^2 + |\chi_2|^2 + |\chi_3|^2 + |\chi_4|^2$$

überein, denn es gilt ja [vgl. (186)]:

$$\chi_{3,4} \approx \frac{(\vec{\pi}\vec{\sigma})}{2mc} \chi_{1,2}.$$

Nimmt man die Richtigkeit der DIRACschen Theorie an, so wird der Gebrauch von (188) also eventuell zu Fehlern von der Größenordnung $1/c^2$ führen können.

Eben das Auftreten des in (188) nicht mitgenommenen anti-hermiteschen DARWINschen Termes ist eine Anzeige für diese Schwierigkeit. Bei Problemen der Störungsrechnung, bei denen der (imaginäre) Erwartungswert dieses Termes in bezug auf den ungestörten (d. h. unter Vernachlässigung der Spinkräfte ermittelten) stationären Zustand verschwindet (z. B. beim Zentralfeldproblem), würde er aber keinen Einfluß auf die Energieberechnung bis einschließlich Gliedern der Ordnung $1/c^2$ haben.

Erst die Betrachtung der DIRAC-Gleichungen im äußeren Feld kann zeigen, daß die Schwierigkeit der negativen Masse eine reelle ist. Solange man sich auf das freie Teilchen beschränkte, bestand noch immer die Möglichkeit, diejenigen Lösungen (171), die negativer Energie entsprechen, als physikalisch unrealisierbar zu verwerfen, denn das Vorzeichen der Energie bleibt bei einer LORENTZ-Transformation dasselbe. Das einfachste Beispiel des Auftretens negativer Massen liefert das sogenannte *Kleinsche Paradoxon.*

Ein elektrostatisches Feld sei derart beschaffen, daß im Halbraum $z < 0$ (mit I bezeichnet) das Potential Φ gleich Null ist; an der xy-Ebene soll eine konstante, unendlich dünne Doppelschicht jedoch einen Potentialsprung $-\Phi_0$ hervorrufen, derart daß im Halbraum $z > 0$ (den wir mit II bezeichnen) $\Phi = -\Phi_0$ ist. Wenn ein Elektron, das in I mit der kinetischen Energie T parallel der z-Achse läuft, auf die Doppelschicht auftrifft, so wird es nach klassischer Auffassung und Rechnung nur dann in II geraten können, wenn die Ungleichung (in T sei die Ruheenergie mitgerechnet)

$$e\Phi_0 < T - mc^2$$

zutrifft; sonst wird es vollkommen reflektiert.

Behandelt man dasselbe Problem nach der Quantenmechanik und beschränkt man sich zunächst auf die unrelativistische Behandlung eines Massenpunkts, so findet man ein analoges Resultat. Für $e\Phi_0 < T - mc^2$ kann man eine Lösung

[1]) C. G. DARWIN, Proc. Roy. Soc. London **118**, 654. 1928.

der SCHRÖDINGER-Gleichung konstruieren, die der Superposition einer auffallenden und einer etwas schwächeren zurückgehenden DE-BROGLIE-Welle entspricht, in II aber durch eine einzige weitergehende DE-BROGLIE-Welle vertreten ist. Das heißt: Das aufprallende Teilchen hat eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, daß es die Doppelschicht durchdringt. Für $e\Phi_0 > T - mc^2$ findet man aber in I eine auffallende und gleich intensive zurücklaufende Welle, während in II ein mit wachsendem z exponentiell abnehmender Wellenvorgang herrscht: das Teilchen wird total reflektiert[1]).

Nach der DIRAC-Theorie werden die Rechnungen komplizierter durch das Auftreten von 4 Komponenten in der Wellenfunktion. Wenn $e\Phi_0$ kleiner als $T - mc^2$ ist, tritt die Welle zum Teil durch; ist $e\Phi_0$ nicht sehr viel größer als $T - mc^2$, so wird das Elektron totalreflektiert. KLEIN zeigte nun aber[2]), daß auch im Falle, wo folgende Ungleichung gilt:

$$e\Phi_0 > T + mc^2$$

das Elektron in II geraten kann, und zwar wird es dort in einem Zustand negativer Masse sein und dabei eine negative kinetische Energie T' besitzen, die gegeben ist durch

$$T' = T - e\Phi_0 < -mc^2.$$

Das Potential soll dazu mindestens die Größe $2mc^2/e$ (ungefähr 1 Million El.-Volt entsprechend) haben; es soll sie noch um den Überschuß, den T über mc^2 aufweist (d. h. die kinetische Energie ohne Ruheenergie), übertreffen.

Zur Durchrechnung des KLEINschen Problems setzen wir in I eine ankommende (Impuls p, Energie T) und eine reflektierte Welle (Impuls $-p$, Energie T) an, in II eine durchgehende Welle (Impuls $-p'$, kinetische Energie T', Energie T):

$$\text{I} \qquad \psi_k = a_k e^{\frac{i}{\hbar}(pz - Tt)} + a_k' e^{\frac{i}{\hbar}(-pz - Tt)};$$

$$\text{II} \qquad \psi_k = a_k'' e^{\frac{i}{\hbar}(-p'z - Tt)}$$

Unter Heranziehung der Bezeichnung in (175) definieren wir zwei reelle Winkel zwischen 0 und $\pi/2$:

$$\sin\chi = \frac{mc^2}{T}, \quad \sin\chi' = \frac{mc^2}{|T'|} = \frac{mc^2}{e\Phi_0 - T}, \quad p' = \frac{|T'|}{c}\cos\chi', \quad e\Phi_0 = mc^2\left(\frac{1}{\sin\chi} + \frac{1}{\sin\chi'}\right).$$

Einfachheitshalber habe der Spin stets die Richtung der positiven z-Achse. Es sind dann stets nur ψ_1 und ψ_3 von Null verschieden. Nach (176) gilt [in II kann (176) auch benutzt

[1]) Nötigenfalls kann man aus den Lösungen dieser Art, die einem engen Energiebereich angehören, eine Lösung so aufbauen, daß eine endliche Wellengruppe auf die Doppelschicht auffällt und sich entweder in eine durchgehende und zurückgehende Wellengruppe teilt ($e\Phi_0 < T - mc^2$) oder auch als Ganzes zurückkommt ($e\Phi_0 > T - mc^2$). Dadurch wird ein engerer Anschluß an die klassische Vorstellung gewonnen. Ganz unklassisch ist natürlich die von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, daß für $e\Phi_0 < T - mc^2$ auch noch teilweise Reflexion auftritt.

[2]) O. KLEIN, Z. Physik **53**, 157. 1929.

werden, wenn unter der Energie stets die kinetische verstanden wird: der Einfluß von Φ_0 äußert sich nur darin, daß die Zeitabhängigkeit der ψ von $e^{-\frac{i}{\hbar}T't}$ in $e^{-\frac{i}{\hbar}Tt}$ geändert wird]:

$$a_k \to \left(A^{(+)}\cos\frac{\chi}{2},\quad 0,\quad A^{(+)}\sin\frac{\chi}{2},\ 0\right);$$

$$a_k' \to \left(-B^{(+)}\sin\frac{\chi}{2},\quad 0,\ -B^{(+)}\cos\frac{\chi}{2},\ 0\right);$$

$$a_k'' \to \left(-B^{(-)}\cos\frac{\chi'}{2},\quad 0,\quad B^{(-)}\sin\frac{\chi'}{2},\ 0\right).$$

Für $z = 0$ soll zu allen Zeiten als Randbedingung $\psi_k(\mathrm{I}) = \psi_k(\mathrm{II})$ gelten:

$$A^{(+)}\cos\frac{\chi}{2} - B^{(+)}\sin\frac{\chi}{2} = -B^{(-)}\cos\frac{\chi'}{2} \qquad B^{(+)} = -A^{(+)}\frac{\sin\frac{1}{2}(\chi+\chi')}{\cos\frac{1}{2}(\chi-\chi')}$$

$$A^{(+)}\sin\frac{\chi}{2} - B^{(+)}\cos\frac{\chi}{2} = B^{(-)}\sin\frac{\chi'}{2} \qquad B^{(-)} = -A^{(+)}\frac{\cos\chi}{\cos\frac{1}{2}(\chi-\chi')}.$$

Die Wahrscheinlichkeitsströme, die einfallender, reflektierter und durchgehender Welle entsprechen, sind gegeben durch:

$$\frac{\mathfrak{S}}{c} = |A^{(+)}|^2\frac{v}{c} = |A^{(+)}|^2\cos\chi, \qquad \frac{\mathfrak{S}'}{c} = -|A^{(+)}|^2\frac{\sin^2\frac{1}{2}(\chi+\chi')}{\cos^2\frac{1}{2}(\chi-\chi')}\cos\chi,$$

$$\frac{\mathfrak{S}''}{c} = |A^{(+)}|^2\frac{\cos^2\chi}{\cos^2\frac{1}{2}(\chi-\chi')}\cos\chi',$$

und man bestätigt leicht den Erhaltungssatz:

$$\mathfrak{S} + \mathfrak{S}' = \mathfrak{S}''.$$

Die Wahrscheinlichkeit für Reflexion bzw. Durchgang des Teilchens ist gegeben durch:

$$w_r = \frac{|B^{(+)}|^2}{|A^{(+)}|^2} = \frac{1-\cos(\chi+\chi')}{1+\cos(\chi-\chi')}, \qquad w_d = 1 - w_r.$$

Im Limes, wo $e\Phi_0 = T + mc^2$ und wo Durchgang gerade stattfinden kann, gilt

$$\chi' = \pi/2, \qquad w_r = 1, \qquad w_d = 0.$$

Im Limes $e\Phi_0 \to \infty$ gilt

$$\chi' = 0, \qquad w_r = \frac{1-\cos\chi}{1+\cos\chi}, \qquad w_d = \frac{2\cos\chi}{1+\cos\chi} = \frac{2}{1+\frac{1}{\sqrt{1-(mc^2/T)^2}}}.$$

Liegt $e\Phi_0$ zwischen $T - mc^2$ und $T + mc^2$, so fällt die Wellenbewegung in II für wachsendes z exponentiell ab (p' negativ imaginär) und wird durch eine in (176) nicht unmittelbar enthaltene Lösung der DIRAC-Gleichungen dargestellt.

Die KLEINsche Überlegung zeigt tatsächlich, daß man im Rahmen der DIRACschen Theorie den Zuständen negativer Masse nicht entgehen kann. Das Argument würde vielleicht an Überzeugungskraft gewinnen, wenn man einen Fall konstruieren könnte, bei dem ein Teilchen, das ursprünglich im Raumgebiet I war, später im *selben* Raumgebiet mit negativer Masse auftritt (und nicht gerade in II). Wegen der Erhaltung der Energie müßte man dabei entweder die Möglichkeit eines Zusammenstoßes in II mit einem zweiten Teilchen berücksichtigen, bei dem das erste mindestens die Energie $mc^2 + T$ verliert, oder auch — wenn man nur mit einem Teilchen rechnen will — die Wirkung zeitlich variabler äußerer Kräfte berücksichtigen. Letzteres würde jedoch

deshalb wenig Sinn haben, weil der Energieaustausch zwischen Elektron und äußerem elektromagnetischen Feld ohne Berücksichtigung der Quantelung dieses Feldes („Strahlungsquanten") sowieso zu experimentell unrichtigen Resultaten führen würde; wir begnügen uns daher mit der Bemerkung, daß in der Quantentheorie der Strahlung, von der der achte Abschnitt handeln wird, die Schwierigkeit der negativen Masse in voller Stärke bestehen bleibt. Die Hoffnung, daß die in der Natur vorkommenden äußeren Kräfte eben solcher Art sind, daß die negativen Massen ausbleiben, und daß das von KLEIN betrachtete Feld, und ähnliche Felder mit derselben Eigenschaft, nicht Gegenstand der Betrachtung bilden dürfen, muß im Lichte der Strahlungstheorie wohl ganz aufgegeben werden.

DIRAC hat 1930 mit seiner „Löchertheorie"[1]) einen ganz neuen Ausweg aus der Schwierigkeit der negativen Masse angebahnt; das von uns noch nicht behandelte PAULIsche Ausschließungsprinzip spielt dabei eine fundamentale Rolle. Typisch für diese Theorie ist vor allem das Ergebnis, daß neben den gewöhnlichen negativen Elektronen auch positiv geladene Teilchen mit derselben Masse und Spineigenschaft auftreten können, und daß die totale Anzahl der Elektronen im allgemeinen nicht erhalten bleibt, wohl aber ihre Gesamtladung.

Wenn auch die Resultate dieser Theorie in Verbindung mit den Ergebnissen der letzten Jahre über „Paarerzeugung" und „Paarvernichtung" auf einen beträchtlichen Wahrheitsgehalt hinweisen, so ist sie doch weit davon entfernt, in ungezwungener, physikalisch befriedigender Weise ein geschlossenes Ganzes zu bilden[2]). Ihre ungeklärten Punkte hängen tief mit der Unzulänglichkeit unserer heutigen Beschreibung von Strahlungsfeld und Teilchen (vgl. § 90) zusammen, und ihre Behandlung liegt außerhalb des Rahmens dieses Buches.

Die DIRAC-Theorie des Elektrons stellt eine vertiefte Theorie der *Wechselwirkung zwischen mehreren Elektronen* in Aussicht. Jedem Elektron wären, außer 3 Raumkoordinaten x_i, y_i, z_i, zwei Argumente s_i, r_i der auf S. 284 beschriebenen Art zuzuordnen, und anstatt mit der 2^N-komponentigen Wellenfunktion (75) hätte man mit einer 4^N-komponentigen Funktion

$$\Psi_{s_1, r_1; s_2, r_2; \ldots s_N, r_N}(x_1, y_1, z_1; \ldots x_N, y_N, z_N; t)$$

zu operieren. Im Grenzfall freier Elektronen wäre der Energieoperator durch [vgl. (164)]

$$H_{\mathrm{op}}^{(0)} = c \sum_i [(\vec{\alpha}^{(i)} \vec{p}_i) + \alpha_4^{(i)} mc]$$

gegeben, wo $\vec{\alpha}^{(i)}(\alpha_1^{(i)}, \alpha_2^{(i)}, \alpha_3^{(i)})$, $\alpha_4^{(i)}$ auf die Argumente s_i, r_i wirken, und zwar in der in (154) angegebenen Weise. Die Eigenfunktionen können in der Form von Produkten von den einzelnen Elektronen zugeordneten DE BROGLIE-Wellen (171) geschrieben werden.

---

[1]) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London **126**, 360. 1930. Vgl. auch S. 341.

[2]) Vgl. P. A. M. DIRAC, Proc. Cambridge philos. Soc. **30**, II, 150. 1934; W. HEISENBERG, Z. Physik **90**, 209. 1934; V. WEISSKOPF, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. XIV, **6**. 1936.

Man kann nun versuchen, eine punktmechanische Beschreibung der Wechselwirkung zu erzielen, indem man zu $H_{\mathrm{op}}^{(0)}$ neue Terme hinzufügt. Dieses Verfahren kann unmöglich zu einer allgemeingültigen, streng relativistischen Theorie führen (vgl. § 81)[1]; folgender Ansatz liefert aber voraussichtlich richtige Resultate in nicht streng relativistischer Näherung.

Wir betrachten zwei Elektronen, 1 und 2. Die Wirkung von 2 auf 1 wäre nach (164) durch ein Zusatzglied im HAMILTON-Operator

$$-e\Phi_1 + e(\vec{\alpha}^{(1)}\vec{\mathfrak{A}}_1) \tag{188 A}$$

beschreibbar, wo Φ_1, $\vec{\mathfrak{A}}_1$ die Potentiale des von 2 erzeugten elektromagnetischen Feldes an der Stelle von 1 sind. Für diese Potentiale ist nur wesentlich, daß das Feld mittels (2. 99) aus ihnen abgeleitet werden kann; die Gl. (2. 100) sind unwesentlich. Wählen wir

$$\operatorname{div}\vec{\mathfrak{A}}_1 = 0,$$

so gilt streng [vgl. (8. 143)]

$$\Phi_1 = -\frac{e}{r_{12}},$$

wo r_{12} den Abstand der beiden Elektronen bedeutet. Das Magnetfeld $\vec{\mathfrak{H}}_1$ an der Stelle von 1 wäre nach klassischer Anschauung in erster Näherung gleich

$$\vec{\mathfrak{H}}_1 = -\frac{e}{c}\frac{[\vec{r}_{12}\vec{v}_2]}{{r_{12}}^3}$$

(BIOT-SAVARTsches Gesetz), wo $\vec{r}_{12}$ der Radiusvektor von 1 nach 2 und $\vec{v}_2$ die Geschwindigkeit von 2 ist. Das divergenzlose Vektorpotential dieses Feldes lautet, wie man leicht nachrechnet[2]):

$$\vec{\mathfrak{A}}_1 = -\frac{e}{2cr_{12}}\left(\vec{v}_2 + \frac{\vec{r}_{12}(\vec{r}_{12}\vec{v}_2)}{{r_{12}}^2}\right). \tag{188 B}$$

Ersetzt man $\vec{v}_2$ durch den DIRACschen Operator $c\vec{\alpha}^{(2)}$ [vgl. (168)], so nimmt also (188 A) die Form

$$\frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{2r_{12}}\left(\vec{\alpha}^{(1)}\vec{\alpha}^{(2)} + \frac{(\vec{\alpha}^{(1)}\vec{r}_{12})(\vec{\alpha}^{(2)}\vec{r}_{12})}{{r_{12}}^2}\right)$$

an. Wegen ihrer Symmetrie in 1 und 2 stellt sie automatisch auch die Beeinflussung von 2 durch 1 dar. So sind wir zum *Breitschen Energieoperator für das Zweielektronenproblem* gelangt[3]):

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{op}} = {} & c(\vec{\alpha}^{(1)}\vec{p}_1) + c(\vec{\alpha}^{(2)}\vec{p}_2) + (\alpha_4^{(1)} + \alpha_4^{(2)})\,mc^2 \\ & + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{2r_{12}}\left((\vec{\alpha}^{(1)}\vec{\alpha}^{(2)}) + \frac{(\vec{\alpha}^{(1)}\vec{r}_{12})(\vec{\alpha}^{(2)}\vec{r}_{12})}{{r_{12}}^2}\right). \end{aligned} \tag{188 C}$$

[1]) Wie man im Falle von *schwacher* Wechselwirkung zwischen schnellen Elektronen streng relativistisch rechnen kann, hat CHR. MÖLLER gezeigt (Z. Physik **70**, 786. 1931).

[2]) In der klassischen Punktmechanik, in der von Spins keine Rede ist, gelangt man mit Hilfe dieses Ausdrucks mühelos zu den DARWINschen Termen in (3. 76).

[3]) G. BREIT, Physic. Rev. **34**, 553. 1929; **36**, 383. 1930; **39**, 616. 1932.

Man kann diesen Ausdruck leicht ergänzen durch Terme, welche die Beeinflussung beider Elektronen durch ein äußeres Feld zum Ausdruck bringen (z. B. das Kernfeld im neutralen Heliumatom[1])); ihre Verallgemeinerung auf mehr als zwei Elektronen liegt ebenfalls auf der Hand.

Die Wellenfunktion des Zweielektronenproblems enthält jetzt 16 Komponenten. Wählt man für die $\vec{\alpha}$, α_4 beider Elektronen die Darstellung (185), so gibt es nur vier „große" Komponenten, die durch eine Funktion Ψ_{s_1, s_2} vom Typus (75) darstellbar sind, und man kann, in einer Weise, die der Rechnung auf S. 296 sehr ähnlich ist, die „kleinen" Komponenten eliminieren, um so zu einem nicht streng relativistischen HAMILTON-Operator vom Typus (79) zu gelangen. Diese Rechnung wurde von BREIT ausgeführt; er wurde gerade zu jenem Energieausdruck (32) geführt, den wir früher aus der klassischen Spintheorie abgeleitet haben. Dieser Ausdruck enthält sowohl die DARWINschen Terme aus (3. 76), in der keine Spinkomponenten vorkommen, wie die „Spin-Bahn"-Koppelung und die „Spin-Spin"-Koppelung, die in (33) auftreten.

Es ist befriedigend, daß diese verwickelten Ausdrücke alle implizite in der einfachen Formel (188 C) enthalten sind. Diese besitzt nichtdestoweniger nur annähernde Gültigkeit; darauf deutet der von BREIT betonte Umstand hin, daß das letzte Glied in (188 C) formal als ein kleines Störungsglied zu behandeln ist; man wird zu falschen Resultaten geführt, wenn man seinen Einfluß in höherer als erster Näherung berücksichtigt.

§ 66. Das Elektron im Zentralfelde nach der Dirac-Theorie.

Eines der wichtigsten neuen Ergebnisse der DIRACschen Theorie des Spinelektrons war die Lösung des *Problems eines Elektrons in einem elektrostatischen Kraftfelde zentraler Symmetrie*, im besonderen des *Elektrons im Coulombfeld* (wasserstoffähnliches Atom). Wir gehen von der Form (183) der DIRAC-Gleichungen aus und schreiben sie, da jetzt

$$e\Phi = -U(r), \qquad \vec{\mathfrak{A}} = 0$$

gilt, in der Form:

$$\left(\frac{E_{\mathrm{op}} - U}{c} - mc\right)\chi_{\frac{1}{2}} = (\vec{p}_{\mathrm{op}}\,\vec{\sigma})\,\chi_{\frac{3}{4}}$$
$$\left(\frac{E_{\mathrm{op}} - U}{c} + mc\right)\chi_{\frac{3}{4}} = (\vec{p}_{\mathrm{op}}\,\vec{\sigma})\,\chi_{\frac{1}{2}},$$

wo $U(r)$ die potentielle Energie des Elektrons im Zentralfelde ist.

Die stationären Zustände entsprechen [vgl. (2. 27)] einer Lösung:

$$\chi_k = \varphi_k(x, y, z)\, e^{-\frac{iE}{\hbar}t} \qquad (k = 1, 2, 3, 4),$$

[1]) Vgl. H. BETHE, Handbuch der Physik Bd. **24**, 1, S. 378ff. 1933.

wo der Energieeigenwert und die Energieeigenfunktionen aus

$$\begin{aligned}\left(\frac{E-U}{c}-mc\right)\varphi_{\frac{1}{2}} &= (\vec{p}_{\mathrm{op}}\vec{\sigma})\varphi_{\frac{3}{4}}\\ \left(\frac{E-U}{c}+mc\right)\varphi_{\frac{3}{4}} &= (\vec{p}_{\mathrm{op}}\vec{\sigma})\varphi_{\frac{1}{2}}\end{aligned} \tag{189}$$

zu ermitteln sind.

Da die Form dieser Gleichungen unabhängig von der Lage des räumlichen Koordinatensystems ist, folgt die Erhaltung des Impulsmomentes (vgl. S. 290), und man wird die Eigenfunktionen φ_k so einrichten können, daß sie gleichzeitig Eigenfunktionen von J^2_{op} und $J_{z\mathrm{op}}$ sind, wo $\vec{J}_{\mathrm{op}}$ den Impulsmomentoperator (170) bezeichnet.

Schreibt man vorübergehend für φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 die Symbole $\varphi_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$, $\varphi_{-\frac{1}{2},\frac{1}{2}}$, $\varphi_{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$, $\varphi_{-\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}$, zusammenfassend $\varphi_{s,w}(s=\pm\frac{1}{2},\ w=\pm\frac{1}{2})$, so wirkt $\vec{J}_{\mathrm{op}}$ gar nicht auf das Argument w, und die Frage der Eigenfunktionen von J^2_{op}, $J_{z\mathrm{op}}$ ist zurückgeführt auf das analoge Problem, das in § 59 bei der nichtrelativistischen Spinbehandlung gelöst wurde.

Bei vorgegebenen (halbzahligen) Werten der Quantenzahlen j (totales Impulsmoment) und $m_j=\mu$ (Impulsmoment entlang der z-Achse) gab es — abgesehen von einem vom Radius abhängigen Faktor — nur zwei linear unabhängige Eigenfunktionen [vgl. (64)]:

$$\begin{aligned} j=l+\tfrac{1}{2},\quad \mu=m+\tfrac{1}{2}\qquad Q^{(+)}_{j,\mu}=(Q^{m+\frac{1}{2}}_{l+\frac{1}{2}}=)\begin{pmatrix}\sqrt{\frac{j+\mu}{2j}}\,\underline{P}^{\mu-\frac{1}{2}}_{j-\frac{1}{2}}\\ \sqrt{\frac{j-\mu}{2j}}\,\underline{P}^{\mu+\frac{1}{2}}_{j-\frac{1}{2}}\end{pmatrix}\\ j=l-\tfrac{1}{2},\quad \mu=m+\tfrac{1}{2}\qquad Q^{(-)}_{j,\mu}=(Q^{m+\frac{1}{2}}_{l-\frac{1}{2}}=)\begin{pmatrix}\sqrt{\frac{j-\mu+1}{2j+2}}\,\underline{P}^{\mu-\frac{1}{2}}_{j+\frac{1}{2}}\\ -\sqrt{\frac{j+\mu+1}{2j+2}}\,\underline{P}^{\mu+\frac{1}{2}}_{j+\frac{1}{2}}\end{pmatrix}\end{aligned} \tag{190}$$

Es sind $Q^{(+)}$, $Q^{(-)}$ Funktionen von s, deren Komponenten in der angegebenen Weise mittels polarer Kugelfunktionen ausgedrückt werden können. μ kann die Werte $j, j-1, \ldots -j$ annehmen. Man beachte, daß $\underline{P}^m_l$ immer verschwindet, wenn $|m|>l$.

Die gesuchten Eigenfunktionen von (189) hängen nun aber auch noch von w ab. Der allgemeinste Ansatz lautet also:

$$\begin{aligned}\varphi_{\frac{1}{2}} &= \varphi_{s,\frac{1}{2}} = A(r)\,Q^{(+)}_{j,\mu} + B(r)\,Q^{(-)}_{j,\mu}\\ \varphi_{\frac{3}{4}} &= \varphi_{s,-\frac{1}{2}} = C(r)\,Q^{(+)}_{j,\mu} + D(r)\,Q^{(-)}_{j,\mu}.\end{aligned} \tag{191}$$

Einsetzen in (189) zeigt zunächst, daß folgende Vereinfachung in (191) erlaubt ist:

$$\text{entweder}\quad B=C=0\qquad\text{oder}\qquad A=D=0. \tag{192}$$

Beweis: Man führe vorübergehend statt x, y, z die neuen Koordinaten

$$x' = -x, \qquad y' = -y, \qquad z' = -z$$

ein (Spiegelungstransformation). Der Radius $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ geht dabei unverändert über in $r = \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2}$[1]). Ferner geht

$$\vec{p}_{\mathrm{op}}\left(p_{x\,\mathrm{op}} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, \ldots\right) \text{ in } -\vec{p}_{\mathrm{op}}'\left(p_{x'\,\mathrm{op}} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x'}, \ldots\right)$$

über, so daß im gespiegelten Koordinatensystem (189) zu

$$\begin{aligned}
&\left(\frac{E - U(r')}{c} - mc\right)\underset{2}{\varphi_1'} = (\vec{p}_{\mathrm{op}}'\vec{\sigma})\,\underset{4}{\varphi_3'}, \qquad \underset{2}{\varphi_1'}(x', y', z') = \underset{2}{\varphi_1}(-x, -y, -z),\\
&\left(\frac{E - U(r')}{c} + mc\right)\underset{4}{\varphi_3'} = (\vec{p}_{\mathrm{op}}'\vec{\sigma})\,\underset{2}{\varphi_1'}, \qquad \underset{4}{\varphi_3'}(x', y', z') = -\underset{4}{\varphi_3}(-x, -y, -z).
\end{aligned} \tag{193}$$

wird. Für die Kugelfunktionen $\underline{P}_l^m$ gilt aber, ihrer Ableitung aus einem harmonischen Polynom $H_l(xyz)$ l-ten Grades gemäß:

$$\underline{P}_l^m(x, y, z) = \underline{P}_l^m(-x', -y', -z') = (-1)^l \underline{P}_l^m(x', y', z'),$$

was wir, unter Einführung der Raumrichtung ω auch so schreiben können:

$$\underline{P}_l^m(\omega) = (-1)^l \underline{P}_l^m(\omega').$$

Einführung in (190) gibt

$$Q_{j,\mu}^{(\pm)}(\omega, s) = (-1)^{j \mp \frac{1}{2}} Q_{j,\mu}^{(\pm)}(\omega', s).$$

Die φ' in (193) sind also, wegen (191), gegeben durch:

$$\begin{aligned}
\underset{2}{\varphi_1'} &= (-1)^{j-\frac{1}{2}}(A\,Q^{(+)} - BQ^{(-)}),\\
\underset{4}{\varphi_3'} &= (-1)^{j\ \frac{1}{2}}(-C\,Q^{(+)} + DQ^{(-)}).
\end{aligned}$$

Da die φ' aber gemäß (193) genau dieselbe Gleichung erfüllen wie die φ [vgl. (189)], heißt das: Wenn φ in (191) eine Eigenfunktion ist so bekommt man durch Vorzeichenwechsel von B und C eine andere Eigenfunktion φ', die zum selben Eigenwert gehört. Es sind also auch $\varphi + \varphi'$ und $\varphi - \varphi'$ Eigenfunktionen und diese entsprechen eben der Vereinfachung (192)[2]). Nur wenn eine zufällige Entartung vorliegt, werden $\varphi + \varphi'$ und $\varphi - \varphi'$ beide von Null verschieden sein.

Im Falle $B = C = 0$ setzen wir:

$$\underset{2}{\varphi_1} = \frac{F^{(+)}(r)}{r}\,Q_{j,\mu}^{(+)}; \quad \underset{4}{\varphi_3} = \frac{G^{(+)}(r)}{r}\,Q_{j,\mu}^{(-)}, \tag{194}$$

und (189) geht über in:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{E - U}{c} - mc\right)\frac{F^{(+)}}{r}\,Q_{j,\mu}^{(+)} &= (\vec{p}_{\mathrm{op}}\vec{\sigma})\,\frac{G^{(+)}}{r}\,Q_{j,\mu}^{(-)}\\
\left(\frac{E - U}{c} + mc\right)\frac{G^{(+)}}{r}\,Q_{j,\mu}^{(-)} &= (\vec{p}_{\mathrm{op}}\vec{\sigma})\,\frac{F^{(+)}}{r}\,Q_{j,\mu}^{(+)}.
\end{aligned} \tag{195}$$

[1]) Es ist nicht zu empfehlen, auch die Spinbeschreibung an die neuen Koordinaten anzuschließen: die Spinoren $\underset{2}{\varphi_1}$ und $\underset{4}{\varphi_3}$ seien noch immer auf das alte x, y, z - System bezogen (vgl. S. 265). Für das Verhalten der Spinoren bei Spiegelung des Bezugssystems vgl. v. D. WAERDEN, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik. Berlin 1932.

[2]) In gruppentheoretischer Terminologie handelte es sich um die Ausreduktion von (191) in bezug auf die Spiegelungsgruppe.

Die Glieder auf der rechten Seite müssen, wenn man die Wirkung des Operators $(\vec{p}_{op}\vec{\sigma})$ explizite berechnet, automatisch die Q-Funktion der entgegengesetzten „Signatur" ergeben, multipliziert mit einer Funktion von r. Daher ist (195) zwei Gleichungen äquivalent, die zur Bestimmung der radialen Funktionen F und G und der zugehörigen Eigenwerte von E dienen sollen. Explizite erhält man:

$$\begin{aligned}\left(\frac{E-U}{c}-mc\right)F^{(+)} &= -i\hbar\left(G^{(+)\prime}+(j+\tfrac{1}{2})\frac{G^{(+)}}{r}\right),\quad G^{(+)\prime}=\frac{dG^{(+)}}{dr}\\ \left(\frac{E-U}{c}+mc\right)G^{(+)} &= -i\hbar\left(F^{(+)\prime}-(j+\tfrac{1}{2})\frac{F^{(+)}}{r}\right),\quad F^{(+)\prime}=\frac{dF^{(+)}}{dr}.\end{aligned} \tag{196}$$

Im Falle $A = D = 0$ setzen wir

$$\underset{2}{\varphi_1} = \frac{F^{(-)}(r)}{r}\,Q^{(-)}_{j,\mu}, \qquad \underset{4}{\varphi_3} = \frac{G^{(-)}(r)}{r}\,Q^{(+)}_{j,\mu} \tag{197}$$

und erhalten in ähnlicher Weise als Gleichungen für $F^{(-)}$ und $G^{(-)}$

$$\begin{aligned}\left(\frac{E-U}{c}-mc\right)F^{(-)} &= -i\hbar\left(G^{(-)\prime}-(j+\tfrac{1}{2})\frac{G^{(-)}}{r}\right)\\ \left(\frac{E-U}{c}+mc\right)G^{(-)} &= -i\hbar\left(F^{(-)\prime}+(j+\tfrac{1}{2})\frac{F^{(-)}}{r}\right).\end{aligned} \tag{198}$$

Zur Ableitung von (196) und (198) gehen wir aus von der Identität

$$\begin{aligned}(\nabla\vec{\sigma})\{U(r)\,V_s(\vec{r})\} &= (\vec{\sigma},\, V_s\,\mathrm{grad}\,U) + U(\nabla\vec{\sigma})\,V_s\\ &= \frac{dU}{dr}\left(\vec{\sigma},\frac{\vec{r}}{r}\right)V_s + U(\nabla\vec{\sigma})\,V_s,\end{aligned} \tag{199}$$

wo U eine beliebige Funktion des Radius r ist, während $V_s(\vec{r})$ eine zweikomponentige Spinfunktion von x, y, z, s ist.

Setzen wir

$$\left(\vec{\sigma},\frac{\vec{r}}{r}\right)Q^{(+)} = \alpha\,Q^{(-)}; \qquad \left(\vec{\sigma},\frac{\vec{r}}{r}\right)Q^{(-)} = \beta\,Q^{(+)},$$

so folgt aus $(\vec{\sigma},\vec{r}/r)^2 = 1$, daß $\alpha\beta = 1$ ist. Da die Q in (190) normiert sind, bildet $\begin{Vmatrix}0 & \alpha\\ \beta & 0\end{Vmatrix}$ eine hermitesche Matrix, und es sind α und β komplex konjugierte Phasenfaktoren. Unsere Definition (4.148), (4.161) der in (190) auftretenden polaren Kugelfunktionen ist so, daß — wie man leicht nachrechnet — für alle j- und μ-Werte gilt:

$$\alpha = \beta = 1.$$

Eine andere Wahl der Q würde übrigens nur das Verhältnis von F und G in (194) um einen konstanten Faktor ändern.

Sodann bemerken wir, daß die Komponenten der Spinfunktionen $r^{\pm j-\frac{1}{2}}Q^{(+)}$ und $r^{\pm(j+1)-\frac{1}{2}}Q^{(-)}$ harmonische Funktionen von x, y, z sind (sie haben ja, wenn H_l ein harmonisches Polynom l-ten Grades ist, die Form H_l oder $r^{-2l-1}H_l$). Der Operator $\Delta = (\nabla\vec{\sigma})^2$ auf sie angewandt ergibt also Null.

Da bis auf einen konstanten Faktor $(\nabla\sigma)\, r^{\pm(j+1)-\frac{1}{2}} Q^{(-)}$ gleich $r^{\pm(j+1)-\frac{3}{2}} Q^{(+)}$ sein muß, und ebenso $(\nabla\sigma)\, r^{\pm j-\frac{1}{2}} Q^{(+)}$ gleich $r^{\pm j-\frac{3}{2}} Q^{(-)}$, gilt also, daß mindestens einer der zwei Ausdrücke

$$(\nabla\vec{\sigma})\, r^a Q^{(+)} \qquad\qquad (\nabla\vec{\sigma})\, r^b Q^{(-)}$$

verschwindet für die folgenden 4 Wertpaare a, b:

a	b
$j - 1/2$	$j + 1/2$
$-j - 5/2$	$-j - 3/2$
$j - 1/2$	$j - 3/2$
$-j - 1/2$	$-j - 3/2$

Hieraus folgt eindeutig:

$$(\nabla\vec{\sigma})\, r^{j-\frac{1}{2}} Q^{(+)}_{j,\mu} = 0, \qquad\qquad (\nabla\vec{\sigma})\, r^{-j-\frac{3}{2}} Q^{(-)}_{j,\mu} = 0.$$

Anwendung von (199) auf (195) ergibt somit, da $\vec{p}_{\mathrm{op}} = -i\hbar\nabla$:

$$(\vec{p}_{\mathrm{op}}\vec{\sigma})\,\frac{G^{(+)}}{r}\,Q^{(-)} = -i\hbar\,(\nabla\vec{\sigma})\,\{(G^{(+)} r^{j+\frac{1}{2}})\,(r^{-j-\frac{3}{2}} Q^{(-)})\} = -i\hbar r^{-j-\frac{3}{2}} Q^{(+)} \frac{d}{dr}\,(G^{(+)} r^{j+\frac{1}{2}})$$

$$= -i\hbar\left(G^{(+)\prime} + (j+\tfrac{1}{2})\frac{G^{(+)}}{r}\right) Q^{(+)}$$

$$(\vec{p}_{\mathrm{op}}\vec{\sigma})\,\frac{F^{(+)}}{r}\,Q^{(+)} = -i\hbar\,(\nabla\vec{\sigma})\,\{(F^{(+)} r^{-j-\frac{1}{2}})\,(r^{j-\frac{1}{2}}\, Q^{(+)})\} = -i\hbar r^{j-\frac{1}{2}} Q^{(-)} \frac{d}{dr}\,(F^{(+)} r^{-j-\frac{1}{2}})$$

$$= -i\hbar\left(F^{(+)\prime} - (j+\tfrac{1}{2})\frac{F^{(+)}}{r}\right) Q^{(-)}.$$

Setzt man diese Formeln in (195) ein, so folgt (196). Die Ableitung von (198) gestaltet sich ganz analog. Man hätte diese Formeln natürlich auch durch explizite Heranziehung der Formeln (4.163), (4.164) erhalten können.

Im Limes nichtrelativistischer Näherung[1]) ist E bis auf Größen der relativen Ordnung $1/c^2$ gleich mc^2, und man erkennt aus (196) [bzw. (198)], daß $G^{(\pm)}$, verglichen mit $F^{(\pm)}$, klein von der Ordnung $1/c$ ist. Nach dem auf S. 294 Gesagten war eben das zu erwarten. Führt man die nichtrelativistische Energie E_v ein:

$$E = mc^2 + E_v$$

und denkt man sich $F^{(+)}$ und $cG^{(+)}$ nach geraden Potenzen von $1/c$ entwickelt, so wird das von c unabhängige Glied in diesen beiden Entwicklungen nach (196) bestimmt durch:

$$(E_v - U)F^{(+)} = -i\hbar\left(cG^{(+)\prime} + (j+\tfrac{1}{2})\frac{cG^{(+)}}{r}\right)$$

$$2mc\,G^{(+)} = -i\hbar\left(F^{(+)\prime} - (j+\tfrac{1}{2})\frac{F^{(+)}}{r}\right).$$

Eliminiert man $G^{(+)}$, so ergibt sich für $F^{(+)}$ die Gleichung zweiter Ordnung:

$$F^{(+)\prime\prime} + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}(E_v - U) - \frac{(j+\frac{1}{2})(j-\frac{1}{2})}{r^2}\right\} F^{(+)} = 0. \tag{200}$$

[1]) Dieser Limesübergang ist bedeutungsvoll, wenn es berechtigt ist, in den bezüglichen stationären Zuständen die potentielle Energie als klein, verglichen mit mc^2, anzusehen.

Analog bekommt man aus (198) als Gleichung für $F^{(-)}$ in erster Näherung ($j + \frac{1}{2}$ ist durch $-j - \frac{1}{2}$ zu ersetzen):

$$F^{(-)\prime\prime} + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}(E_v - U) - \frac{(j+\frac{3}{2})(j+\frac{1}{2})}{r^2}\right\} F^{(-)} = 0. \tag{201}$$

Diese Gleichungen haben erwartungsgemäß die Form der SCHRÖDINGER-Gleichung (4. 177) für den radialen Bestandteil der Wellenfunktion im nichtrelativistischen Zentralfeldproblem. Im Falle (200) spielt aber $j - \frac{1}{2}$, im Falle (201) $j + \frac{1}{2}$ die Rolle der Quantenzahl l des Bahnimpulsmomentes. Die „$F^{(+)}$, $G^{(+)}$-Lösung" entspricht daher im Bilde der unrelativistischen Näherung der Zusammensetzung des Bahnimpulsmomentes (Quantenzahl l) und des Spinimpulsmomentes (Quantenzahl $\frac{1}{2}$) zu einem resultierenden Impulsmoment mit der Quantenzahl $j = l + \frac{1}{2}$, die „$F^{(-)}$, $G^{(-)}$-Lösung" entspricht der analogen Zusammensetzung zu $j = l - \frac{1}{2}$ (vgl. § 59).

In der PAULIschen Näherung der Spinbehandlung stimmen also (194) und (197) mit den zweikomponentigen Wellenfunktionen:

$$\begin{aligned} \varphi_{\frac{1}{2}} &= \frac{F^{(+)}(r)}{r} Q^{(+)}_{l+\frac{1}{2},\mu} \approx \frac{R_l(r)}{r} Q^{(+)}_{l+\frac{1}{2},\mu}, \quad j = l + \tfrac{1}{2} \\ \varphi_{\frac{1}{2}} &= \frac{F^{(-)}(r)}{r} Q^{(-)}_{l-\frac{1}{2},\mu} \approx \frac{R_l(r)}{r} Q^{(-)}_{l-\frac{1}{2},\mu}, \quad j = l - \tfrac{1}{2} \end{aligned} \tag{202}$$

überein, wo $R_l(r)$ eine Eigenfunktion der Gl. (4. 177), d. h. von

$$R_l'' + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}(E_v - U) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\} R_l = 0 \tag{203}$$

ist. Das dritte Glied der Gl. (202) entspricht ja eben unserem früheren Ansatz (69) [vgl. (190)] für die angepaßten Eigenfunktionen nullter Näherung des Spinelektrons im Zentralfelde.

Wenn U als klein gegen mc^2 betrachtet werden darf, bestehen auch Lösungen, die einer negativen kinetischen Energie entsprechen und für die E in (196), (198) in der Nähe von $-mc^2$ liegt. Jetzt wird $F^{(+)}$ klein gegen $G^{(+)}$, $F^{(-)}$ klein gegen $G^{(-)}$ sein, d. h. $\varphi_{\frac{1}{2}}$ ist klein, verglichen mit $\varphi_{\frac{3}{4}}$.

Es gelten für die $\varphi_{\frac{3}{4}}$ Formeln, die zu (202) analog sind:

$$\begin{aligned} \varphi_{\frac{3}{4}} &= \frac{G^{(+)}(r)}{r} Q^{(-)}_{l-\frac{1}{2},\mu} \approx \frac{R_l(r)}{r} Q^{(-)}_{l-\frac{1}{2},\mu}, \qquad j = l - \tfrac{1}{2}, \\ \varphi_{\frac{3}{4}} &= \frac{G^{(-)}(r)}{r} Q^{(+)}_{l+\frac{1}{2},\mu} \approx \frac{R_l(r)}{r} Q^{(+)}_{l+\frac{1}{2},\mu}, \qquad j = l + \tfrac{1}{2}, \end{aligned}$$

wo R_l eine Eigenfunktion folgender Gleichung ist:

$$R_l'' + \left\{\frac{2m}{\hbar^2}(E_v' + U) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right\} R_l = 0, \qquad E = -mc^2 - E_v'.$$

Von (203) unterscheidet sich diese Gleichung durch das Vorzeichen von U. Entsprach U etwa einem anziehenden Kraftfelde, so hat man in der letzten Gleichung gleichsam mit dem entsprechenden abstoßenden Felde zu tun. Das ist aber eben in Übereinstimmung mit der Idee eines Teilchens mit negativer Masse, dessen Beschleunigung nach dem NEWTONschen Gesetze immer der wirksamen Kraft entgegengesetzt gerichtet ist.

Befindet sich das Elektron im Felde einer festen Punktladung (Ladung Ze), so gilt

$$U = -\frac{Ze^2}{r},$$

und die Gl. (196) und (198) können exakt gelöst werden, wenn man, genau so wie im Falle der nichtrelativistischen Gleichung (vgl. § 46), die durch (4. 188) definierte Funktion $\mathfrak{F}(a, c; x)$ heranzieht:

$$\mathfrak{F}(a, c; x) = 1 + \frac{a}{1 \cdot c} x + \frac{a(a+1)}{1 \cdot 2 \cdot c(c+1)} x^2 + \cdots$$

In dieser Weise wird die *Diskussion der stationären Zustände und Energieeigenwerte des Wasserstoffatoms nach der Dirac-Theorie* ermöglicht.

Wir fassen (196) und (198) zusammen in der Form:

$$\begin{aligned} \left(E + \frac{Ze^2}{r} - mc^2\right) F &= -i\hbar c \left(G' + k\frac{G}{r}\right) \\ \left(E + \frac{Ze^2}{r} + mc^2\right) G &= -i\hbar c \left(F' - k\frac{F}{r}\right) \end{aligned} \qquad k = \pm(j + \tfrac{1}{2})$$

oder, mit den Abkürzungen

$$A = \frac{mc^2 - E}{\hbar c}; \qquad B = \frac{mc^2 + E}{\hbar c}; \qquad \beta = \frac{Ze^2}{\hbar c} = Z\alpha \approx \frac{Z}{137}, \tag{204}$$

wo α die dimensionslose *Feinstrukturkonstante* $e^2/\hbar c$ ist:

$$\begin{aligned} \left(-A + \frac{\beta}{r}\right) F &= -i\left(G' + k\frac{G}{r}\right), \\ \left(B + \frac{\beta}{r}\right) G &= -i\left(F' - k\frac{F}{r}\right), \end{aligned} \qquad k = \pm(j + \tfrac{1}{2}). \tag{205}$$

Die Zahl k ist eine positive [$k = j + \frac{1}{2}$; Gl. (196)] oder negative [$k = -j - \frac{1}{2}$; Gl. (198)] ganze Zahl. Die Größen A, B besitzen die Dimension einer reziproken Länge.

F und G können durch konvergente Reihenentwicklungen, die nach steigenden Potenzen von r fortschreiten, berechnet werden. Wir machen den an (4. 186) erinnernden Ansatz

$$\begin{aligned} F &= \sqrt{B}\, e^{\pm r\sqrt{AB}} \sum_{s=\lambda, \lambda+1 \ldots}^{\infty} a_s r^s \\ G &= -i\sqrt{A}\, e^{\pm r\sqrt{AB}} \sum_{\lambda}^{\infty} b_s r^s. \end{aligned} \tag{206}$$

Ein Blick auf (205) zeigt, daß, wie angegeben, die niedrigste Potenz von r in beiden Reihen dieselbe sein muß (r^λ). Man bestimmt λ, indem man in (205) die Koeffizienten von $r^{\lambda-1}$ auf beiden Seiten gleichsetzt:

$$\begin{aligned} \beta\sqrt{B}\, a_\lambda &= -(\lambda + k)\sqrt{A}\, b_\lambda \\ \beta\sqrt{A}\, b_\lambda &= \quad (\lambda - k)\sqrt{B}\, a_\lambda. \end{aligned}$$

Eliminiert man a_λ und b_λ, so kommt

$$\lambda = \pm\sqrt{k^2 - \beta^2}. \tag{207}$$

Bei den in der Natur auftretenden Kernen ist Z immer kleiner als 137, also [vgl. (204)] β immer kleiner als Eins. Selbst für den kleinsten vorkommenden k-Wert ($|k| = 1$) ist λ also reell. Es ist interessant zu bemerken, daß gemäß (194) und (197) die Wellenfunktion φ für den Fall $|k| = 1$ im Limes $r \to 0$ nach unendlich strebt wie $r^{-1+\sqrt{1-\beta^2}}$, während im unrelativistischen Fall die Eigenfunktionen immer endlich bleiben. Die physikalische Brauchbarkeit der Formeln wird dadurch nicht beeinträchtigt.

Man erkennt leicht (Normierungsmöglichkeit!), daß nur das positive Vorzeichen in (207) zu physikalisch brauchbaren Lösungen führt. Setzt man den vollständigen Ausdruck (206) in (205) ein, so entstehen rekurrente Beziehungen zwischen den Koeffizienten a_s und b_s, die sich nach einiger Rechnung in folgender Form schreiben lassen:

$$\frac{a_s}{s+P} = \mp \frac{b_s}{s-Q} = c_s, \qquad P = k \mp \beta \sqrt{\frac{A}{B}}, \qquad Q = k \mp \beta \sqrt{\frac{B}{A}}$$
$$c_s = \mp 2\sqrt{AB}\, c_{s-1} \frac{s - 1 - \frac{Q-P}{2}}{(s+\lambda)(s-\lambda)}. \tag{208}$$

Hieraus folgt, wenn $c_\lambda = 1$ gesetzt wird[1]):

$$\sum_{\lambda}^{\infty} c_s r^s = r^\lambda \left(1 \mp \frac{\lambda - \frac{Q-P}{2}}{(2\lambda+1)\cdot 1}(2r\sqrt{AB}) + \frac{\left(\lambda - \frac{Q-P}{2}\right)\left(\lambda + 1 - \frac{Q-P}{2}\right)}{(2\lambda+1)(2\lambda+2)\cdot 1 \cdot 2}(2r\sqrt{AB})^2 \mp \cdots\right) \tag{209}$$
$$= r^\lambda \mathfrak{F}\left(\lambda - \frac{Q-P}{2}, 2\lambda+1; \mp 2r\sqrt{AB}\right) = r^\lambda \mathfrak{F}\left(\lambda \pm \beta \frac{B-A}{2\sqrt{AB}}, 2\lambda+1; \mp 2r\sqrt{AB}\right)$$

$$\sum_{\lambda}^{\infty} a_s r^s = \sum_{\lambda}^{\infty} (s+P) c_s r^s = r^{-P+1} \frac{d}{dr} \sum c_s r^{s+P} = r^{-P+1} \frac{d}{dr}(r^{\lambda+P} \mathfrak{F})$$
$$\sum_{\lambda}^{\infty} b_s r^s = \qquad\qquad = \mp r^{Q+1} \frac{d}{dr}(r^{\lambda-Q} \mathfrak{F}). \tag{210}$$

Die diskreten stationären Zustände des Wasserstoffatoms entsprechen $0 < E < mc^2$. In diesem Fall sind A und B beide positiv und die $\mathfrak{F}$-Reihe verhält sich für große r-Werte wie $e^{2r\sqrt{AB}}$, wenn in (206) und (209) das untere Vorzeichen gewählt wird. Eine Ausnahme liegt nur vor, wenn in $\mathfrak{F}$ der erste Parameter $\lambda - \beta \frac{B-A}{\sqrt{AB}}$ gleich einer negativen ganzen Zahl oder gleich Null gesetzt wird; denn in diesem Fall bricht die Reihe (209) nach einer endlichen Anzahl von Termen ab und stellt also nur ein endliches Polynom dar. F und G in (206) verschwinden jetzt für $r \to \infty$ wie $e^{-r\sqrt{AB}}$ und gehören daher zu einer normierbaren Eigenfunktion (vgl. die analoge Diskussion beim nichtrelativistischen Problem auf S. 183).

[1]) Die explizite Darstellung dieser Eigenfunktion mittels $\mathfrak{F}$-Funktionen wurde zuerst von W. Gordon gegeben [Z. Physik **48**, 11. 1928]. Vgl. auch die Darstellung bei Bethe, Handbuch der Physik, Bd. **24**, 1, S, 311ff.

Für die diskreten Energiezustände gilt also:

$$\lambda - \beta \frac{B-A}{2\sqrt{AB}} = -n' \qquad (n' = 0, 1, 2 \ldots), \tag{211}$$

wo $n' + 1$ die Anzahl der Terme in den Reihen (210) darstellt.

Unter Benutzung von (204) folgt hieraus:

$$\beta \frac{B-A}{2\sqrt{AB}} = \frac{\beta E}{\sqrt{m^2c^4 - E^2}} = n' + \lambda = n' + \sqrt{k^2 - \beta^2}$$

$$E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{\beta}{n' + \sqrt{k^2-\beta^2}}\right)^2}}. \tag{212}$$

Hiermit haben wir den Ausdruck für die Energien der diskreten stationären Zustände im Wasserstoffatom erhalten. Er ist mit der von SOMMERFELD 1915 auf Grundlage der alten Modelltheorie abgeleiteten Formel vollkommen identisch (vgl. S. 253).

Entwicklung nach Potenzen von β^2 ergibt:

$$E = mc^2 - \frac{mc^2\beta^2}{2(n' + |k|)^2} + \tfrac{1}{2}mc^2\beta^4\left(\frac{3}{4}\frac{1}{(n'+|k|)^4} - \frac{1}{(n'+|k|)^3|k|}\right)$$

$$= mc^2 + \frac{Z^2e^4m}{2\hbar^2}\left\{-\frac{1}{n^2} + \left(\frac{Ze^2}{\hbar c}\right)^2\left(\frac{3}{4n^4} - \frac{1}{n^3(j+\frac{1}{2})}\right) + \cdots\right\}.$$

Abgesehen von der Ruheenergie mc^2 stimmt diese Formel genau mit der in der nichtrelativistischen Theorie [vgl. (72)] schon abgeleiteten Formel überein, und die ganze Zahl $n = n' + |k|$ spielt die Rolle der Hauptquantenzahl der alten BOHRschen Theorie. Die S. 182 und S. 253 erwähnten Schwierigkeiten, die sich auf den Fall $l = 0$, $j = {}^1/_2$, $k = 1$ bezogen, treten in der DIRACschen Theorie nicht auf; auch für diesen k-Wert ist die Bedeutung von (212) wohldefiniert.

Ist k positiv, so hängt es mit der Quantenzahl des Bahnimpulsmomentes in der entsprechenden Lösung der nichtrelativistischen Theorie (vgl. S. 251) mittels

$$k = l + 1, \qquad j = l + \tfrac{1}{2}$$

zusammen. Für negatives k gilt jedoch

$$k = -l, \qquad j = l - \tfrac{1}{2}.$$

Da die Hauptquantenzahl n mindestens um 1 größer sein soll als l [vgl. (4. 191)], darf dem Ansatz $n' = 0$ in (211) keine Lösung entsprechen, wenn k negativ ist. Daß dem so ist, folgt unmittelbar aus (210), denn $\mathfrak{F}$ reduziert sich jetzt auf 1, während $\lambda + P$ und $\lambda - Q$ beide verschwinden.

Für $n' = 0$ reduziert (212) sich ja auf

$$E = mc^2\sqrt{1 - \frac{\beta^2}{k^2}}$$

und man findet mittels (204)

$$\beta\sqrt{\frac{A}{B}} = |k| - \lambda, \qquad \beta\sqrt{\frac{B}{A}} = |k| + \lambda,$$

so daß die Ausdrücke (208) für P und Q sich reduzieren auf (unteres Vorzeichen!) $P = k + |k| - \lambda$, $Q = k + |k| + \lambda$, d. h. $P + \lambda = \lambda - Q = 0$ für k negativ.

Durch Einführung zweier Größen n_1 und n_2, die beide kleiner sind als die klassische Hauptquantenzahl $n = n' + |k|$, im Limes $\beta \to 0$ aber gegen diese konvergieren:

$$n = n' + |k|, \quad n_1 = n' + \sqrt{k^2 - \beta^2} = n' + \lambda, \quad n_2 = \sqrt{n_1^2 + \beta^2} \qquad (k = l + 1 \text{ oder } -l) \tag{213}$$

findet man [unteres Vorzeichen für P und Q in (208); a_1 Radius der ersten Bohrschen Kreisbahn im Felde Ze]:

$$P = k + n_2 - n_1, \quad Q = k + n_2 + n_1, \quad \sqrt{AB} = \frac{1}{a_1 n_2} \left(a_1 = \frac{\hbar^2}{Z e^2 m}\right)$$

und mittels (206) und (210) kann man für F und G explizite schreiben:

$$\begin{aligned} F &= C\sqrt{n_2 + n_1}\, e^{-\frac{r}{a_1 n_2}} r^{-k-n_2+n_1+1} \frac{d}{dr}\left(r^{\lambda+k+n_2-n_1}\mathfrak{F}\right), \\ G &= -iC\sqrt{n_2 - n_1}\, e^{-\frac{r}{a_1 n_2}} r^{k+n_2+n_1+1} \frac{d}{dr}\left(r^{\lambda-k-n_2-n_1}\mathfrak{F}\right), \end{aligned} \qquad \mathfrak{F} = \mathfrak{F}\left(\lambda - n_1,\, 2\lambda + 1;\, \frac{2r}{a_1 n_2}\right). \tag{214}$$

Mit Hilfe der Definition der $\mathfrak{F}$-Reihe rechnet man leicht nach, daß der Ausdruck F in (214) sowohl für $k = -l$ wie $k = l + 1$ in die unrelativistische Formel [vgl. (4. 186), (4. 190)] übergeht, wenn $\beta = 0$ gesetzt wird:

$$F = \text{const} \cdot r^{l+1} e^{-\frac{r}{a_1 n}} \mathfrak{F}\left(l - n + 1,\, 2l + 2;\, \frac{2r}{a_1 n}\right).$$

Man kann noch die in (214) auftretende Funktion $\mathfrak{F}$ in der zu (4. 196) analogen Form schreiben:

$$\mathfrak{F}\left(\lambda - n_1,\, 2\lambda + 1;\, \frac{2r}{a_1 n_2}\right) = \text{const} \cdot r^{-2\lambda} e^{\frac{2r}{a_1 n_2}} \left(\frac{d}{dr}\right)^{n_1 - \lambda} r^{n_1 + \lambda} e^{-\frac{2r}{a_1 n_2}}, \tag{215}$$

mit deren Hilfe man leicht die Anzahl der Nullstellen diskutiert, welche $F(r)$ und $G(r)$ besitzen.

Eine Eigenfunktion φ_k ist normiert, wenn

$$\sum_k \int |\varphi_k|^2 \, dx\, dy\, dz = 1$$

gilt, oder, indem wir die Darstellung (194) [oder (197)] benutzen und davon Gebrauch machen, daß die $Q^{(\pm)}$ in bezug auf Integration über die Einheitskugel auf 1 normiert sind [vgl. (64), (4. 161)]

$$\int_0^\infty (|F(r)|^2 + |G(r)|^2)\, dr = 1.$$

Führen wir die Ausdrücke (214) ein, so ergibt sich für den Normierungsfaktor C folgender Wert:

$$C = \left(\frac{2}{a_1 n_2}\right)^{\lambda + \frac{1}{2}} \frac{\sqrt{\Gamma(2\lambda + n' + 1)}}{2 n_2 \Gamma(2\lambda + 1)\sqrt{(k + n_2) n'!}}. \tag{216}$$

Die Normierung der DIRACschen Wasserstoffeigenfunktionen wurde mittels etwas mühsamer Rechnung von K. BECHERT[1]) ermittelt. Einfacher ist die folgende Methode, deren Benutzung auch für andere Normierungsprobleme vorteilhaft ist. Das Normierungsintegral:

$$\int |f|^2 = \int f^* f$$

sei zu bestimmen, wo f eine Eigenfunktion der Operatorgleichung (H_{op} sei hermitesch)

$$(H_{\text{op}} - E) f = 0$$

ist. Es sei $f(E)$ eine nach E differenzierbare Lösung dieser Gleichung, welche gerade in die Eigenfunktion übergeht, wenn E ein (diskreter) Eigenwert ist. Alsdann gilt:

$$(H_{\text{op}} - E) f_E = f \qquad \left(f_E = \frac{\partial f}{\partial E}\right)$$

$$I = \int f^* f = \int f^* (H_{\text{op}} - E) f_E = \int (f^* H_{\text{op}} f_E - f_E H_{\text{op}}^* f^*).$$

Der letzte Ausdruck würde verschwinden, wenn f und f_E beide den für das betreffende Eigenwertproblem charakteristischen Randbedingungen genügten. Nimmt E einen diskreten Eigenwert an — nur in diesem Fall konvergiert I — so wird zwar f diesen Bedingungen genügen, f_E aber eben nicht. Der hermitesche Charakter von H_{op} bringt es jedoch mit sich, daß der in Rede stehende Ausdruck durch Umformung auf Größen zurückgeführt werden kann, die sich auf das Verhalten von f und f_E auf dem „Rande" des Integrationsgebietes beziehen. Ist beispielsweise H_{op} von der Form

$$A \frac{d^2}{dx^2} + B U(x),$$

so findet man unmittelbar:

$$\int_a^b |f|^2 dx = \left| f^* \frac{df_E}{dx} - f_E \frac{df^*}{dx} \right|_a^b.$$

In unserem Fall lassen die Differentialgleichungen (205) für F und G sich schreiben in der leicht verständlichen Form

$$(H_{\text{op}} - E) \begin{pmatrix} F \\ G \end{pmatrix} = 0$$

$$H_{\text{op}} = \varrho_z m c^2 - i\hbar c \varrho_x \frac{d}{dr} + \frac{\hbar c}{r} k \varrho_y - \frac{Z e^2}{r}, \tag{217}$$

wo F, G als eine zweikomponentige Wellenfunktion $f_w(r)$ $(w = \pm 1/2)$ aufgefaßt wurde und wo $\varrho_x, \varrho_y, \varrho_z$ die bekannte Form (153) der PAULI-Matrizen besitzen. Gefragt wird nach dem Normierungsintegral:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (|F|^2 + |G|^2)\, dr &= \operatorname*{Lim}_{r\to\infty} \sum_w \int_0^r f_w^* f_w\, dr = \operatorname*{Lim}_{r\to\infty} \sum_w \int_0^r (f^* H_{\text{op}} f_E - f_E H_{\text{op}}^* f^*)\, dr \\ &= \operatorname*{Lim}_{r\to\infty} -i\hbar c \int_0^r \left(F^* \frac{d}{dr} G_E + G^* \frac{d}{dr} F_E + F_E \frac{d}{dr} G^* + G_E \frac{d}{dr} F^* \right) dr \\ &= -i\hbar c \operatorname*{Lim}_{r\to\infty} (F^* G_E + G^* F_E). \end{aligned} \tag{218}$$

[1]) K. BECHERT, Ann. Physik **6**, 700. 1930.

F, G und ihre Abgeleiteten nach der Energie F_E, G_E sind dabei aus (206), (210) zu entnehmen. Das Verhalten dieser Funktionen für große r-Werte ist aus dem Verhalten der $\mathfrak{F}$-Reihe für große x-Werte zu entnehmen[1]):

$$\lim_{x\to\infty} \mathfrak{F}(a,c;x) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)}\, x^{a-c}\, e^{x}\left[1+O\left(\frac{1}{x}\right)\right] \quad (a \text{ nicht } 0 \text{ oder negativ ganzzahlig})$$

$$\lim_{x\to\infty} \mathfrak{F}(-n',c;x) = (-1)^{n'}\,\frac{\Gamma(c)}{\Gamma(c+n')}\, x^{n'}\left[1+O\left(\frac{1}{x}\right)\right] \quad \begin{matrix}(a=-n' \text{ gleich } 0 \text{ oder}\\ \text{negativ ganzzahlig}).\end{matrix}$$

Ist a fast gleich $-n'$ ($a=-n'+\delta$), so ist $\Gamma^{-1}(a)$ fast gleich Null und kann nach δ entwickelt werden. Aus einer bekannten Formel für die Γ-Funktionen folgt:

$$\Gamma^{-1}(a) = \frac{\sin\pi a}{\pi}\,\Gamma(1-a) \approx (-1)^{n'}\, n'!\,\delta.$$

Für unsere speziellen a- und c-Werte [vgl. (214)] folgt also in den diskreten stationären Zuständen:

$$\lim_{r\to\infty} \mathfrak{F}(-n',2\lambda+1;\ 2r\sqrt{AB}) \approx (-1)^{n'}\,\frac{\Gamma(2\lambda+1)}{\Gamma(2\lambda+n'+1)}\,(2r\sqrt{AB})^{n'}$$

$$\lim_{r\to\infty} \frac{\partial}{\partial E}\,\mathfrak{F}(-n',2\lambda+1;\ 2r\sqrt{AB}) \approx (-1)^{n'}\,n'!\,\Gamma(2\lambda+1)\,(2r\sqrt{AB})^{-2\lambda-n'-1}\,e^{2r\sqrt{AB}}\,\frac{d}{dE}\left(-\beta\,\frac{B-A}{2\sqrt{AB}}\right).$$

Mit Hilfe dieser Formel folgt nach einfacher Rechnung die Formel (216). Die beiden Terme im letzten Gliede von (218) sind gleich groß.

Die diskreten Eigenwerte (212) sind die einzigen Eigenwerte des Wasserstoffatoms, für die E zwischen mc^2 und $-mc^2$ liegt. Für $E > mc^2$ bzw. $E < -mc^2$ wird A bzw. B in (204) negativ, und die F- und G-Funktionen in (206) verhalten sich bei großen r-Werten wellenartig (vgl. die Diskussion auf S. 185). Jedem E-Wert in diesen Bereichen entspricht eine uneigentliche Eigenfunktion. Speziell $E > mc^2$ entspricht dem schon in der nichtrelativistischen Theorie diskutierten kontinuierlichen Eigenwertspektrum. Die für die DIRACsche Theorie charakteristischen Zustände negativer kinetischer Energie haben alle Energien, die kleiner als $-mc^2$ sind (vgl. S. 307). Die Existenz dieser Lösungen bildet, wie schon früher erwähnt, eine Schwierigkeit, besonders wenn man auf Grund der Experimente geneigt ist, der DIRACschen Theorie einen beträchtlichen Wahrheitsgehalt beizulegen. Wir denken dabei besonders an die eindrucksvolle Bestätigung der Energieformel (212) durch die Arbeiten von SOMMERFELD und anderen. Von der neuen DIRACschen „Löchertheorie", welche vielleicht einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit ermöglicht, war früher schon die Rede.

7. Das Ausschließungsprinzip.

§ 67. Das Pauli-Prinzip für Elektronen.

Das PAULIsche Ausschließungsprinzip bildet eine sehr wichtige physikalische Erkenntnis, deren strenge Beachtung bei den Anwendungen der Quantenmechanik auf die Atomphysik unerläßlich ist. Es besagt: *Die physikalische*

[1]) Vgl. WHITTAKER und WATSON, Modern Analysis, Ch. XVI.

Situation eines Atomsystems, das zwei oder mehr Elektronen enthält, ist immer derart beschaffen, daß die zugehörige Wellenfunktion antisymmetrisch (oder: *alternierend*) *ist in den Koordinaten der Elektronen.*

Damit ist folgendes gemeint. Die Argumente, von denen die in Rede stehende Wellenfunktion ψ abhängt, sind: *erstens* die Raum- und Spinkoordinaten x_i, y_i, z_i, s_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$ der vorhandenen n Elektronen [für alle Elektronen sollen sich diese Koordinaten auf ein und dasselbe räumliche (orthogonale) Achsensystem beziehen]; *zweitens* die Raum- [und nötigenfalls (vgl. § 60) auch die Spin-] Koordinaten der Atomkerne, die das System enthält — sie mögen ohne nähere Spezifizierung durch die Buchstaben r_k $(k = 1, 2, \ldots)$ bezeichnet werden —, und *drittens* die Zeit t. Die Funktion ψ genügt der SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$H_{\mathrm{op}}\,\psi = i\hbar\,\frac{\partial \psi}{\partial t}, \tag{1}$$

wo der Energieoperator im allgemeinen auf alle Argumente der ersten und zweiten Gruppe wirkt, und eventuell noch die Zeit explizite enthält. Nach dem Ausschließungsprinzip sind nun ausschließlich solche Lösungen von (1) in Betracht zu ziehen, die für jedes willkürlich herausgegriffene Elektronenpaar, etwa für das i-te und das j-te Elektron, folgender Beziehung genügen:

$$\begin{aligned}&\psi(x_1, y_1, z_1, s_1; \ldots; x_i, y_i, z_i, s_i; \ldots; x_j, y_j, z_j, s_j; \ldots; x_n, y_n, z_n, s_n;\ r_k;\ t)\\ &= -\psi(x_1, y_1, z_1, s_1; \ldots; x_j, y_j, z_j, s_j; \ldots; x_i, y_i, z_i, s_i; \ldots; x_n, y_n, z_n, s_n;\ r_k;\ t).\end{aligned} \tag{2}$$

Betrachtet man also zwei Wertegruppen der Argumente von ψ, die sich nur dadurch unterscheiden, daß zwei bestimmte Elektronen sowohl ihre Lage im Raume wie ihre Spinrichtung vertauscht haben, so sind die Werte von ψ in diesen zwei Fällen immer einander entgegengesetzt. Zwar mag es auch Lösungen von (1) geben, die diesen Bedingungen nicht genügen; Situationen, die solchen Lösungen entsprechen würden, kommen aber in der Natur nicht vor[1]).

Die hiermit gegebene Formulierung des Ausschließungsprinzips lehnt sich offenbar aufs engste an die in den vorigen Abschnitten auseinandergesetzten mathematischen Grundlagen der Quantenmechanik an. Die Tatsache, daß sie sich mit diesen Grundlagen auch logisch verträgt, beruht auf dem wesentlichen Umstande, daß *die Elektronen physikalisch ununterscheidbare, äquivalente Gebilde sind.* Ein Elektron hat genau dieselbe Ladung, Masse und Spineigenschaften wie ein anderes, und an der Formulierung der allgemeinen Gesetze, die die Beeinflussung ihrer raumzeitlichen Bewegung durch ein äußeres Feld und ihre Wechselwirkung mit Atomkernen und untereinander beschreiben, ändert sich nichts, wenn man in willkürlicher Weise die anfänglich gewählte Numerierung der Elektronen durch eine andere ersetzt. Dies gilt sowohl im Rahmen der klassischen Physik wie in der quantenmechanischen Beschreibungsweise.

[1]) In juridischer Ausdrucksweise sagt man oft, die nicht antisymmetrischen Lösungen seien „verboten", und bezeichnet das Ausschließungsprinzip bisweilen als PAULI-Verbot.

Damit die Formulierung dieser „Vertauschbarkeit" der Elektronen eine einfache Form annimmt, empfiehlt es sich natürlich, ein und dasselbe räumliche Achsensystem als Bezugssystem für ihre Koordinaten zu verwenden. Auch bei der Formulierung (2) des Ausschließungsprinzips wurde eine solche „Äquivalenz" der gewählten Koordinaten ausdrücklich vorausgesetzt. Daß es sich später bei vielen Einzelproblemen als nützlich erweisen mag, Koordinaten einzuführen, die der Äquivalenzforderung nicht mehr genügen, ist eine andere Sache.

Die Bewegungsgesetze sind in der Quantenmechanik durch die Form des Energieoperators H_{op} in (1) bestimmt. Unter Benutzung äquivalenter Koordinaten äußert sich die Vertauschbarkeit der Elektronen in der Eigenschaft, daß H_{op} *symmetrisch in den Koordinaten der Elektronen ist.* Damit ist gemeint, daß die „Form" des Energieoperators sich nicht ändert, wenn man die Indizes, die sich auf die Nummern irgendeines Elektronenpaares beziehen, untereinander vertauscht. Betrachtet man z. B. das erste und das zweite Elektron, und ersetzt man in dem allgemeinsten Ausdruck (6. 32 und 6. 33) für den Energieoperator, der früher von uns abgeleitet wurde[1]), x_1, y_1, z_1 durch x_2, y_2, z_2, und x_2, y_2, z_2 durch x_1, y_1, z_1, ebenso $\frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial y_1}, \frac{\partial}{\partial z_1}$ durch $\frac{\partial}{\partial x_2}, \frac{\partial}{\partial y_2}, \frac{\partial}{\partial z_2}$ und umgekehrt; endlich noch $S_{x_1}, S_{y_1}, S_{z_1}$ durch $S_{x_2}, S_{y_2}, S_{z_2}$ und umgekehrt, so ist wegen $e_1 = e_2$, $m_1 = m_2$ der Operator genau derselbe geblieben[2]). Diese Symmetrie beruht natürlich auf dem Umstand, daß schon im klassischen Ausdruck für die Hamiltonsche Energiefunktion die Elektronennummern in symmetrischer Weise auftraten, auch wenn die Spineigenschaften einbezogen wurden [vgl. (3. 76), (6. 33)].

Die Eigenschaft, daß ein linearer Operator Ω, der auf Funktionen von zwei Variablen q_1, q_2 wirkt, symmetrisch in diesen Variablen ist, können wir auch folgendermaßen definieren. Wenn

$$g(q_1, q_2) = \Omega f(q_1, q_2)$$

[1]) Der Energieoperator eines Systems von n Elektronen in einem äußeren elektrischen Felde mit dem Potential $\Phi(x, y, z)$ lautet, bei Vernachlässigung von Spin und relativistischen Feinheiten [vgl. etwa (3.26)]:

$$H_{\text{op}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i - e \sum_i \Phi(x_i y_i z_i) + \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} .$$

Die Symmetrie von H_{op}, d. h. seine Invarianz gegenüber einer Abänderung der Numerierung der Elektronen, fällt sofort ins Auge. Im Text behandeln wir den allgemeinsten Fall, in dem auch Spinkräfte usw. eingeschlossen sind.

[2]) In diesem Ausdruck ist zwar der eventuellen Anwesenheit von Atomkernen noch nicht Rechnung getragen. Es ist aber klar, daß der Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Atomkern Zusatzterme in dem Energieoperator entsprechen, die wegen der Gleichheit der Elektronenladungen und -massen für jedes Elektron genau dieselbe Form haben.

gilt, und wenn die neue Funktion von q_1 und q_2, die aus einer alten f durch Vertauschung von q_1 und q_2 entsteht, durch einen Strich rechts oben gekennzeichnet wird:

$$f'(q_1, q_2) = \{f(q_1, q_2)\}' = f(q_2, q_1),$$

so besteht allgemein ein linearer Operatorverband zwischen g' und f':

$$g' = \Omega' f',$$

wo Ω' der transformierte Operator ist, der ebenfalls auf Funktionen von q_1 und q_2 wirkt (vgl. S. 124). Der Operator Ω heißt „symmetrisch" in q_1 und q_2, d. h. invariant gegenüber Vertauschung von q_1 und q_2, wenn Ω und Ω' identisch sind:

$$\Omega \equiv \Omega' \quad \text{oder} \quad (\Omega f)' = \Omega f'. \tag{3}$$

Handelt es sich um zwei Elektronen, so führe man statt q_1 (bzw. q_2) die vier Variablen x_1, y_1, z_1, s_1 (bzw. x_2, y_2, z_2, s_2) ein; die Vertauschung von q_1 und q_2 ist zu ersetzen durch die vier gleichzeitigen Vertauschungen $x_1 \rightleftarrows x_2$, $y_1 \rightleftarrows y_2$, $z_1 \rightleftarrows z_2$, $s_1 \rightleftarrows s_2$.

Man sieht leicht ein, daß auch in dieser Formulierung der Energieoperator eines Mehrelektronenproblems der Forderung der Symmetrie genügt.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) erlaubt uns, jedenfalls im Prinzip, die Wellenfunktion ψ zu einer späteren Zeit zu berechnen, wenn ψ zu einer gegebenen Zeit bekannt ist. Wenn nun zur Zeit $t = 0$ für ψ speziell eine Funktion ψ_0 gewählt wird, die antisymmetrisch in bezug auf Elektronenvertauschung ist, so folgt aus der Symmetrie von H_{op}, daß auch $\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_{t=0}$ antisymmetrisch ist, denn es gilt für $t = 0$:

$$i\hbar \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)' = (H_{\text{op}}\, \psi)' = H_{\text{op}}\, \psi' = H_{\text{op}}\, (-\psi) = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t},$$

wo der Strich sich, analog zu (3), auf die Vertauschung eines beliebigen Elektronenpaares bezieht. Hieraus folgt, daß die Antisymmetrie von ψ in einem kleinen Zeitabschnitt $0 \to \Delta t$ nicht gestört wird. Indem wir dieses Argument auf eine große Anzahl von aufeinanderfolgenden kurzen Zeitabschnitten ausdehnen, schließen wir, daß die Funktion ψ immer antisymmetrisch bleibt, wenn sie es einmal war. Damit ist die Existenz von antisymmetrischen Lösungen von (1) gezeigt; sie entsprechen allen Möglichkeiten, zu einer gegebenen Zeit ein antisymmetrisches ψ vorzugeben.

Die logische *Möglichkeit* der Einführung des Ausschließungsprinzipes ist somit nachgewiesen. Die Ideen der (nichtrelativistischen) Wellenmechanik geben aber keine a-priori-Argumente für irgendeine innere *Notwendigkeit* dieses Prinzips, dessen Richtigkeit wir vorläufig aus der Analyse der Erfahrung entnehmen müssen (vgl. weiter unten).

Im besonderen scheint es unmöglich, aus der klassischen Physik mit Hilfe von Korrespondenzüberlegungen irgendein Argument oder einen Anhaltspunkt

für die Bevorzugung der antisymmetrischen Wellenfunktionen herzuleiten. Wird eine Situation, die näherungsweise (d. h. bis auf die Grenzen, welche die Unbestimmtheitsrelationen setzen) einem klassischen Zustande entspricht (d. h. möglichst gut definierten Orten und Impulsen der einzelnen Teilchen), durch eine Wellenfunktion ψ der in § 27 untersuchten Art beschrieben, so entspricht die zeitliche Änderung von ψ mit erreichbarer Genauigkeit den klassischen Bewegungsgesetzen der Teilchen. Die Korrespondenz war hiermit sozusagen erledigt. Jede Funktion ψ', die aus dem erwähnten ψ dadurch entsteht, daß einmal, oder mehrmals nacheinander, willkürliche Elektronenpaare untereinander vertauscht werden, illustriert diese Korrespondenz in genau derselben Weise. Dasselbe gilt für eine willkürliche Linearkombination der so erhaltenen ψ'-Funktionen. Es gibt eine Linearkombination, die das Ausschließungsprinzip befriedigt; sie spielt aber gar keine besondere Rolle. Diese Tatsache wird noch unterstrichen durch den Umstand, daß die Elektronenspins korrespondenzmäßig eigentlich gar nicht ins Gewicht fallen (vgl. S. 294), während die Berücksichtigung der Spinkoordinaten bei der Formulierung des Ausschließungsprinzips genau so wichtig ist wie die der Ortskoordinaten.

Eine spezielle Konsequenz des Ausschließungsprinzips ist zunächst das Verschwinden der Wellenfunktion an solchen Punkten im Bereich ihrer Argumente, wo zwei Elektronen sowohl dieselbe räumliche Lage wie auch dieselbe Spinrichtung haben, d. h. wenn etwa $x_i = x_j$, $y_i = y_j$, $z_i = z_j$, $s_i = s_j$ ist. In diesem Fall gilt nämlich sowohl $\psi = \psi'$ wie $\psi = -\psi'$, wenn der Strich das Resultat einer Vertauschung des i-ten und j-ten Elektrons bezeichnet. Das Verschwinden von ψ bedeutet aber, mit Rücksicht auf seine Rolle als Wahrscheinlichkeitsamplitude, daß man niemals bei einem Versuch zwei Elektronen an derselben Raumstelle und mit derselben Spinrichtung antreffen wird.

Es liegt vielleicht nahe, hier an einen Zusammenhang mit dem Unendlichwerden der Abstoßungskräfte bei beliebiger Annäherung zweier Elektronen zu denken; man könnte sich etwa vorstellen, daß die Natur der Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen (bei gebührender Berücksichtigung der Spineigenschaften) derart wäre, daß unter den Lösungen der genauen SCHRÖDINGER-Gleichung die antisymmetrischen die einzig möglichen, oder jedenfalls die einzigen für alle t regulären, Lösungen wären. Die bisherigen Untersuchungen über das relativistische Mehrteilchenproblem geben jedoch keine Anhaltspunkte für die Richtigkeit einer derartigen Deutung des Ausschließungsprinzips[1]).

§ 68. Die Ausschließungsprinzipien für andere Arten äquivalenter Teilchen.

Den antisymmetrischen Lösungen, die einer SCHRÖDINGER-Gleichung mit symmetrischem Energieoperator genügen, kann man als mathematisches Gegen-

[1]) Allerdings ist es möglich (unter Verzicht auf relativistische Invarianz), den Energieoperator ad hoc so zu konstruieren, daß er bei genügendem Abstand der Elektronen der von der Elektronentheorie geforderten Wechselwirkung entspricht, bei verschwindendem Abstand aber derart singulär wird, daß nur die antisymmetrischen Lösungen möglich sind (vgl. G. JAFFÉ, Z. Physik **66**, 748. 1930).

stück die in allen Elektronen symmetrischen Lösungen gegenüberstellen. Das sind diejenigen Lösungen ψ von (1), bei denen der Wert von ψ derselbe bleibt, wenn die Werte der Koordinaten eines willkürlichen Elektronenpaares miteinander vertauscht werden, wo also in dem zweiten Gliede von Gl. (2) das Pluszeichen auftreten würde:

$$\psi(\ldots x_i y_i z_i s_i \ldots x_j y_j z_j s_j \ldots) = \psi(\ldots x_j y_j z_j s_j \ldots x_i y_i z_i s_i \ldots). \tag{4}$$

Die Existenz dieser Lösungen beweist man genau so wie die der antisymmetrischen: Ist ψ zur Zeit $t = 0$ symmetrisch vorgegeben, so bleibt es symmetrisch für alle späteren Zeiten.

Sind nur zwei Elektronen vorhanden, so kann eine beliebige Lösung ψ von (1) als Superposition einer symmetrischen und einer antisymmetrischen aufgefaßt werden; denn bezeichnet man mit ψ' die durch Vertauschung der Elektronenkoordinaten hervorgegangene Funktion, so genügt ψ' wegen

$$i\hbar \frac{\partial \psi'}{\partial t} = i\hbar \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)' = (H_{\mathrm{op}}\psi)' = H_{\mathrm{op}}\psi'$$

ebenfalls der SCHRÖDINGER-Gleichung, und ψ kann als Summe von $\frac{1}{2}(\psi + \psi')$ (symmetrisch) und $\frac{1}{2}(\psi - \psi')$ (antisymmetrisch) geschrieben werden. Im Falle von mehr als zwei Elektronen gibt es, außer den symmetrischen und antisymmetrischen Lösungen, noch weitere Gruppen von Lösungen, die sich durch ihren besonderen „Symmetriecharakter" unterscheiden, und aus denen, zusammen mit den symmetrischen und antisymmetrischen, die allgemeinsten Lösungen aufgebaut werden können. Auf ihre Definition gehen wir hier nicht ein.

Bei den Elektronen sind die symmetrischen Lösungen nun einmal nicht realisiert; dagegen spielen sie eine wichtige Rolle bei *anderen Arten von physikalisch ununterscheidbaren Teilchen*, die in der Natur vorkommen. Als solche kennen wir ja die verschiedenen Arten von *Atomkernen* und seit einigen Jahren auch *Neutronen* und *positive Elektronen*.

Zwar handelt es sich dabei im allgemeinen nicht um Elementarteilchen: als solche wären nur Protonen, Neutronen und positive Elektronen anzusehen. Die Atomkerne, deren Massenzahl 2 oder größer ist, sind zusammengesetzte Gebilde; die Auffassung, sie seien aus Protonen und Neutronen aufgebaut, bildet ja ein wichtiges Fundament der modernen Kerntheorie. Wie schon erwähnt (S. 256), kommen aber bei vielen Problemen die Einzelheiten ihrer Struktur nicht zur Geltung; die Kerne benehmen sich wie einheitliche Gebilde, die in bezug auf ihre Wechselwirkung mit andern Teilchen nur durch Masse, Ladung und Spineigenschaften charakterisiert sind, ähnlich wie es bei den Elektronen der Fall war. Im besonderen werden sie, genau so wie diese, bei der Beschreibung der möglichen physikalischen Situationen mittels einer Wellenfunktion nur durch 4 Argumente, nämlich drei räumliche Koordinaten x, y, z und eine Spinkoordinate s, charakterisiert. Ein Unterschied besteht aber darin, daß das diskrete Argument oft nicht zwei, sondern allgemeiner $2i + 1$ verschiedener

Werte fähig ist, den verschiedenen Werten der Impulsmomentkomponente des Kernes in einer vorgeschriebenen Richtung entsprechend:

$$s = i,\ i-1,\ \ldots,\ -i.$$

Dabei besitzt die *Impulsmomentquantenzahl* oder *Spinquantenzahl* i irgendeinen (nicht negativen) ganz- oder halbzahligen Wert.

Kerne einer und derselben Art benehmen sich sodann auch als äquivalente Teilchen, und der Energieoperator des Systems ist symmetrisch in den Koordinaten dieser Teilchen. Es hat sich nun empirisch herausgestellt, daß überhaupt für jede Art solcher äquivalenten Teilchen ein Ausschließungsprinzip gilt. *Teilchen, deren Spinquantenzahl halbzahlig ist* ($i = {}^1/_2, {}^3/_2, \ldots$) *genügen dem Paulischen Ausschließungsprinzip*, das heißt: die Wellenfunktionen sind antisymmetrisch in den betreffenden Koordinaten. Elektronen (sowohl positive wie negative), aber auch Protonen und Neutronen haben alle $i = {}^1/_2$ und bilden also Beispiele für diese Gruppe. *Ist die Spinquantenzahl aber ganzzahlig* ($i = 0, 1, 2, \ldots$), *so sind es nur die in den bezüglichen Teilchenkoordinaten symmetrischen Wellenfunktionen, die den in der Natur vorhandenen Situationen entsprechen.*

Die empirischen Argumente für die Richtigkeit dieser Regeln[1]) sind vor allem bei den negativen Elektronen, sodann aber auch bei den Protonen sehr reichhaltig und vollkommen überzeugend [spektrale und andere Eigenschaften von molekularem Wasserstoff[2])]. Es liegt heute überhaupt kein Grund vor, sie bei den anderen Teilchenarten anzuzweifeln; sie wird vor allem gestützt durch die Analyse von Intensitätsmessungen in Bandenspektren und von Streuungsversuchen.

Bei gewissen Problemen (z. B. in der Theorie der Gase) ist die Wechselwirkung zwischen Atomen oder Molekülen (also zusammengesetzten Gebilden von großer Ausdehnung) derart, daß ihre innere Struktur nicht angegriffen wird. Auch in diesem Falle hat es Sinn, formal mit Einzelteilchen mit je vier Koordinaten zu operieren und die gegebenen Regeln anzuwenden.

Es hat sich noch eine andere Ausdrucksweise für die Ausschließungsregeln eingebürgert. Man sagt: *Teilchen mit halbzahliger Impulsmomentquantenzahl gehorchen der Fermi-Dirac-Statistik, solche mit ganzzahliger Impulsmomentquantenzahl der Einstein-Bose-Statistik.* Diese Terminologie bezieht sich auf das thermodynamische Verhalten eines „idealen Gases", das aus äquivalenten Teilchen besteht[3]). Auf statistische Betrachtungen gehen wir nicht ein. Nur sei noch erwähnt, daß sie eine wesentliche Rolle spielen bei der soeben erwähnten Analyse von Intensitäten in Bandenspektren.

[1]) W. Heisenberg, Z. Physik **41**, 239. 1927 u. F. Hund, Z. Physik **42**, 93. 1927.

[2]) D. M. Dennison, Proc. Roy. Soc. London **115**, 483. 1927.

[3]) Vgl. z. B. P. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage. Braunschweig 1933.

Im Lichte der gesicherten Methoden der Quantenmechanik weisen die Ausschließungsregeln einen inneren logischen Zusammenhang auf. Nimmt man an, daß ein zusammengesetztes Teilchen immer aus Elementarteilchen mit der Spinquantenzahl $1/2$ aufgebaut ist (z. B. Kerne aus Protonen und Neutronen), so führen diese Methoden zu der Erwartung, daß seine Spinquantenzahl ganzzahlig oder halbzahlig ist, je nachdem die Anzahl n der Elementarteilchen gerade oder ungerade ist. Bei der Zusammensetzung von Elektronen zu der den Atomkern umgebenden Elektronenwolke ist dies eine empirisch gesicherte Folge der Theorie, aber auch bei den Atomkernen steht alle Empirie mit dieser Auffassung im Einklang. Gilt nun bei $i = 1/2$ stets die FERMI-DIRAC-Statistik, so entspricht einer Vertauschung von zwei gleich aufgebauten Teilchen die simultane Vertauschung von n Paaren äquivalenter Elementarteilchen und daher nach dem PAULI-Prinzip eine Multiplikation der Wellenfunktion mit $(-1)^n$. Diese Funktion wäre also symmetrisch oder antisymmetrisch, je nachdem n gerade oder ungerade, d. h., je nachdem i ganz- oder halbzahlig ist, gerade so, wie es die Ausschließungsregeln verlangen. Diese Überlegung ist lückenhaft[1]), enthält aber das Wesentliche der feineren Analyse, die zur strengen Durchführung der Argumentation erforderlich ist[2]).

Enthält ein System mehrere Arten äquivalenter Teilchen, so soll die Wellenfunktion in bezug auf jede Art dem zugehörigen Ausschließungsprinzip genügen. Das einfachste Beispiel liefert das gewöhnliche Wasserstoffmolekül, das zwei Elektronen und zwei Protonen enthält. Die vollständige Wellenfunktion hängt von $2 \cdot 4 + 2 \cdot 4 = 16$ Koordinaten ab und soll sowohl bei Vertauschung der Elektronen wie der Protonen ihr Vorzeichen wechseln.

§ 69. Permutationen.

Indem man einige Male nacheinander jeweils die Vertauschung zweier Teilchennummern vornimmt, kann man schließlich jede *Permutation* dieser Nummern erreichen. Die Nummernreihe

$$1, 2, \ldots i, \ldots N \tag{I}$$

ist dann übergegangen in

$$n_1, n_2, \ldots n_i, \ldots n_N, \tag{II}$$

wobei in der zweiten Reihe jede der ganzen Zahlen $1, \ldots N$ nur einmal auftritt. Die Anzahl der verschiedenen Permutationen ist $N!$; eine Permutation heißt gerade oder ungerade, je nachdem die Anzahl der Vertauschungen von je zwei, durch die sie erreicht wird, gerade oder ungerade ist. Wird eine Permutation durch P bezeichnet, so möge δ_P die Zahl $+1$ bzw. -1 bedeuten, je nachdem P gerade oder ungerade ist. Kennzeichnet man eine Permutation durch ihre Zyklen, und gibt es deren N', so ist:

$$\delta_P = (-1)^{N+N'}.$$

[1]) Vor allem bedarf es einer näheren Angabe des Zusammenhanges zwischen der Wellenfunktion, die von den Koordinaten aller Elementarteilchen abhängt, und jener, die nur die Koordinaten der zusammengesetzten Teilchen, jedes als Ganzes betrachtet, enthält.

[2]) Vgl. R. OPPENHEIMER u. P. EHRENFEST, Physic. Rev. **37**, 333. 1931.

Ein Zykel $(a_1 a_2 \ldots a_{N_1})$ bedeutet, daß an der Stelle, wo in (I) die Nummer a_1 (bzw. a_2, $a_3 \ldots a_{N_1-1}$, a_{N_1}) steht, in (II) die Nummer a_2 (bzw. a_3, $a_4 \ldots a_{N_1}$, a_1) vorkommt. Wenn z. B. die Zyklen einer Permutation der Nummern 1 bis 7 (1 5 3 2) (4 7) (6) sind [oder (4 7) (1 5 3 2) (6): die Reihenfolge ist bedeutungslos], so ist damit die Permutation

$$\begin{matrix} 1\,2\,3\,4\,5\,6\,7 \\ 5\,1\,2\,7\,3\,6\,4 \end{matrix}$$

gemeint.

Hier ist $N = 7$, $N' = 3$, also $\delta_P = +1$. Diese Permutation ist durch 4 aufeinanderfolgende Vertauschungen von je zwei Nummern zu erreichen.

Man pflegt die Zyklen so zu ordnen, daß die Anzahl der Nummern in einem Zykel niemals größer ist als die in irgendeinem der vorangehenden Zyklen. Eine Permutation kann man kennzeichnen durch die Längen N_1, N_2, $N_3, \ldots (N_{j+1} \leqq N_j)$ der aufeinanderfolgenden Zyklen, oder, wie man zu sagen pflegt, durch eine *Partition* der Zahl N:

$$N = N_1 + N_2 + \cdots \qquad N_{j+1} \leqq N_j.$$

Permutationen mit derselben Partition bilden zusammen eine *Klasse* von Permutationen.

Wenn in einer Funktion f von N Argumenten $q_1 \ldots q_N$ gemäß einer Permutation P das Argument q_1 durch q_{n_1}, q_2 durch q_{n_2} usw. ersetzt wird, so entsteht eine neue Funktion f' derselben Argumente. Wir schreiben das so:

$$f'(q_1, q_2 \ldots q_N) = f(q_{n_1}, q_{n_2} \ldots q_{n_N}) = Pf(q_1, q_2 \ldots q_N). \tag{5}$$

Wir dürfen P ansehen als einen *reellen linearen Operator*. Die zugehörige Operatorfunktion [vgl. (3. 65)] kann mittels der DIRACschen δ-Funktion in der Form

$$\delta(q_{n_1} - q_1')\,\delta(q_{n_2} - q_2') \ldots \delta(q_{n_N} - q_N')$$

geschrieben werden. In dem Spezialfall, wo die Reihen (I) und (II) dieselben sind (identische Permutation), wird P einfach gleich dem Einheitsoperator.

Das Produkt zweier Permutationen $P_2 P_1$ ist offenbar wieder eine Permutation P_3, und es gilt

$$\delta_{P_2 P_1} = \delta_{P_2} \delta_{P_1}. \tag{6}$$

Jedoch ist $P_2 P_1$ im allgemeinen verschieden von $P_1 P_2$.

Ein P-Operator ist im allgemeinen nicht hermitesch, denn der adjungierte Operator $P^\dagger$, definiert durch

$$\int f P g \, d\tau = \int g P^\dagger f \, d\tau$$

entspricht, wie man leicht einsieht, gerade derjenigen Permutation, welche, nach P angewandt, die ursprüngliche Nummernfolge wieder herstellt, d. h.

$$P^\dagger P = 1$$

oder, wie man gewöhnlich schreibt:

$$P^\dagger = P^{-1}.$$

Man erhält P^{-1} aus P, indem man in jedem Zykel die Reihenfolge umkehrt; d. h. wenn in Zyklenschreibweise

$$P \to (a_1 a_2 \ldots a_{N_1})(a_{N_1+1} \ldots a_{N_1+N_2}) \ldots,$$

so gilt:

$$P^{-1} \to (a_{N_1} a_{N_1-1} \ldots a_2 a_1)(a_{N_1+N_2} \ldots a_{N_1+1}) \ldots$$

P ist also nur hermitesch, falls alle Zyklen die Länge 2 oder 1 besitzen, denn in diesem Fall gilt immer $P = P^{-1}$. Aus P und P^{-1} kann man natürlich (vgl. S. 106) allgemein immer die zwei hermiteschen Operatoren

$$P^{(+)} = \frac{P + P^{-1}}{2} \quad \text{und} \quad P^{(-)} = \frac{P - P^{-1}}{2i}$$

aufbauen. Man sieht sofort ein, daß $P^{(+)}$ und $P^{(-)}$ miteinander kommutieren.

In einem Atomsystem mögen N äquivalente Teilchen irgendeiner Art vorkommen. Versteht man unter q_i in (5) die Gesamtheit der 4 Koordinaten $x_i\, y_i\, z_i\, s_i$ des i-ten Teilchens und bedeutet die Ersetzung von q_i durch q_{n_i}, daß $x_i\, y_i\, z_i\, s_i$ simultan durch $x_{n_i}\, y_{n_i}\, z_{n_i}\, s_{n_i}$ ersetzt werden, so kann die Schreibweise (5) auch auf unser N-Teilchenproblem angewandt werden.

Die Symmetrie von H_{op} in (1) bedeutet jetzt [vgl. (3)]:

$$P(H_{\text{op}} f) = H_{\text{op}}(P f) \quad \text{oder} \quad P H_{\text{op}} - H_{\text{op}} P = 0, \tag{7}$$

d. h. der Energieoperator ist mit allen Permutationsoperatoren vertauschbar. Die Permutationen sind also, gemäß der Definition auf S. 113, Bewegungsintegrale des quantenmechanischen Problems. Ihnen entsprechen jedoch nicht mechanische Größen im gewöhnlichen Sinne, denn sie können nicht aus den Koordinaten, Impulsen und Spinmomentkomponenten der Teilchen aufgebaut werden.

Aus (7) und (1) erhalten wir:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}(P\psi) = i\hbar P \frac{\partial \psi}{\partial t} = P H_{\text{op}} \psi = H_{\text{op}}(P\psi).$$

Ist also ψ eine Lösung von (1), so gilt dasselbe für alle permutierten Funktionen $P\psi$, und auch für jede lineare Kombination mit willkürlichen Zahlenkoeffizienten c_P:

$$\psi' = \sum_P c_P P \psi, \tag{8}$$

wo die Summation über alle $N!$ Permutationen zu erstrecken ist.

Die antisymmetrischen Lösungen (2) sind nun offenbar gekennzeichnet durch

$$P\psi = \delta_P \psi, \tag{9}$$

die symmetrischen Lösungen (4) dagegen durch

$$P\psi = \psi, \tag{10}$$

wobei P eine beliebige Permutation ist.

Aus einer beliebigen Lösung ψ von (1) kann man immer durch folgende Wahl der c_P in (8) eine antisymmetrische bzw. symmetrische Lösung aufbauen:

$$\psi_{\text{antis}} = \text{const} \cdot \sum_P \delta_P P\psi, \tag{11}$$

$$\psi_{\text{symm}} = \text{const} \cdot \sum_P P\psi. \tag{12}$$

Wenn wir von einem Zahlenfaktor absehen, ist (11) bzw. (12) sogar die einzige antisymmetrische bzw. symmetrische Funktion, die in der Mannigfaltigkeit von Funktionen (8) enthalten ist.

Läßt man in $P'' = P'P$, bei festem P', P alle $N!$ Permutationen einmal durchlaufen, so durchläuft auch P'' alle $N!$ Permutationen einmal, sei es auch in anderer Reihenfolge. Die Antisymmetrie von (11) beweist man sodann folgendermaßen [vgl. (6)]:

$$P' \sum_P \delta_P P\psi = \sum_P \delta_P P'P\psi = \sum_{P''} \delta_{P'}\delta_{P''} P''\psi = \delta_{P'} \sum_P \delta_P P\psi.$$

Wäre $\psi' = \sum_P b_P \delta_P P\psi$ auch antisymmetrisch, so hätte man

$$\psi' = \delta_{P'} \sum_P b_P \delta_P P'P\psi = \sum_{P''} b_{P'^{-1}P''} \delta_{P''} P''\psi = \sum_P b_{P'^{-1}P} \delta_P P\psi$$

$$= \sum_P \frac{\sum_{P'} b_{P'^{-1}P}}{N!} \delta_P P\psi = \frac{\sum_P b_P}{N!} \cdot \sum_P \delta_P P\psi.$$

Entweder ist $\sum_P b_P \neq 0$, und wir haben wiederum die Funktion (11) vor uns, oder es ist $\sum_P b_P = 0$, d. h. $\psi' = 0$. Es gibt also nur ein ψ_{antis}; die Darstellung (11) ist aber nicht die einzige, wenn die $P\psi$ linear abhängig sind.

Im symmetrischen Fall verlaufen die Beweise vollkommen analog.

Es kann natürlich vorkommen, daß der Ausdruck (11) oder (12) (oder beide zugleich) identisch gleich Null ist. So verschwindet z. B. (11), wenn das dort benutzte ψ selbst symmetrisch ist.

§ 70. Stationäre Zustände mehrerer unabhängiger Elektronen in einem gemeinsamen Kraftfelde. Der Schalenbau des Atoms.

Das Problem der stationären Zustände mehrerer unabhängiger Teilchen wurde schon in § 32, S. 119–120 behandelt. Jetzt möge es sich speziell um N Elektronen in einem gemeinsamen konstanten Kraftfeld handeln. Die vier Koordinaten $x_i y_i z_i s_i$ des i-ten Elektrons fassen wir zusammen zu dem Symbol q_i: die q seien für alle Elektronen in äquivalenter Weise definiert (vgl. S. 315). Der Energieoperator des ganzen Systems besitzt die Form [vgl. (3. 106)]:

$$H_{\text{op}} = \sum_{i=1}^{N} G_{\text{op}}(q_i), \tag{13}$$

wobei $G_{\text{op}}(q_i)$ ein zeitunabhängiger Energieoperator ist, der speziell nur auf die Koordinaten des i-ten Elektrons wirkt, der aber für jedes i dieselbe Form besitzt. Es möge $G_{\text{op}}(q)$ einfachheitshalber ein diskretes Eigenwertspektrum besitzen; ein vollständiges System normierter Eigenfunktionen sei durch $\varphi_k(q)$ bezeichnet, die zugehörigen Eigenwerte durch E_k. Dabei steht k für eine Quanten-

zahl oder für eine Gruppe von Quantenzahlen. Ein vollständiges System von Eigenfunktionen und Eigenwerten der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtsystems

$$(H_{\text{op}} - E)\varphi = 0 \tag{14}$$

ist sodann gegeben durch

$$\varphi = \prod_i \varphi_{k_i}(q_i), \qquad E = \sum_i E_{k_i}, \tag{15}$$

wobei jedes k_i alle möglichen Werte der Quantenzahl(en) des Einteilchenproblems annehmen kann. Gl. (15) entspricht einer Situation, wo das 1. Elektron sich im Quantenzustand k_1 befindet, das 2. im Zustande k_2 usw.

Die Energie eines stationären Zustandes (15) hängt offenbar nur davon ab, *welches* die Quantenzahlen $k_1 \ldots k_N$ sind, aber nicht in welcher Reihenfolge sie den Zuständen der einzelnen Elektronen zugeordnet sind. Das bedeutet aber, daß auch $P\varphi$ (P = willkürliche Permutation der Elektronennummern) und allgemeiner jede lineare Kombination der $P\varphi$ [vgl. (8)] eine Lösung von (14) ist. Bei der physikalischen Deutung der Situation, die einer solchen Linearkombination entspricht, hat es offenbar im allgemeinen keinen Sinn mehr zu sagen, das erste Elektron befindet sich in diesem, das zweite in jenem Zustand des Einelektronenproblems usw. So etwas gilt nur für die φ-Funktion (15) und für jedes $P\varphi$; jetzt haben wir aber eine Superposition, eine Art Gemisch der entsprechenden Situationen vor uns. Immer sinnvoll bleibt nur die Aussage: Es gibt N Elektronen, die über die stationären Zustände $k_1 \ldots k_N$ verteilt sind.

Unter den Linearkombinationen der $P\varphi$ gibt es nach dem in § 3 Gesagten, bis auf einen Zahlenfaktor, höchstens eine, die dem PAULI-Prinzip genügt, und zwar gerade diejenige, welche nach dem Prinzip (11) aufgebaut ist:

$$\Phi_{\text{antis}} = \text{const} \cdot \sum_P \delta_P P\varphi. \tag{16}$$

Man sieht nun sofort, daß (16) identisch verschwindet, sobald zwei oder mehr (Gruppen von) Quantenzahlen aus der Reihe $k_1 \ldots k_N$ dieselben Werte besitzen. Handelt es sich nur um zwei Teilchen, so besitzt (16) die Form:

$$\Phi = \varphi_{k_1}(q_1)\,\varphi_{k_2}(q_2) - \varphi_{k_1}(q_2)\,\varphi_{k_2}(q_1),$$

und dieser Ausdruck verschwindet, sobald k_1 und k_2 dieselben Zahlen oder Gruppen von Zahlen sind, d. h. sobald φ_{k_1} und φ_{k_2} dieselbe Funktion sind. Für mehr als zwei Teilchen sieht man einfach ein, daß jeweils zwei Terme in (16) einander gegenseitig aufheben, wenn $k_i = k_j$. Man kann aber auch so sagen: Wenn die k_i einer beliebigen Permutation P' unterworfen werden, multipliziert (16) sich mit $\delta_{P'}$. Bei der Vertauschung von k_i und k_j bleibt φ in (15), also auch (16), aber unverändert, wenn $k_i = k_j$. In diesem Fall ist $\delta_{P'} = -1$, und es gilt daher $\Phi = -\Phi = 0$. *Nach dem Pauli-Prinzip treten also niemals Zustände auf, in denen zwei oder mehr Elektronen sich im selben stationären Zustand des Einelektronenproblems befinden.*

Hiermit sind wir beim historischen Ausgangspunkt angelangt, aus dem sich die heutige Fassung des Ausschließungsprinzips allmählich entwickelt hat. Auf Grund der Modellvorstellungen der älteren Quantentheorie war vor allem von BOHR[1]) die Auffassung entwickelt worden, daß der Zustand jedes Elektrons in einem Atom annähernd mit einem stationären Zustande in einem Zentralfelde vergleichbar ist. Dieses Zentralfeld beschreibt die Gesamtwirkung des Atomkernes und aller anderen Elektronen auf das in Rede stehende Elektron, und man wird nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man es für alle Elektronen gleich ansetzt.

Die stationären Zustände in einem Zentralfeld sind energetisch durch ihre Hauptquantenzahl[2]) n ($n = 1, 2, 3, \ldots$) und die Nebenquantenzahl[3]) l ($l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$) festgelegt (n_l-*Zustand*), und der stationäre Zustand eines Atoms mit N Elektronen wird in erster Linie dadurch gekennzeichnet, wie viele Elektronen sich in einem Zustand mit gegebenem n und l befinden. An Hand der chemischen und spektroskopischen Erfahrung konnte festgestellt werden, daß bei einem Atom die Gesamtzahl der Elektronen in einem Zustand mit der Hauptquantenzahl n höchstens gleich $2n^2$ sein konnte. Elektronen derselben Hauptquantenzahl bewegen sich innerhalb eines kugelförmigen Gebietes um den Atomkern und bilden die sogenannte n-Schale. Der Radius der n-Schale wächst im allgemeinen mit zunehmendem n, analog dem Anwachsen der Bahndimensionen in einem Coulombfelde (vgl. S. 184), während die Energie, die erforderlich ist, um ein Elektron aus der n-Schale zu entfernen, mit zunehmendem n im allgemeinen abnimmt, analog zur Formel (4. 192). Infolge dieser Tatsache sind im energetisch tiefsten Zustand des Atoms die Schalen mit den niedrigsten Hauptquantenzahlen im allgemeinen möglichst *voll besetzt*, also zwei Elektronen in der 1-Quanten- oder K-Schale, acht in der 2-Quanten- oder L-Schale, 18 in der 3-Quanten- oder M-Schale usw. Ausnahmen kommen nur vor in bezug auf die zwei oder drei höchsten der vorkommenden Hauptquantenzahlen [Übergangselemente im periodischen System, von BOHR gedeutet als Folge des „Tauchbahn"-Effektes[4])].

Die endgültige Antwort auf die Frage nach der Verteilung der Elektronen in einer vollbesetzten n-Schale in bezug auf die möglichen Werte der Nebenquantenzahl l ($l = 0, 1, 2, \ldots, n-1$), wurde zuerst von MAIN SMITH[5]) und E. C. STONER[6]) gegeben: *In einer kompletten n-Schale kommen* $2(2l+1)$ *Elektronen vom Typus* n_l *vor.* Durch die Analyse spektroskopischer Betrachtungen

[1]) N. BOHR, Z. Physik **9**, 1. 1922. [2]) Vgl. die Fußnote auf S. 247.

[3]) Bei BOHR wurde sie durch k bezeichnet und unterschied sich von dem jetzt gebräuchlichen l um 1: $k = l + 1$ ($k = 1, 2, \ldots, n$).

[4]) Für die ausführlichere Behandlung dieser Fragen, vgl. den Artikel von H. KUHN in diesem Handbuch, Bd. 9/I.

[5]) J. D. MAIN SMITH, Chemistry and atomic structure, London 1924.

[6]) E. C. STONER, Philos. Mag. **48**, 719. 1924.

wurde diese Aussage bestätigt und dahin verschärft, daß in einem und demselben Atom überhaupt niemals mehr als $2(2l+1)$ Elektronen in einem Zustand mit gegebenem n-Wert und l-Wert vorkommen. Bei STONER spielte die Betrachtung einer formalen Analogie zwischen den Zuständen, in denen sich die verschiedenen Elektronen in einer vollbesetzten n-Schale befinden, und den Zuständen, in denen, laut spektroskopischer Erfahrung, das leichtest gebundene Elektron in einem magnetisch beeinflußten Alkaliatom sich befinden kann, eine große Rolle. Diese Analogie wurde nun von PAULI 1924[1]) in bedeutungsvoller Weise vertieft. Er führte die Annahme ein, der stationäre Zustand eines Elektrons in einem Zentralfelde werde durch *vier Quantenzahlen* n, l, j, m_j[2]) ($j = l \pm \frac{1}{2}$, außer wenn $l = 0$, wo $j = \frac{1}{2}$; $m_j = j, j-1, j-2, \ldots, -j$) gekennzeichnet, und stellte das Prinzip auf: *Zwei unabhängige Elektronen in einem gemeinschaftlichen Zentralfelde dürfen niemals in Zuständen mit denselben 4 Quantenzahlen auftreten.* In dieser Weise gelangte er zu einer Deutung der Maximalzahl[3]) $2(2l+1)$ der Elektronen in einem Zustand vom n_l-Typus. Zwar wird wegen der tatsächlich vorhandenen Wechselwirkung die physikalische Bedeutung der Quantenzahl m_j und oft auch der Quantenzahl j illusorisch für die Elektronen im Verband einer n-Schale; PAULI konnte indessen nachweisen, inwiefern die Deutung der Besetzungszahlen dadurch ihren physikalischen Inhalt nicht einbüßt.

Die modellmäßige Deutung der soeben erwähnten vier Quantenzahlen durch UHLENBECKS und GOUDSMITS Hypothese des Spinelektrons (vgl. § 56 und § 59) brachte innerhalb des Rahmens der älteren Quantentheorie gewissermaßen einen Abschluß der geschilderten Entwicklungslinie. Die Möglichkeit der wellenmechanischen Formulierung des Ausschließungsprinzips, die wir in § 67 an die Spitze stellten, wurde zuerst von DIRAC[4]) und HEISENBERG[5]) erkannt.

Wenn bei der Permutation P die Nummer i in die Nummer n_i übergeht, so wird der explizite Ausdruck für $P\varphi$ [vgl. (15)]

$$P\varphi = \prod_i \varphi_{k_i}(q_{n_i}),$$

und man sieht, daß der Ausdruck (16) in der Form einer Determinante geschrieben werden kann:

$$\Phi_{k_1 \ldots k_N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_1) \ldots \varphi_{k_N}(q_1) \\ \varphi_{k_1}(q_2) & \varphi_{k_2}(q_2) \ldots \varphi_{k_N}(q_2) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \varphi_{k_1}(q_N) & \varphi_{k_2}(q_N) \ldots \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \varphi_{k_j}(q_i) \right|. \tag{17}$$

---

[1]) W. PAULI, Z. Physik **31**, 765. 1925.

[2]) Diese Bezeichnung entspricht genau der Diskussion des Spinelektrons in einem Zentralfelde in § 59.

[3]) $2l+2$ Zustände entsprechen der Möglichkeit $j = l + \frac{1}{2}$, $2l$ Zustände der Möglichkeit $j = l - \frac{1}{2}$, zusammen $2(2l+1)$.

[4]) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London **112**, 661. 1926.

[5]) W. HEISENBERG, Z. Physik **40**, 501. 1926.

Die in (16) offen gelassene Konstante haben wir hier gleich $1/\sqrt{N!}$ gewählt; wenn die φ_{k_i} selbst normiert sind, wird hierdurch erreicht, daß das Normierungsintegral von Φ gleich eins wird, und es kann Φ sofort die Rolle der Wahrscheinlichkeitsamplitude spielen:

$$\int \Phi^* \Phi = 1. \tag{18}$$

Das $\int$ bedeutet hier Integration über alle kartesischen Koordinaten $x_1, \ldots z_N$ (mit Dichtefunktion 1) sowie Summation über alle möglichen 2^N Werte der Spinkoordinaten $s_1, \ldots s_N$. Die Richtigkeit von (18) beruht auf der Orthogonalität der Funktionen φ_{k_i}. In Φ treten $N!$ Summanden $P\varphi$ auf, in $\Phi^*\Phi$ also $(N!)^2$ Summanden $(P'\varphi)^*(P\varphi)$. Wegen der Orthogonalität verschwindet das Integral $\int (P'\varphi)^*(P\varphi)$ nur dann nicht, wenn P' und P dieselben Permutationen sind, und zwar wird es gleich 1, wegen der Normierung der φ_{k_i}.

Aus der Determinantendarstellung (17) ersieht man auch sofort, daß Φ identisch verschwindet, wenn zwei Funktionen φ_{k_i} und φ_{k_j} identisch sein sollten. SLATER[1]) war einer der ersten, der bei vielen Einzelproblemen die Darstellung (17) mit Erfolg zugrunde legte; daher stammt die übliche Bezeichnung: *Slaterdeterminante.*

§ 71. Quantentheorie allgemeiner Systeme mit N-Elektronen.

Ist irgendein vollständiges System von orthogonalen normierten Funktionen $\varphi_k(q)$ gegeben, so kann jede antisymmetrische Funktion der Koordinaten von N Elektronen nach SLATER-Determinanten entwickelt werden:

$$\Psi_{\text{antis}} = \sum_{[k_1 \ldots k_N]} A_{[k_1 \ldots k_N]} \Phi_{[k_1 \ldots k_N]} = \sum_{\substack{[k_i] \\ i=1,2\ldots N}} A_{[k_i]} \Phi_{[k_i]}, \tag{19}$$

wobei die Summation über alle möglichen Kombinationen von N Quantenzahlen (oder Gruppen von Quantenzahlen) zu erstrecken ist, und zwar so, daß von allen Kombinationen, die sich nur durch eine Permutation der k-Werte unterscheiden, jeweils nur ein Repräsentant gewählt wird. Diese Vorschrift soll dadurch zum Ausdruck gebracht werden, daß die Indizes in eckige Klammern gesetzt sind. Es ist $[k_i]$ in vielen Fällen eine bequeme Abkürzung für $[k_1 \ldots k_N]$. Diejenigen Kombinationen, bei denen zwei k dieselben Werte haben würden, kommen natürlich automatisch nicht vor. Dieser Entwicklungssatz ist vollkommen analog zum entsprechenden Satz für die Entwicklung willkürlicher Funktionen nach einem System normierter Funktionen (vgl. § 36). Auch die Koeffizienten A werden in ähnlicher Weise wie dort bestimmt:

$$A_{[k_i]} = \int \Phi^*_{[k_i]} \Psi. \tag{20}$$

Der Beweis von (19) ist einfach, wenn man den Entwicklungssatz für willkürliche Funktionen als bewiesen annimmt (vgl. S. 120):

$$\Psi = \Sigma A'_{k_1 k_2 \ldots k_N} \varphi_{k_1}(q_1) \varphi_{k_2}(q_2) \ldots \varphi_{k_N}(q_N).$$

[1]) J. C. SLATER, Physic. Rev. **34**, 1293. 1929.

Hier werden alle k-Kombinationen, die sich durch eine Permutation unterscheiden, noch mitgenommen. Die verschiedenen Produkte $\Pi\varphi_{k_i}(q_i)$ sind untereinander linear unabhängig. Weiß man, daß Ψ antisymmetrisch ist, so schreibt man:

$$\Psi = \frac{\sum_P \delta_P P\Psi}{N!} = \sum_{k_i} A'_{k_1 \dots k_N} \frac{\sum_P \delta_P P \Pi_i \varphi_{k_i}(q_i)}{N!} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum A'_{k_1 \dots k_N} \Phi'_{k_1 \dots k_N}.$$

Diejenigen Terme, in denen die k_i sich nur in bezug auf eine Permutation unterscheiden, kann man jeweils zusammenfassen zu einem repräsentierenden $\Phi_{[k_i]}$, und man erhält (19). Es folgt sodann (20) aus dem Normiert- und Orthogonalsein der $\Phi_{[k_1 \dots k_N]}$.

Man kann (19) und (20) leicht verallgemeinern auf den Fall, daß die in den SLATER-Determinanten auftretenden Eigenfunktionen $\varphi(q)$ teilweise (oder ganz) eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden. Neben dem diskreten Argument k in $\varphi_k(q)$ (oder an seiner Stelle) ist sodann ein kontinuierlich veränderlicher Parameter k oder eine Gruppe solcher Parameter einzuführen [vgl. (4. 74)], und die Summation (19) ist zu ersetzen durch einen Prozeß, bei dem simultan über gewisse Argumente summiert, über die anderen integriert wird. Eventuell könnte es sich ausschließlich um Integration über kontinuierliche Parameter handeln über ein mehrdimensionales Gebiet, das etwa durch die Vorschrift $k_1 \leqq k_2 \leqq k_3 \dots \leqq k_N$ eingeengt ist. Im folgenden wollen wir einfachheitshalber immer mit diskreten Argumenten k_i operieren.

Man kann die Koeffizienten $A_{[k_i]}$ auch als eine *transformierte Darstellung* der durch Ψ gekennzeichneten Situation eines N-Elektronenproblems ansehen. Wenn Ψ speziell der Wellengleichung (1) genügt, d. h. wenn die Koeffizienten A noch zeitabhängig sind, so gilt die transformierte SCHRÖDINGER-Gleichung (vgl. § 42):

$$H'_{\mathrm{op}} A_{[k_i]}(t) = i\hbar \frac{\partial A_{[k_i]}(t)}{\partial t}, \tag{21}$$

wobei H'_{op} eine Matrix ist, deren Elemente folgende Bedeutung und Form haben [vgl. (4. 109)]:

$$(H'_{\mathrm{op}} A)_{[k_i]} = \sum_{[k_i']} H_{[k_i],[k_i']} A_{[k_i']}; \qquad H_{[k_i],[k_i']} = \int \Phi^*_{[k_i]} H_{\mathrm{op}} \Phi_{[k_i']}. \tag{22}$$

Jede andere Darstellung $\bar{A}$ derselben Situation mittels SLATER-Determinanten $\bar{\Phi}_{[\bar{k}_i]}$, die mit Hilfe eines anderen normierten Orthogonalsystems $\bar{\varphi}_{\bar{k}}$ aufgebaut sind, entspricht einer SCHRÖDINGER-Gleichung des Typus (21), die aus (21) auch sofort durch Transformation zu gewinnen gewesen wäre:

$$\bar{H}'_{\mathrm{op}} \bar{A}_{[\bar{k}_i]}(t) = i\hbar \frac{\partial \bar{A}_{[\bar{k}_i]}(t)}{\partial t}.$$

Die Transformationsfunktion U, die dieses leistet, wird durch eine unitäre Matrix dargestellt, die man nach den Regeln in § 41 leicht erhält [vgl. (4. 80), (4. 81), (4. 83), (4. 96) und (4. 97)]:

$$\bar{A}_{[\bar{k}_i]} = \sum_{[k_i]} U^{[k_i]}_{[\bar{k}_i]} A_{[k_i]}; \qquad \bar{H}'_{[\bar{k}_i],[\bar{k}_i']} = \sum_{[k_i]} \sum_{[k_i']} U^{[k_i]}_{[\bar{k}_i]} H_{[k_i],[k_i']} U^{*[k_i']}_{[\bar{k}_i']}. \tag{23}$$

$$U^{[\bar{k}_i]}_{[k_i]} = \int \bar{\Phi}^*_{[\bar{k}_i]} \Phi_{[k_i]}, \qquad \bar{\Phi}_{[\bar{k}_i]} = \sum_{[k_i]} \Phi_{[k_i]} U^{*[\bar{k}_i]}_{[k_i]}. \tag{24}$$

Bei einer Transformation des Typus (23) bleibt man automatisch im Gebiete der Lösungen, die dem PAULI-Prinzip genügen. Es könnte sogar für $U^{[k_i]}_{[\bar{k}_i]}$ eine *willkürliche* unitäre Matrix gewählt werden, so daß die mit der neuen $\bar{A}$-Darstellung zusammenhängenden Funktionen $\bar{\Phi}$ keine SLATERschen Determinanten mehr sind und $[\bar{k}_i]$ ein Symbol für irgendeine Gruppe von Quantenzahlen ist (deren Permutation überhaupt nicht in Rede steht).

Bei der Diskussion von physikalischen Versuchen, d. h. bei der Anwendung der SCHRÖDINGER-Gleichung, handelt es sich, schematisch gesprochen, immer um Wahrscheinlichkeitsaussagen über die Werte von mechanischen Größen, deren Messung die Beobachtungsapparatur angepaßt ist (vgl. § 35, 39, 43 u. 52). Infolge der Ununterscheidbarkeit der Elektronen werden die Operatoren, welche diesen Größen zugeordnet sind, immer symmetrisch sein in bezug auf die Elektronen, die das System enthält.

Zwar wird die Versuchsapparatur selbst auch Elektronen enthalten, deren Berücksichtigung erforderlich und zu befürchten scheint; die Idee einer Messung ist aber ja eben die, daß eine Wechselwirkung zwischen einem System und einer Apparatur zustande gebracht wird, zu deren Beschreibung nur einige wenige, im Rahmen der klassischen Physik definierte, eindeutig meßbare Parameter der Versuchsapparatur in Frage kommen (vgl. S. 204). Bei der Ersinnung und Deutung eines Versuches tritt somit immer ein gewisses Maß „physikalischer Abstraktion" in Wirkung. Eben eine Abstraktion dieser Art ist es, welche uns dazu veranlaßt, die atomistische Struktur der Versuchsapparatur nicht explizite in Betracht zu ziehen. Natürlich verlangt man von einer richtigen Abstraktion, daß sie sich mit einer späteren expliziten Einbeziehung jener Struktur im Rahmen der bekannten Gesetze verträgt. In der Tat ist es nicht schwierig, nachzuweisen, daß die Abstraktion, man habe nur mit den N Elektronen des zu untersuchenden Systems zu rechnen, in dieser Hinsicht völlig verbürgt ist.

Die oben erwähnten Wahrscheinlichkeitsaussagen erhält man mittels der Wahrscheinlichkeitsamplituden b der vorgelegten Situation in bezug auf die betrachtete mechanische Größe F (S. 143). Diese Amplituden sind die Koeffizienten in der Entwicklung der Wellenfunktion Ψ nach den Eigenfunktionen S_k von F_{op}:

$$\Psi = \sum_l b_l S_l(q_1 \ldots q_N), \quad (F_{\mathrm{op}} - F_l) S_l(q_1 \ldots q_N) = 0. \tag{25}$$

Ist nun F_{op} symmetrisch und S eine seiner Eigenfunktionen, so sind alle PS Eigenfunktionen, die zum selben Eigenwert gehören, denn aus (25) folgt

$$F_l P S_l = P F_{\mathrm{op}} S_l = F_{\mathrm{op}} P S_l.$$

Ist weiter Ψ antisymmetrisch, so folgt aus (25)

$$\Psi = \frac{1}{N!} \sum \delta_P P\Psi = \sum_l b_l \frac{\sum_P \delta_P P S_l}{N!}. \tag{26}$$

Der Ausdruck $\sum_P \delta_P P S_l$ ist eine antisymmetrische Eigenfunktion. *Die antisymmetrische Wellenfunktion ist also immer nach den antisymmetrischen Eigen-*

funktionen eines symmetrischen F_{op} entwickelbar; letztere bilden in dieser Hinsicht ein vollständiges System, das immer orthogonal und normiert gewählt werden kann. Die Entwickelbarkeit nach SLATER-Determinanten liefert ein spezielles Beispiel für diesen Satz.

Wir dürfen also annehmen, daß in (25) die S_l orthogonale und normierte antisymmetrische Eigenfunktionen eines symmetrischen F_{op} sind. Die Entwicklungskoeffizienten berechnet man sodann mittels

$$b_l = \int S_l^* \Psi,$$

wenn die S_l auf 1 normiert sind. Die Quadrate ihrer Absolutwerte hängen in bekannter Weise mit der Wahrscheinlichkeit des Vorkommens der Eigenwerte F_l zusammen. Der Mittelwert oder Erwartungswert von F_{op} (vgl. S. 142) ist gegeben durch

$$\overline{F} = \sum_l |b_l|^2 F_l = \int \Psi^* F_{op} \Psi.$$

Als spezielles Beispiel sei gedacht an einen Versuch, durch den nachgeprüft wird (vgl. S. 30), ob sich zur Zeit t in einem Raumteil V ein Elektron befindet. Bezeichnen wir mit $V(x, y, z)$ eine Funktion der Raumkoordinaten, die innerhalb V gleich Eins ist, außerhalb V verschwindet, so bestimmt der Versuch also, klassisch gesprochen, den „Wert" von V. Sind N Elektronen vorhanden, so kann der Versuch nicht ermitteln, „welches" Elektron man eventuell in V findet. Man findet einfach, daß sich in V entweder kein oder ein Elektron aufhält, oder auch, daß mehrere da sind. Die gefundene Anzahl ist gegeben durch den Wert von

$$F = \sum_{i=1}^{N} V(x_i y_i z_i).$$

Quantenmechanisch ist F ein symmetrischer Operator mit den Eigenwerten $0, 1, 2, \ldots, N$, dessen Mittelwert die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß man ein Elektron in V findet[1]), oder — genauer — die mittlere Anzahl der Elektronen in V. Für diesen Mittelwert findet man

$$\overline{F} = \int \Psi^* F_{op} \Psi = \sum_i \int \Psi^* V(x_i y_i z_i) \Psi = N \int V(x_1 y_1 z_1) |\Psi|^2. \tag{27}$$

Wir haben also N Summanden $\int V(x_i y_i z_i) |\Psi|^2$, die die Wahrscheinlichkeiten dafür angeben, daß bzw. das 1., 2., ... Elektron sich in V befindet, in Über-

[1]) Die Wahrscheinlichkeit, daß man mindestens ein Elektron in V antrifft, ist offenbar der Mittelwert des symmetrischen Operators:

$$F' = 1 - \prod_{i=1}^{N} [1 - V(x_i y_i z_i)].$$

Im Limes $V \to 0$ fallen $\overline{F}$ und $\overline{F'}$ zusammen. Auch den Fall, daß genau *ein* Elektron in V ist, könnte man leicht behandeln.

einstimmung mit der allgemeinen Deutung von $|\Psi|^2$ als Wahrscheinlichkeitsdichte. Wie im letzten Gliede von (27) angegeben, sind nun aber alle diese Summanden gleich groß. Der Wert des Integrals im letzten Gliede ändert sich nämlich nicht, wenn eine beliebige Umnumerierung der Elektronen vorgenommen wird; dabei geht aber Ψ bis auf den Faktor δ_P in genau dieselbe Funktion der neunumerierten Orts- und Spinkoordinaten über, und $|\Psi|^2$ ändert sich wegen $\delta_P^2 = 1$ gar nicht. Das Integral geht also in $\int V(x_i y_i z_i)\,|\Psi|^2$ über, wo i jeden Wert von 1 bis N annehmen kann. Jedes Elektron hat dieselbe Chance, in V gefunden zu werden. Wenn V sich auf den ganzen zur Verfügung stehenden Raum bezieht, wird $\bar{F}$ erwartungsgemäß gleich N. Wäre Ψ eine symmetrische Funktion gewesen, so hätte man analoge Resultate gefunden.

Die Ununterscheidbarkeit der Elektronen wird durch dieses Beispiel deutlich illustriert. Es mag dabei noch auf einen Unterschied gegenüber der klassischen Elektronentheorie hingewiesen werden. Nach dieser wären die Elektronen ja auch äquivalente Gebilde; bei der Beschreibung ihrer Bewegungen wäre es aber im Prinzip immer möglich, die einzelnen Elektronen in ihren Bahnen individuell zu verfolgen; hätte man sie einmal Stück für Stück „in Händen gehabt" und numeriert, so hätte, wenn später wieder mal ein Elektron isoliert wird, die Frage nach seiner Nummer einen physikalischen Sinn. In der Quantentheorie wäre diese Frage im allgemeinen sinnlos: nur bei speziellen Situationen, nämlich bei solchen, wo zur Beschreibung die Ausschließung aller Lösungen von (1), die dem PAULI-Prinzip nicht genügen, belanglos ist, könnte man ihr einen Sinn beilegen, d. h. wäre eine eindeutige experimentelle Antwort möglich.

Man bedient sich oft der Ausdrucksweise, *die Elektronen tauschen untereinander fortwährend* in einer korrespondenzmäßig unbeschreibbaren Weise *ihre Plätze (und Spinrichtungen) aus.* Das bedeutet etwa folgendes: Bei einem Versuche möge die Anwesenheit eines einzigen Elektrons konstatiert werden. Nachher tritt es in Wechselwirkung mit einem zweiten; bei einem folgenden Versuch konstatiert man wieder die Anwesenheit eines Elektrons. Es besteht nun eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, daß es noch immer das ursprüngliche erste Elektron „ist", und eine Wahrscheinlichkeit, daß man jetzt das zweite in Händen hat. Je intensiver die Wechselwirkung, um so größer die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß eine Vertauschung der Nummern stattfindet. Wir wollen hier auf eine genauere Präzisierung dieses Gedankenganges verzichten und nur erwähnen, daß BOHR in seinen älteren Betrachtungen über den Schalenbau des Atoms gelegentlich schon die Auffassung ausgesprochen hat, die Stabilität eines Atoms fordere sprungartige Prozesse, wobei zwei Elektronen ihre Rolle im ganzen System (d. h. z. B. ihre Quantenzahlen) austauschen.

Alle Probleme symmetrische Operatoren betreffend kann man auch auf eine Darstellung der Situation von der auf S. 327 beschriebenen Form, also mittels Koeffizienten $A_{[k_i]}$, transformieren. Diese eigneten sich eben nur zur Darstellung von Situationen, die sich auf ein antisymmetrisches Ψ beziehen, und für einen willkürlichen Operator, der ja aus antisymmetrischen Funktionen nicht-antisymmetrische macht, wären sie nicht genügend. Die symmetrischen Operatoren machen aber aus einer antisymmetrischen Funktion wieder eine solche.

Dem Operatorverband:

$$\chi_{\text{antis}} = \underset{\text{symm}}{F_{\text{op}}}\, \zeta_{\text{antis}}$$

entspricht nach Transformation:

$$C_{[k_i]} = \int \Phi^*_{[k_i]} \zeta, \qquad B_{[k_i]} = \int \Phi^*_{[k_i]} \chi$$

die Verknüpfung:

$$B_{[k_i]} = \int \Phi^*_{[k_i]} F_{\text{op}} \sum_{[k_i']} C_{[k_i']} \Phi_{[k_i']} = \sum_{[k_i']} F_{[k_i],[k_i']} C_{[k_i']},$$

wo, in genauer Analogie zur Transformation (22) des Energieoperators, die F-Matrix gegeben ist durch:

$$F_{[k_i],[k_i']} = \int \Phi^*_{[k_i]} F_{\text{op}} \Phi_{[k_i']}. \tag{28}$$

Alle Eigenfunktionen dieses F-Operators entstehen aus den antisymmetrischen S_l von (25) mittels:

$$S^l_{[k_i]} = \int \Phi^*_{[k_i]} S_l(q_1 \ldots q_N)$$

und sind Lösungen von

$$\sum_{[k_i']} F_{[k_i],[k_i']} S^l_{[k_i']} = F_l S^l_{[k_i]}.$$

Der Entwicklung (25) entspricht:

$$A_{[k_i]} = \sum_l b_l S^l_{[k_i]}, \qquad b_l = \sum_{[k_i]} S^{l*}_{[k_i]} A_{[k_i]}.$$

Der mathematische Formalismus der Quantentheorie kann also als geschlossenes Ganzes angewandt werden in einem beschränkten Gebiete, solange nur die Rede ist von symmetrischen Operatoren und Lösungen, die dem PAULI-Prinzip genügen. Man operiere mit einer $A_{[k_i]}$-Darstellung oder mit einer aus ihr durch unitäre Transformation hervorgegangenen Darstellung, immer bleibt man automatisch in Übereinstimmung mit der Forderung des Ausschließungsprinzips. (Man sieht leicht ein, daß analoge Verhältnisse gelten würden, wenn von Anfang an nur symmetrische Wellenfunktionen in Betracht gezogen worden wären; vgl. 337 ff.). Ein Unterschied gegenüber dem Fall willkürlicher Operatoren und Lösungen ist nur folgender: Beim allgemeinen quantenmechanischen Problem konnten die Operatoren, die den mechanischen Größen entsprechen, unmittelbar aus einer kleinen Anzahl von Grundoperatoren analytisch aufgebaut werden, den Koordinaten, Impulsen und Spinmomenten $x_i y_i z_i$, $p_{x_i} p_{y_i} p_{z_i}$, $S_{x_i}, S_{y_i} S_{z_i}$. Analog dazu könnte man verlangen, daß alle Operatoren, die nach einer mathematischen Regel symmetrisch aus diesen $9N$ Variabeln aufgebaut sind, sich aus einer endlichen Anzahl von *symmetrischen* Grundoperatoren nach ähnlichen Regeln aufbauen ließen (bei diesem „Aufbau" handelt es sich natürlich um etwas Allgemeineres als lineare Zusammensetzung). In einfacher praktisch nützlicher Weise ist das aber nicht möglich.

§ 72. Formulierung des Mehrteilchenproblems unabhängig von der Teilchenzahl.

Wir betrachten wiederum die durch (19) definierten Koeffizienten $A_{[k_i]}$, die eine Darstellung der Situation eines N-Elektronen-Problems bewirken. Diese Darstellung kann nun auch so formuliert werden, daß A eine Funktion von unendlich vielen Argumenten $n_1, n_2 \ldots n_k \ldots$ ist, von denen jedes nur zweier Werte fähig ist, 0 und 1.

$$A_{[k_i]} \to A(n_1, \ldots n_k \ldots). \tag{29}$$

Diese Zuordnung ist folgendermaßen zu verstehen. Die verschiedenen möglichen Werte der Zahl (oder der Gruppe von Zahlen) k, welche die verschiedenen Exemplare des zugrunde gelegten orthogonalen Funktionensystems φ_k kennzeichnen (vgl. Anfang des § 71), haben wir in einer ein für allemal festzuhaltenden Reihenfolge geordnet, und k soll von nun an die Platznummer in dieser Reihe bedeuten. Weiter treffen wir die Verabredung, daß mit $\Phi_{[k_i]}$ in (19) immer diejenige SLATER-Determinante (17) gemeint ist, für die $k_1 < k_2 < \ldots < k_N$ gilt. Damit ist das Vorzeichen von $A_{[k_i]}$ eindeutig bestimmt. Die Argumente in (29) sind nun so gemeint, daß diejenigen n_k, für die k in der Gruppe der Zahlen $k_1, \ldots k_i \ldots k_N$ enthalten ist, gleich eins sind; alle anderen gleich null. Eine physikalische Situation, für die A immer gleich null ist, außer für eine bestimmte Wertekombination der n entspricht der Anwesenheit einer Anzahl von Elektronen, verteilt über diejenigen Situationen φ_k des Einelektronenproblems, für die das entsprechende $n_k = 1$ ist.

Diese Formulierung der Situation ist unabhängig von der Anzahl der vorhandenen Elektronen. Wir sind aber daran gewöhnt, daß diese Anzahl bei gegebenem System eine feste Zahl N ist, und wir wären also geneigt, nur denjenigen A-Funktionen eine physikalische Bedeutung beizulegen, bei denen A nur von Null verschieden ist für Argumentwerte, die der Bedingung

$$\sum_1^\infty n_k = N$$

genügen.

Es ist aber leicht, Beispiele zu geben, wo bei einer Versuchssituation die Anzahl der vorhandenen Elektronen unbestimmt ist, wo also die Funktionen $A(n_1, n_2 \ldots)$ das natürliche Beschreibungsmittel bilden. Das ist z. B. der Fall, wenn ein Raumgebiet, in dem eine bestimmte Anzahl von Elektronen sich befindet, von einem gewissen Zeitpunkt an durch einen festen Schirm in zwei isolierte Teile geteilt wird und es sich von jetzt an um die Situation in einem Teilraum handelt. Die Bemerkung in Fußnote 2, S. 30, bezieht sich eben auf dieses Beispiel. Außerdem hat die Entwicklung der letzten Jahre uns gelehrt, daß in einem abgeschlossenen System die Anzahl der Teilchen einer bestimmten Sorte nicht notwendigerweise konstant ist (Vernichtung oder Entstehung von Elektronenpaaren: vgl. S. 300); die Beschreibungsweise (29) gibt uns das Hilfs-

mittel in die Hand, die Theorie auf Vernichtungs- und Entstehungsprozesse anzuwenden[1]).

Bezeichnet man mit $(p)_k$ diejenige Funktion von n_k, die für $n_k = p$ gleich 1 ist, für $n_k \neq p$ gleich 0, so kann man die Zuordnung (29) näher so schreiben:

$$A(n_1 \ldots n_k \ldots) = \sum_{[ki]} A_{[ki]} \prod_k (\sum_i \delta_{k\,k_i})_k, \tag{30}$$

wo δ_{kk_i} das gewöhnliche WEIERSTRASSsche Symbol ist.

Die Diskussion der physikalischen Eigenschaften eines Mehrelektronensystems knüpft nun an die Operatoren an, die mechanischen Größen entsprechen; diese können von der $[k_i]$-Formulierung ohne Schwierigkeit in die $(n_1 \ldots n_k \ldots)$-Formulierung überführt werden. So können wir für einen beliebigen symmetrischen Operator F_{op} [vgl. (28)] schreiben:

$$F_{[k_i],[k_{i'}]} \to F_{n_1 \ldots n_k \ldots, n_1' \ldots n_k' \ldots} \tag{31}$$

Jeder Term der zuletzt hingeschriebenen Matrix entspricht einem Übergang aus der Situation $n_1 \ldots n_k \ldots$ in die Situation $n_1' \ldots n_k' \ldots$ Wir sind, in Übereinstimmung mit dem oben Gesagten, immer nur solchen Operatoren begegnet, bei denen im Anfangs- und Endzustand Σn_k gleich groß ist; allgemeinere Operatoren könnte man leicht anschreiben, sie haben vorläufig aber keine physikalische Bedeutung.

Einen beliebigen Operator des Typus (31) kann man nun immer aus gewissen, einfach gewählten Grundoperatoren aufbauen. Wir haben ja in mathematischer Hinsicht eine ähnliche Situation vor uns wie bei Operatoren, die auf Funktionen F einer Anzahl Spinvariablen $s_1 \ldots s_k$ ($s_k = \pm 1/2$) wirken. Jede Variable ist ja auch hier nur zweier Werte fähig, und der allgemeinste Operator konnte multilinear aus den den einzelnen Variablen zugeordneten PAULI-Matrizen aufgebaut werden (vgl. S. 255). Auch unsere F-Operatoren können also multilinear aus Grundoperatoren aufgebaut werden, von denen jedem k-Wert drei Stück zugeordnet sind. Wir wählen als solche nicht genau die PAULI-Matrizen, sondern folgende:

$$U_k \to \begin{array}{c|cc} n_k \backslash n_k' & 1 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \qquad V_k \to \begin{array}{c|cc} n_k \backslash n_k' & 1 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \qquad T_k \to \begin{array}{c|cc} n_k \backslash n_k' & 1 & 0 \\ \hline 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array}. \tag{32}$$

Man soll sich vorstellen, daß U_k, V_k, T_k Einheitsmatrizen sind in bezug auf alle anderen $n_{k'}$-Variablen ($k' \neq k$). U und V sind nicht hermitesch: sie entsprechen ja — in der Sprache der PAULI-Matrizen [vgl. (6.134)] $(\sigma_x - i\sigma_y)/2$

[1]) Zum ersten Male wurde eine Beschreibung vom $A(n_1 \ldots)$-Typus von DIRAC bei den Lichtquanten eingeführt (Proc. Roy. Soc. London **114**, 243. 1927). Will man diese als „Teilchen" behandeln, so muß man notwendig mit ihrer Entstehung (Emission) und Vernichtung (Absorption) rechnen (vgl. § 88).

und $(\sigma_x + i\sigma_y)/2$, und man darf also U_k und V_k als zwei zueinander komplex konjugierte Größen betrachten[1]). Es gelten die Relationen:

$$UT + TU = 0, \quad VT + TV = 0, \quad UV = \begin{Vmatrix} 0\,0 \\ 0\,1 \end{Vmatrix}, \quad VU = \begin{Vmatrix} 1\,0 \\ 0\,0 \end{Vmatrix},$$
$$U^2 = V^2 = 0, \quad T^2 = 1. \tag{33}$$

Wir definieren noch die folgenden Operatoren:

$$\boldsymbol{a}_k = T_1 T_2 \ldots T_{k-1} U_k, \quad \boldsymbol{a}_k^* = T_1 T_2 \ldots T_{k-1} V_k. \tag{34}$$

Mit Hilfe von (33) bestätigt man leicht folgende Relationen:

$$\boldsymbol{a}_k^* \boldsymbol{a}_l + \boldsymbol{a}_l \boldsymbol{a}_k^* = \mathbf{1} \cdot \delta_{kl}, \quad \boldsymbol{a}_k \boldsymbol{a}_l + \boldsymbol{a}_l \boldsymbol{a}_k = 0, \quad \boldsymbol{a}_k^* \boldsymbol{a}_l^* + \boldsymbol{a}_l^* \boldsymbol{a}_k^* = 0. \tag{35}$$

Alle $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^*$ sind also antikommutativ untereinander, mit Ausnahme von einem $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^*$ mit demselben Index. Man bezeichnet die $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^*$ in (33) und (34) als *die* JORDAN-WIGNER*schen Matrizen.*

Wir wollen jetzt die Regel angeben, nach der die F-Matrix (31), die einem willkürlichen symmetrischen Operator F_{op} zugeordnet ist, aus dem ursprünglichen F_{op} abgeleitet werden kann. Dazu definieren wir zuerst folgende Matrix, deren Koeffizienten Funktionen der 4 Koordinaten $q(x, y, z, s)$ eines Elektrons sind:

$$\boldsymbol{\varphi}(q) = \sum_1^\infty \boldsymbol{a}_k \varphi_k(q). \tag{36}$$

Die φ_k sind wiederum das zugrunde gelegte orthogonale und normierte Funktionensystem[2]).

Einen Operator, der sich auf ein N-Elektronenproblem bezieht, kann man als linear zusammengesetzt betrachten aus Operatoren $G^{(1)}(q)$, die nur auf die Koordinaten eines Elektrons wirken, Operatoren $G^{(2)}(q, q')$, die auf zwei Elektronen wirken[3]) usw.

$$F_{\text{op}} = \sum_i G^{(1)}(q_i) + \sum_{ij} G^{(2)}(q_i, q_j) + \cdots \tag{37}$$

Die erste Summation ist über alle Elektronen zu erstrecken, die zweite über alle Kombinationen von je zwei Elektronen usw. Wir behaupten nun, die ge-

[1]) Als Operatoren (Matrizen) betrachtet sind sie komplex konjugiert *und* adjungiert (vgl. S. 103) oder — wie man oft sagt — *hermitesch konjugiert* zueinander. Dasselbe gilt für die in (34) eingeführten Größenpaare $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{a}^*$.

[2]) Formal entspricht (36) der Entwicklung einer willkürlichen Funktion $f(q)$ nach den $\varphi_k(q)$. Wegen (35) und infolge der Eigenschaften der $\varphi_k(q)$ genügt sie der Beziehung

$$\boldsymbol{\varphi}^*(q)\,\boldsymbol{\varphi}(q') + \boldsymbol{\varphi}(q')\,\boldsymbol{\varphi}^*(q) = \delta(q' - q),$$

wobei $\delta(q' - q)$ die DIRACsche δ-Funktion in bezug auf x, y, z und die Einheitsmatrix in bezug auf s ist.

[3]) Eine von der Teilchenanzahl unabhängige Konstante $G^{(0)}$ hätten wir in (37) noch voranstellen können.

suchte F-Matrix ist eine in den $\boldsymbol{a}$ und $\boldsymbol{a}^*$ multilineare Matrix, die durch folgende Operation gewonnen wird:

$$F_{n_1 \dots n_k \dots, n_1' \dots n_{k'} \dots} = \boldsymbol{F} = \tag{38}$$
$$= \int \boldsymbol{\varphi}^*(q) G^{(1)}(q) \boldsymbol{\varphi}(q) + \frac{1}{2!} \iint \boldsymbol{\varphi}^*(q) \boldsymbol{\varphi}^*(q') G^{(2)}(q, q') \boldsymbol{\varphi}(q) \boldsymbol{\varphi}(q') + \frac{1}{3!} \iiint \dots + \dots$$

Wie immer bedeutet $\int$ Integration über x, y, z und Summation über die beiden Werte von s.

Die Richtigkeit dieser Behauptung beweist man, indem man unter Benutzung von (34) und (35) die Formel (38) mit der ursprünglichen Definition (28) der F-Matrix sorgfältig vergleicht. Irgendwelche Schwierigkeiten ergeben sich dabei nicht, und wir verzichten auf den expliziten Nachweis.

Setzt man insbesondere $G^{(1)} = V(x, y, z)$, $G^{(2)} = G^{(3)} = \dots = 0$, wo V die auf S. 330 eingeführte Funktion ist, so bedeutet (37) den Operator, welcher der Anzahl der Elektronen im Volumen V zugeordnet ist. Wir schreiben das so:

$$N_{V\,\mathrm{op}} = \int_V \boldsymbol{\varphi}^*(q) \boldsymbol{\varphi}(q), \tag{39}$$

wobei nur über den Raum innerhalb V zu integrieren ist. Der Ausdruck $\boldsymbol{\varphi}^*(q) \boldsymbol{\varphi}(q)$ erscheint als derjenige Operator, welcher der Wahrscheinlichkeitsdichte zugeordnet ist. Läßt man V sich auf den ganzen Raum ausdehnen, so bekommt man den Operator, der der Elektronenanzahl entspricht. Unter Berücksichtigung von (35) wird also:

$$N_{\mathrm{op}} = \int \boldsymbol{\varphi}^* \boldsymbol{\varphi} = \sum_k \boldsymbol{a}_k^* \boldsymbol{a}_k \quad (= \sum_k V_k U_k). \tag{40}$$

Die Eigenwerte von $V_k U_k = \left\| \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{matrix} \right\|$ sind 1 und 0, und die V und U mit verschiedenen k sind vertauschbar. Die Eigenwerte von N_{op} sind also alle nichtnegativen ganzen Zahlen. Alle nach (38) definierten Operatoren sind mit N_{op} vertauschbar, denn mit Hilfe von (35) beweist man leicht:

$$(\sum_k \boldsymbol{a}_k^* \boldsymbol{a}_k) \{\boldsymbol{a}_l^* \boldsymbol{a}_m^* \dots \boldsymbol{a}_{l'} \boldsymbol{a}_{m'} \dots\} = \{\boldsymbol{a}_l^* \boldsymbol{a}_m^* \dots \boldsymbol{a}_{l'} \boldsymbol{a}_{m'} \dots\} (\sum_k \boldsymbol{a}_k^* \boldsymbol{a}_k),$$

und der Ausdruck (38) ist linear zusammengesetzt aus Operatoren von der zwischen geschweiften Klammern angegebenen Form. Diese Vertauschbarkeit bedeutet aber eben, daß in $\boldsymbol{F}$ sicher alle Elemente Null sind, die sich auf eine Änderung der Teilchenzahl beziehen.

In den Formeln (34) bis (40) ist *eine von der Teilchenzahl unabhängige Beschreibung von Mehrelektronensystemen* gegeben. Die physikalische Situation wird beschrieben durch eine Funktion $A(n_1 \dots n_k \dots, t)$, die — wie angegeben — die Zeit enthält, außerdem aber die Koordinaten von Teilchen anderer Sorte enthalten kann. Sie genügt der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\boldsymbol{H} A(n_1 \dots n_k \dots, t) = i\hbar \frac{\partial A}{\partial t}, \tag{41}$$

wo $\boldsymbol{H}$ nach der Vorschrift (38) gebildet ist. Nur solche Lösungen haben für uns vorläufig einen Sinn, bei denen A nur für eine bestimmte Elektronenzahl von Null verschieden ist. Nach unseren bisherigen Betrachtungen wird H_{op} nur Terme $G^{(1)}$ enthalten, die sich je auf ein Elektron beziehen, und solche $G^{(2)}$, in denen jeweils zwei Elektronen eine Rolle spielen und von denen in nichtrelativistischer Näherung das Coulombpotential zweier Elektronen der wichtigste ist[1]). Bei der Berechnung von (38) würden also die zwei angeschriebenen Glieder der Reihe genügen. Treten nur Terme $G^{(1)}$ auf, so hätte man einfach

$$H_{n_1 \ldots n_k \ldots, n_1' \ldots n_k' \ldots} = \boldsymbol{H} = \sum \boldsymbol{a}_k^* H_{kl} \boldsymbol{a}_l, \qquad (42)$$
$$H_{kl} = \int \varphi_k^* G^{(1)} \varphi_l .$$

Für ein System unabhängiger Teilchen würde diese in den $\boldsymbol{a}^*$ und $\boldsymbol{a}$ lineare Form also genügen. Auch würde sie genügen, wenn die Elektronen nicht direkt aufeinander wirken, aber jedes für sich einer Wechselwirkung mit anderen Teilen des vorgelegten Systems unterworfen sind, so daß sie doch mittelbar in Wechselwirkung stehen. Damit haben wir eben den Grundgedanken der modernen Quantenelektrodynamik skizziert, nach der — genau so wie in der elektrodynamischen Elektronentheorie — die Elektronen durch Vermittlung eines anderen Teiles des vorgelegten Systems, nämlich des elektromagnetischen Feldes, aufeinander wirken. Bei den betreffenden Untersuchungen erweist die einfache Formulierung (42) gute Dienste.

Den oben auseinandergesetzten Formalismus verdanken wir JORDAN und WIGNER[2]). Sie wird bisweilen die *Methode der Quantelung der Wellenfunktionen* oder *Methode der nochmaligen Quantelung* genannt, weil beim Ansatz (36) eine Funktion erscheint, die sicherlich nicht als „c-Zahl" anzusehen ist, im Gegensatz zu dem Fall, wo die a gewöhnliche Zahlen sind. Dieser Ansatz hat aber nichts mit dem Wirkungsquantum zu tun, und die erwähnten Bezeichnungen sind einigermaßen irreführend.

Die Theorie von JORDAN und WIGNER erschien als Ergänzung, als Gegenstück zu einer früheren Arbeit[3]) von JORDAN und KLEIN, in der für Mehrteilchensysteme, die der EINSTEIN-BOSE-Statistik genügen, ein analoger zusammenfassender Formalismus angegeben wurde. Hier mögen die betreffenden Formeln kurz angeführt werden.

Beim „symmetrischen" Auswahlprinzip tritt an Stelle von (16), d. h. an Stelle der Entwicklung (19) einer antisymmetrischen Funktion nach SLATER-

[1]) Setzt man für $G(q, q')$ in (38) das Coulombpotential e^2/r_{PQ} ein, das sich auf zwei Elektronen an den räumlichen Stellen P und Q bezieht, so erscheint der betreffende Energieterm als analog zum klassischen Ausdruck U für die potentielle Energie einer Ladungsverteilung der Dichte $\varrho = e \sum \boldsymbol{\varphi}^* \boldsymbol{\varphi}$ (die Summation bezieht sich auf die Spinkoordinate):

$$U = \tfrac{1}{2} \int\int \frac{\varrho_P \varrho_Q}{r_{PQ}} \, dV_P \, dV_Q .$$

[2]) P. JORDAN und E. WIGNER, Z. Physik **47**, 631. 1928.

[3]) P. JORDAN u. O. KLEIN, Z. Physik **45**, 751. 1927.

Determinanten, die Entwicklung einer symmetrischen Funktion nach den normierten symmetrischen Funktionen [vgl. (12)]

$$\Phi_{k_1 \ldots k_N} = K \sum_P P \prod_{i=1}^{N} \varphi_{k_i}(q_i), \tag{43}$$

wo die φ_k wiederum irgendein diskretes System orthogonaler Funktionen der 4 Koordinaten eines Teilchens bilden, und wo die Summation wiederum über alle $N!$ Permutationen zu erstrecken ist. In Verbindung mit dem eventuellen Vorkommen gleicher k_i wird nun das Normierungsintegral $\int |\sum_P P \Pi \varphi_{k_i}|^2$ größer als $N!$, und zwar muß es multipliziert werden mit dem Produkt $n_1!\, n_2! \ldots$, wenn die k_i sich verteilen auf Gruppen von n_1, n_2 usw. unter sich gleicher k-Werte. Die Normierungskonstante K in (43) wird daher gleich

$$K = \frac{1}{\sqrt{N!\, n_1!\, n_2! \ldots}}. \tag{44}$$

Die in Rede stehende Entwicklung lautet nun:

$$\begin{gathered} \Psi_{\text{symm}} = \sum_{\{k_1 \ldots k_N\}} A_{\{k_1 \ldots k_N\}} \Phi_{\{k_1 \ldots k_N\}} = \sum_{\{k_i\}} A_{\{k_i\}} \Phi_{\{k_i\}} \\ A_{\{k_i\}} = \int \Phi^*_{\{k_i\}} \Psi; \qquad 1 = \int |\Psi|^2 = \sum_{\{k_i\}} |A_{\{k_i\}}|^2. \end{gathered} \tag{45}$$

Φ in (43) ist seiner Definition nach symmetrisch in den Indizes $k_1 \ldots k_N$. In (45) sind diese innerhalb geschweifter Klammern geschrieben, um anzudeuten, daß von allen Kombinationen von N Zahlen k, die sich nur um eine Permutation unterscheiden, jeweils nur eine repräsentierende zu wählen ist. Wäre nur *ein* A-Koeffizient von Null verschieden, so hätte man eine Situation vor sich, bei der ein Elektron in der Situation φ_{k_1} des Einteilchenproblems, ein zweites in der Situation φ_{k_2} usw. sich befindet. Bei unabhängigen Teilchen kann damit ein stationärer Zustand charakterisiert sein. Die Symmetrie von $\Phi_{\{k_i\}}$ verhindert keineswegs, daß mehrerere der Zahlen k_i untereinander gleich sind, d. h. daß mehrere Elektronen sich im selben Zustand des Einteilchenproblems befinden.

Die A-Koeffizienten bilden eine transformierte Darstellung der Ψ-Situation. Jeder symmetrische Operator F_{op} macht aus einer symmetrischen Funktion wiederum eine solche. Im Rahmen des symmetrischen Ausschließungsprinzips kann F_{op} also in eine Matrix transformiert werden, die der $\{k_i\}$-Darstellung angepaßt ist, und die analog zu (28) definiert ist:

$$F_{\{k_i\},\, \{k_i'\}} = \int \Phi^*_{\{k_i\}} F_{\text{op}} \Phi_{\{k_i'\}}. \tag{46}$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung lautet, analog zu (21), (22):

$$\sum_{\{k_i'\}} H_{\{k_i\},\, \{k_i'\}} A_{\{k_i'\}}(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A_{\{k_i\}}(t). \tag{47}$$

Jetzt führen wir die zu (29), (30) analoge Abänderung der Formulierung unserer Darstellung ein:

$$A_{\{k_i\}} \to A(n_1, n_2 \ldots n_k \ldots); \quad F_{\{k_i\},\, \{k_i'\}} \to F_{n_1 \ldots n_k \ldots,\, n_1' \ldots n_k'}. \tag{48}$$

Der einzige Unterschied ist, daß *jedes* n_k jetzt *alle nichtnegativen ganzen Zahlenwerte annehmen* kann, und nicht nur 0 und 1. Die Darstellung (30) ist wiederum anwendbar. Es handelt sich nun wieder darum, alle F-Matrizen durch solche Grundmatrizen auszudrücken, daß ein einfacher Formalismus uns sofort ermöglicht, die F-Matrizen aus F_{op} abzuleiten.

Die einzuführenden Grundmatrizen bezeichnen wir wiederum mit $\boldsymbol{a}_k$ und $\boldsymbol{a}_k^*$, jetzt sind sie aber ganz anders definiert als in (32) und (34), und zwar brauchen wir keine Hilfsmatrizen wie U, V, T, sondern setzen sofort:

$\boldsymbol{a}_k \rightarrow$

n_k \ $n_{k'}$	0	1	2	3	– –
0	0	$\sqrt{1}$	0	0	– –
1	0	0	$\sqrt{2}$	0	– –
2	0	0	0	$\sqrt{3}$	
3	0	0	0	0	$\ddots$
–	–	–	–	–	$\sqrt{n_{k'}}$

$\boldsymbol{a}_k^* \rightarrow$

n_k \ $n_{k'}$	0	1	2	3	– –
0	0	0	0	0	– –
1	$\sqrt{1}$	0	0	0	– –
2	0	$\sqrt{2}$	0	0	– –
3	0	0	$\sqrt{3}$	0	– –
–	–	–		$\ddots$	$\sqrt{n_k}$

(49)

In bezug auf alle $n_{k'}$, für die $k' \neq k$, sind diese $\boldsymbol{a}_k$ und $\boldsymbol{a}_k^*$ Einheitsmatrizen. Die $\boldsymbol{a}_k$ sind nicht hermitesch, ebensowenig wie die $\boldsymbol{a}_k^*$. Es sind aber $\boldsymbol{a}_k + \boldsymbol{a}_k^*$ und $i(\boldsymbol{a}_k - \boldsymbol{a}_k^*)$ hermitesch, so daß $\boldsymbol{a}_k$ und $\boldsymbol{a}_k^*$ komplex konjugierten Größen zugeordnet und — als Matrizen — hermitesch konjugiert sind (vgl. S. 335). Man bestätigt leicht die Relationen:

$$-\boldsymbol{a}_k^* \boldsymbol{a}_l + \boldsymbol{a}_l \boldsymbol{a}_k^* = \mathbf{1} \cdot \delta_{kl}, \quad \boldsymbol{a}_k \boldsymbol{a}_l - \boldsymbol{a}_l \boldsymbol{a}_k = 0, \quad \boldsymbol{a}_k^* \boldsymbol{a}_l^* - \boldsymbol{a}_l^* \boldsymbol{a}_k^* = 0$$

$\boldsymbol{a}_k^* \boldsymbol{a}_k \rightarrow$

n_k \ $n_{k'}$	0	1	2	3	– –
0	0	0	0	0	– –
1	0	1	0	0	– –
2	0	0	2	0	– –
3	0	0	0	3	$\ddots$
–	–	–	–		n_k

(50)

Jetzt geht alles wieder genau so wie bei dem antisymmetrischen Ausschließungsprinzip. Mittels (36) wird wiederum die Matrix $\boldsymbol{\varphi}(q)$ eingeführt, die gesuchte Darstellung von $\boldsymbol{F}$ ist auch hier durch (38) gegeben, und der Operator der Elektronenanzahl durch (40).

Die einzelnen Summanden in (40) sind wie dort untereinander vertauschbar, und jeder besitzt die Eigenwerte $0, 1, 2, 3, \ldots$ [vgl. (50)]. Die Eigenwerte von N_{op} sind wiederum alle nichtnegativen ganzen Zahlen, und der Umstand, daß N_{op} auch hier mit jedem $\boldsymbol{F}$ der Form (38) vertauschbar ist, bestätigt, daß in $\boldsymbol{F}$ niemals Terme vorkommen, die „Übergängen" entsprechen, bei denen die Teilchenzahl sich ändert.

Der Nachweis, daß (38) mit (46) übereinstimmt, verläuft im einzelnen ganz anders als die analoge Nachrechnung der Äquivalenz von (38) und (28). Sie

ist, wie dort, etwas langwierig, bietet aber keine Schwierigkeiten und sei wiederum dem Leser überlassen[1]).

Enthält ein System neben einer Anzahl Teilchen einer gewissen Sorte noch Teilchen anderer Art (neben Elektronen noch Atomkerne), so wird die Funktion A, die zur Darstellung der Situation benutzt wird, außer $n_1, n_2 \ldots$ und t auch noch die Koordinaten dieser Teilchen als Argumente enthalten (wenn man nicht schon in bezug auf diese Koordinaten irgendeine unitäre Transformation nach neuen Variablen gemacht hat), und die Matrixelemente von $\boldsymbol{F}$ sind selbst Operatoren, welche auf diese Koordinaten wirken. Ist eine solche zweite Sorte ebenfalls in mehreren Exemplaren vorhanden, so kann der auf den vorhergehenden Seiten beschriebene Formalismus leicht verallgemeinert werden. Für jede Sorte führt man nach (36) eine Matrixfunktion ein:

$$\boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{I}} = \sum_k \boldsymbol{a}_{\mathrm{I}_k} \varphi_{\mathrm{I}_k}, \qquad \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{II}} = \sum_l \boldsymbol{a}_{\mathrm{II}_l} \varphi_{\mathrm{II}_l}, \tag{51}$$

wobei die $\boldsymbol{a}_{\mathrm{I}}$ und $\boldsymbol{a}_{\mathrm{II}}$ in Übereinstimmung mit dem für diese Teilchen gültigen Ausschließungsprinzip zu wählen sind, und wo jedes $\boldsymbol{a}_{\mathrm{I}}, \boldsymbol{a}_{\mathrm{I}}^*$ mit jedem $\boldsymbol{a}_{\mathrm{II}}, \boldsymbol{a}_{\mathrm{II}}^*$ vertauschbar ist. Eine Situation wird durch eine Funktion $A(n_{\mathrm{I}_1} \ldots n_{\mathrm{I}_k} \ldots, n_{\mathrm{II}_1} \ldots n_{\mathrm{II}_l} \ldots, t)$ beschrieben und die transformierte Matrix eines (in beiden Teilchensorten symmetrischen) Operators F_{op} wird berechnet mittels

$$\begin{aligned} \boldsymbol{F} = {} & \int \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{I}}^*(q_{\mathrm{I}})\, G_{\mathrm{I}}^{(1)} \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{I}}(q_{\mathrm{I}}) + \int \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{II}}^*(q_{\mathrm{II}})\, G_{\mathrm{II}}^{(1)} \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{II}}(q_{\mathrm{II}}) \\ & + \int\int \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{I}}^*(q_{\mathrm{I}})\, \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{II}}^*(q_{\mathrm{II}})\, G_{\mathrm{I\,II}}^{(2)}(q_{\mathrm{I}}, q_{\mathrm{II}})\, \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{I}}(q_{\mathrm{I}})\, \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{II}}(q_{\mathrm{II}}) + \cdots, \end{aligned} \tag{52}$$

wenn F_{op}, in Analogie zu (37), entwickelt ist gemäß:

$$F_{\mathrm{op}} = \sum_i G_{\mathrm{I}}^{(1)}(q_{\mathrm{I}_i}) + \sum_i G_{\mathrm{II}}^{(1)}(q_{\mathrm{II}_i}) + \sum_{i,j} G_{\mathrm{I\,II}}^{(2)}(q_{\mathrm{I}_i}, q_{\mathrm{II}_j}) + \cdots. \tag{53}$$

Die angeschriebenen $G_{\mathrm{I\,II}}^{(2)}$ beziehen sich auf Terme im Operator, die jeder nur auf die Koordinaten *eines* Teilchens der ersten Sorte und *eines* Teilchens der zweiten Sorte wirken. Würde $G_{\mathrm{I\,II}}^{(2)}$ die Form eines Produktes besitzen:

$$G_{\mathrm{I\,II}}^{(2)}(q_{\mathrm{I}_i}, q_{\mathrm{II}_j}) = G_{\mathrm{I\,II}}^{(1)}(q_{\mathrm{I}_i})\, G_{\mathrm{II\,I}}^{(1)}(q_{\mathrm{II}_j}), \tag{54}$$

so würde der letzte Term in (52) als das Produkt zweier vertauschbarer Matrizen erscheinen.

Würden I und II sich auf negative und positive Elektronen beziehen, so würden die $\boldsymbol{a}_{\mathrm{I}}$ und $\boldsymbol{a}_{\mathrm{II}}$ beide JORDAN-WIGNERsche Matrizen sein. Prozesses, bei denen simultan ein Paar verschwindet oder entsteht, kann man beschreiben, indem man in der Energiematrix formal Terme hinzufügt, welche die Form

$$(\boldsymbol{a}_{\mathrm{I}}^*\, \boldsymbol{a}_{\mathrm{II}}^*\, \Omega^* + \boldsymbol{a}_{\mathrm{I}}\, \boldsymbol{a}_{\mathrm{II}}\, \Omega) \tag{55}$$

besitzen. Der erste Term innerhalb der Klammern bedeutet das Verschwinden eines Paares, der zweite das Entstehen [vgl. (32), (34)]. Zusammengezählt verbürgen sie die Hermiteizität; Ω kann ein Operator sein, der auf die Variablen jenes Teiles des Gesamtsystems wirkt (elektromagnetisches Feld), unter dessen „Einfluß" die betrachteten Prozesse stattfinden.

[1]) Vgl. z. B. V. FOCK, Z. Physik **75**, 622. 1934.

Diese Bemerkung ist nur als Beispiel einer formalen Beschreibungsmöglichkeit von Vernichtungs- und Entstehungsprozessen gemeint. Mit dem Formalismus der DIRACschen Löchertheorie (vgl. S. 300) wird die Beschreibung erst vergleichbar, wenn man jedes $\boldsymbol{a}_{\mathrm{I}}, \boldsymbol{a}_{\mathrm{I}}^*$ mit jedem $\boldsymbol{a}_{\mathrm{II}}, \boldsymbol{a}_{\mathrm{II}}^*$ für *antikommutativ* erklärt. Die Löchertheorie operiert ja zunächst mit *einer* Art von Elektronen [Formeln (36) bis (42)], wobei in (42) für $G^{(1)}$ der Operator (6. 164) gewählt wird. Sodann werden aber alle $\boldsymbol{a}_k^*$ (bzw. $\boldsymbol{a}_k$), die sich auf Zustände negativer Energie beziehen, durch $\boldsymbol{a}_k$ (bzw. $\boldsymbol{a}_k^*$) ersetzt, d. h. die *Abwesenheit* eines Elektrons in einem Zustande negativer Energie wird als *Anwesenheit* eines Teilchens gedeutet. Teilchen dieser Art sind als *Positronen* zu deuten, und die Vertauschbarkeit von N_{op} mit (42) bedeutet jetzt nicht mehr die Erhaltung der Teilchenanzahl, sondern die Erhaltung der Ladung.

§ 73. Systeme mit zwei Elektronen bei Vernachlässigung der Spinkräfte.

Bis jetzt waren alle Ausführungen über das PAULI-Prinzip sehr allgemein gehalten. Bei allen Anwendungen auf spezielle Probleme fallen besonders die Eigentümlichkeiten auf, die aus der Eigenart der Spinkoordinaten folgen. Vor allem ermöglicht diese Eigenart eine feinere Klassifikation der möglichen „antisymmetrischen Situationen" nach sogenannten „*Multiplettsituationen*". Sodann bewirkt der Umstand, daß die energetische Wirkung der Spinkräfte oft sehr klein, ja sogar vernachlässigbar ist, daß die Folgerungen der Theorie sich an Hand gewisser ziemlich einfacher Gesichtspunkte überblicken lassen. Vor allem sei in dieser Beziehung auf die Anordnung der Spektralterme nach dem sogenannten RUSSELL-SAUNDERS-Schema in (Spin-)Multipletterme hingewiesen.

In diesem und dem folgenden Paragraphen wollen wir das alles an Hand des Zweielektronenproblems illustrieren; die Erweiterung auf mehr Elektronen wird in § 75ff. behandelt.

Teilen wir eine Funktion ψ der Koordinaten zweier Elektronen in ihre vier Spinkomponenten auf, so entsteht (vgl. § 60):

$$\begin{aligned}\psi(x_1 y_1 z_1 s_1, x_2 y_2 z_2 s_2) = {} & f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2)\,\xi_1\xi_2 + f_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1,2)\,\xi_1\eta_2 \\ & + f_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2)\eta_1\xi_2 + f_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1,2)\eta_1\eta_2,\end{aligned} \tag{56}$$

wobei wir den Ort des ersten bzw. zweiten Elektrons einfach durch 1 bzw. 2 bezeichnet haben. Bedeutet P die Vertauschungspermutation der zwei Elektronen, so ist:

$$P\psi = f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2,1)\xi_2\xi_1 + f_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2,1)\xi_2\eta_1 + f_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2,1)\eta_2\xi_1 + f_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2,1)\eta_2\eta_1.$$

Soll ψ antisymmetrisch in den Elektronen sein, so folgt aus $\psi = -P\psi$

$$\begin{aligned} f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2) &= -f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2,1), & f_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1,2) &= -f_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(2,1), \\ f_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1,2) &= -f_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2,1), & f_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2) &= -f_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(2,1), \end{aligned} \tag{57}$$

Wir führen folgende Bezeichnungen ein:

$$f_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2) = g_1^{(a)}(1,2), \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\left[f_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1,2) + f_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2)\right] = g_0^{(a)}(1,2),$$

$$f_{-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1,2) = g_{-1}^{(a)}(1,2), \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}\left[f_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}(1,2) - f_{-\frac{1}{2}\frac{1}{2}}(1,2)\right] = g_0^{(s)}(1,2).$$

Durch Vergleich mit (57) folgt, daß die drei Funktionen $g^{(a)}$ antisymmetrisch sind und die Funktion $g_0^{(s)}$ symmetrisch ist. Der Index der g ist jeweils die Summe der Spinindizes der entsprechenden f-Funktionen. Die allgemeinste antisymmetrische Funktion kann daher immer in der Form:

$$\psi = \underbrace{\left\{g_1^{(a)}\xi_1\xi_2 + g_0^{(a)}\frac{\xi_1\eta_2+\eta_1\xi_2}{\sqrt{2}} + g_{-1}^{(a)}\eta_1\eta_2\right\}}_{\text{Triplettglieder}} + \underbrace{g_0^{(s)}\frac{\xi_1\eta_2-\eta_1\xi_2}{\sqrt{2}}}_{\text{Singulettglied}} = {}^3\psi + {}^1\psi \qquad (58)$$

geschrieben werden, wo die g — abgesehen von ihrer Symmetrieeigenschaft — ganz willkürlich sind. Die ersten drei Glieder werden als Triplettglieder, das letzte als Singulettglied bezeichnet. Auf den genauen historischen Grund dieser Bezeichnung gehen wir hier nicht ein (vgl. S. 394). Wir können sie vorläufig so erklären: die Triplettglieder sind aufgebaut mit Hilfe von *drei* verschiedenen linear unabhängigen „Spinfunktionen", im Singulettglied tritt nur *eine* auf. Dabei verstehen wir unter Spinfunktion eine Funktion ζ, die ausschließlich von den Spinkoordinaten abhängt.

Bei N Elektronen gibt es 2^N linear unabhängige Spinfunktionen, weil der Wertevorrat der Argumente gleich 2^N ist; bei zwei Elektronen also 4. Diese kann man nun gemäß (58) so wählen, daß sie in zwei Gruppen zerfallen, die Triplett- und die Singulettspinfunktionen. Wir führen die folgende Bezeichnung ein[1]):

Triplett:	Singulett:
${}^3\zeta_1 = \xi_1\xi_2$	
${}^3\zeta_0 = \frac{\xi_1\eta_2+\eta_1\xi_2}{\sqrt{2}}$	${}^1\zeta_0 = \frac{\xi_1\eta_2-\eta_1\xi_2}{\sqrt{2}}$
${}^3\zeta_{-1} = \eta_1\eta_2$.	

(59)

Die ${}^3\zeta$ sind, wie man sieht, *symmetrisch* in den Spinkoordinaten; ${}^1\zeta_0$ ist *antisymmetrisch*. Die Eigenschaft der Antisymmetrie von ψ liest man aus der Darstellung (58) also sofort ab; sie wird bei den Triplettgliedern durch die Ortsfunktionen „besorgt", beim Singulettglied durch die Spinfunktion.

Wir haben die Spinfunktionen in (59) ferner so gewählt, daß sie ein normiertes Orthogonalsystem bilden. Man sieht das z. B. ein, wenn man bedenkt, daß $\xi_1\xi_2$, $\xi_1\eta_2$, $\eta_1\xi_2$, $\eta_1\eta_2$ ein solches System bilden, aus dem (59) durch eine sehr einfache unitäre Transformation gewonnen wird. Die vier Glieder in (58) sind also auch untereinander orthogonal, wenn auch nicht normiert.

Ist ψ in (58) speziell die Wellenfunktion, die einer physikalischen Situation zugeordnet ist, so daß sie auch noch die Zeit enthält, so enthalten die Funktionen g ebenfalls die Zeit: Das letzte Glied der Gleichung (58) ist der Ausdruck dafür, daß die Situation eine Superposition oder — wie man oft sagt —

[1]) Die Stellung der Indizes links oben ist hier, ebenso wie im letzten Glied von (58), im Anschluß an die RUSSELL-SAUNDERSsche Bezeichnung von Triplett- und Singulettermen in der Spektroskopie gewählt.

eine *Mischung einer Triplett- und einer Singulett-Situation* ist; und man kann von dem Triplett- und dem Singulettanteil an der Situation sprechen, den Werten der zwei Integrale in der Normierungsgleichung

$$1 = \int |\psi|^2 = \int \{|g_1^{(a)}|^2 + |g_0^{(a)}|^2 + |g_{-1}^{(a)}|^2\} dV_1 dV_2 + \int |g_0^{(s)}|^2 dV_1 dV_2$$
$$= \int |{}^3\psi|^2 + \int |{}^1\psi|^2$$

entsprechend. Beschreibt ψ einen stationären Zustand, so enthalten ${}^3\psi$ und ${}^1\psi$, ja überhaupt alle Funktionen g, die Zeit in Form eines gemeinschaftlichen exponentiellen Faktors, und das „Mischungsverhältnis" von Triplett und Singulett ist zeitlich konstant.

Es sei jetzt ein System von zwei Elektronen in einem äußeren Kraftfelde vorgelegt, wobei die energetische Wirkung der Spinkräfte als sehr klein betrachtet werden darf. In erster Näherung wird der Energieoperator also ausschließlich auf die Ortskoordinaten der Elektronen wirken. Wir bezeichnen ihn mit H_{op}^0: seiner Form nach ist er natürlich symmetrisch in den beiden Elektronen. Setzen wir in die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_{\text{op}}^0 \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \tag{60}$$

die Zerlegung (58) ein, so erhält man, da H_{op}^0 die Spinfunktionen ungeändert läßt, sofort das Resultat, daß jede der Funktionen g für sich, im besonderen der Triplettanteil ${}^3\psi$ und der Singulettanteil ${}^1\psi$ für sich, Lösungen sind. Man kann das auch so ausdrücken: Jede Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_{\text{op}}^0 g = i\hbar \frac{\partial g}{\partial t},$$

wo g jetzt ausschließlich als Funktion der Ortskoordinaten aufgefaßt wird, läßt sich zusammensetzen aus einer antisymmetrischen Lösung $g^{(a)}$ und einer symmetrischen $g^{(s)}$ gemäß

$$g = \frac{g - Pg}{2} + \frac{g + Pg}{2} = g^{(a)} + g^{(s)},$$

denn mit g ist auch Pg eine Lösung (vgl. S. 322). Eine Lösung $g^{(a)}$, multipliziert mit einem beliebigen ${}^3\zeta$, gibt eine Triplettlösung von (60); eine Lösung $g^{(s)}$, multipliziert mit ${}^1\zeta$, gibt eine Singulettlösung. Jede Lösung ist zusammengesetzt aus Lösungen dieser beiden Arten.

Suchen wir im besonderen nach den *stationären Zuständen*:

$$\psi = \varphi e^{-\frac{iE}{\hbar} t}; \quad (H_{\text{op}}^0 - E)\varphi = 0,$$

und setzen wir φ abermals in der Form:

$$\varphi = (g_1^{(a)} {}^3\zeta + g_0^{(a)} {}^3\zeta_0 + g_{-1}^{(a)} {}^3\zeta_{-1}) + g_0^{(s)} {}^1\zeta_0$$

an, so ist wiederum jeder der 4 Summanden eine Lösung für sich, und die 4 g-Funktionen genügen alle der zeitfreien SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$(H_{\text{op}}^0 - E)g = 0 \quad \text{(nur Ortskoordinaten)} \tag{61}$$

für denselben E-Wert; dieser wäre also ein vierfach entarteter Eigenwert. Das Zusammenfallen von Eigenwerten, die zu ungleichen Eigenfunktionen gehören, wäre hier aber ein Zufall[1]), und im allgemeinen wird man schließen, daß sich die vier g-Funktionen nur um einen Zahlenfaktor unterscheiden, sofern sie nicht Null sind. Zwischen $g_0^{(s)}$ und einem $g^{(a)}$ kann nun prinzipiell kein konstantes Verhältnis bestehen. Wir schließen also: *Die stationären Zustände können in zwei Gruppen geteilt werden, die Triplettzustände und die Singulettzustände.* Die zugehörigen Eigenfunktionen besitzen die Form:

$$\text{oder} \quad \begin{cases} \text{Triplett:} & {}^3\varphi = g^{(a)}(c_1\,{}^3\zeta_1 + c_0\,{}^3\zeta_0 + c_{-1}\,{}^3\zeta_{-1}), \quad \text{Eigenwert } {}^3E & \text{(62a)} \\ \text{Singulett:} & {}^1\varphi = g^{(s)}\,{}^1\zeta_0, \quad \text{Eigenwert } {}^1E, & \text{(62b)} \end{cases}$$

wobei die drei c willkürliche Zahlenkoeffizienten sind. Dabei ist $g^{(s)}$ eine symmetrische, $g^{(a)}$ eine antisymmetrische Eigenfunktion von (61); von beiden dürfen wir im allgemeinen annehmen, daß der zugehörige Eigenwert (wenn von den Spinkoordinaten abgesehen wird) nicht entartet ist. Die vollständige Triplettfunktion, die die Spinkoordinaten enthält, ist aber im Prinzip immer 3-fach entartet, die Singuletteigenfunktion bleibt einfach. Nur als Zufall kann es vorkommen, daß ein ${}^3E$ und ein ${}^1E$ oder mehrere ${}^3E$, ${}^1E$ untereinander gleich sind.

Die Rolle, die die Spins bei den Lösungen (62) spielen, kann in folgender Weise gedeutet werden. *In den Triplettzuständen erscheinen die zwei Spinvektoren der Elektronen, die beide die Spinquantenzahl* $^1/_2$ *besitzen, zusammengesetzt zu einem resultierenden Spinvektor mit der „Spinquantenzahl"* $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ *(Parallelstellung der Spins); in den Singulettzuständen erscheinen sie zusammengesetzt zu einem resultierenden Spinvektor mit der „Spinquantenzahl"* $\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ *(Antiparallelstellung der Spins).* Die Terminologie bezieht sich auf das Zusammensetzen gewöhnlicher räumlicher Vektoren (d. h. Vektoren, deren Komponenten c-Zahlen sind) zu einem resultierenden Vektor; man zieht einen Vergleich mit der Zusammensetzung zweier Vektoren, die jeder den Absolutbetrag $\frac{1}{2}\hbar$ besitzen, zu einem neuen Vektor. Der Absolutwert dieses Vektors kann zwischen $\hbar$ (Parallelstellung) und 0 (Antiparallelstellung) liegen; eben nur diese Extremwerte kommen vor.

Die Analyse dieser Deutung verlangt die Untersuchung des Vektors $\vec{S}$, dessen Komponenten in gewöhnlicher Weise aus den Komponenten der einzelnen Spinvektoren $\vec{S}_1$, $\vec{S}_2$ zusammengesetzt sind:

$$S_x = S_{x_1} + S_{x_2}, \text{ cycl.}, \quad S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S_1^2 + S_2^2 + 2(\vec{S}_1\vec{S}_2). \tag{63}$$

Die S_{x_1} usw. sind dabei aber Operatoren in dem in Abschnitt 6, § 58, erläuterten Sinne. Sie wirken auf die Gesamtheit aller Spinfunktionen von s_1, s_2, d. h.

[1]) Bei mehr als zwei Elektronen werden wir Fälle kennen lernen, wo Eigenwerte einer zeitfreien SCHRÖDINGER-Gleichung für Funktionen von Ortskoordinaten infolge der Symmetrie von H_{op} prinzipiell Entartung aufweisen.

auf $\xi_1\xi_2$, $\xi_1\eta_2$, $\eta_1\xi_2$, $\eta_1\eta_2$ und ihre Linearkombinationen, nach den Regeln (6. 78). Da die Komponenten von $\vec{S}_1$ und $\vec{S}_2$ untereinander vertauschbar sind, beweist man leicht, daß die Vertauschungsregeln (6. 52), die für $\vec{S}_1$ und $\vec{S}_2$ gelten, auch für $\vec{S}$ gültig sind:

$$S_x S_y - S_y S_x = i\hbar S_z, \quad \text{cycl.}$$

Überhaupt ist die Situation der in § 59 untersuchten Zusammensetzung eines Bahnimpulsvektors $\vec{M}$ und eines Spinvektors $\vec{S}$ sehr ähnlich. Es gilt z. B. auch [vgl. (6. 62)]:

$$S^2 S_z - S_z S^2 = 0, \text{ cycl.},$$

und wir können ein System von Funktionen suchen, die sowohl für S^2 wie für S_z Eigenfunktionen sind, und die zugehörigen Eigenwerte bestimmen.

Wir könnten nun leicht eine Rechnung ausführen, die zur Rechnung auf S. 249 ganz analog wäre, ziehen aber bei unserem Problem folgenden Gedankengang vor. S^2 und S_z sind beide symmetrisch in den beiden Elektronen, d. h. sie sind beide vertauschbar mit dem Operator der Vertauschungspermutation P (vgl. S. 322):

$$PS^2 - S^2 P = 0, \qquad PS_z - S_z P = 0. \tag{64}$$

Die gesuchten Eigenfunktionen können also prinzipiell so eingerichtet werden, daß sie auch Eigenfunktionen von P sind. Letztere sind nun aber eben die symmetrischen Spinfunktionen ${}^3\zeta$ und die antisymmetrische ${}^1\zeta_0$ [vgl. (59)], und entsprechen den Eigenwerten 1 und -1 von P:

$$P\,{}^3\zeta_s = {}^3\zeta_s \quad (s = 1, 0, -1); \qquad P\,{}^1\zeta_0 = -\,{}^1\zeta_0.$$

Da es nur *ein* ${}^1\zeta_0$ gibt, muß diese Funktion automatisch Eigenfunktion von S^2 und S_z sein. In der Tat entsprechen sie beide dem Eigenwerte 0; denn [vgl. (6. 66)]:

$$\begin{aligned}
S_z\,{}^1\zeta_0 &= (S_{z_1} + S_{z_2})\,\frac{\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2}{\sqrt{2}} = \frac{\hbar}{2\sqrt{2}}\{(\xi_1\eta_2 + \eta_1\xi_2) + (-\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2)\} = 0\\
(\vec{S}_1\vec{S}_2)\,{}^1\zeta_0 &= (S_{x_1}S_{x_2} + S_{y_1}S_{y_2} + S_{z_1}S_{z_2})\,\frac{\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2}{\sqrt{2}}\\
&= \frac{\hbar}{2\sqrt{2}}[S_{x_1}(\xi_1\xi_2 - \eta_1\eta_2) - iS_{y_1}(\xi_1\xi_2 + \eta_1\eta_2) - S_{z_1}(\xi_1\eta_2 + \eta_1\xi_2)] \qquad (65)\\
&= \frac{\hbar^2}{4\sqrt{2}}[(\eta_1\xi_2 - \xi_1\eta_2) + (\eta_1\xi_2 - \xi_1\eta_2) - (\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2)] = -\frac{3\hbar^2}{4}\,{}^1\zeta_0\\
S^2\,{}^1\zeta_0 &= (S_1^2 + S_2^2 + 2(\vec{S}_1\vec{S}_2))\,{}^1\zeta_0 = \frac{3\hbar^2}{4}(1 + 1 - 2)\,{}^1\zeta_0 = 0.
\end{aligned}$$

Das doppelte Produkt $2(\vec{S}_1\vec{S}_2)$ kompensiert also die Terme S_1^2, S_2^2 [vgl. (6. 66)], gerade so wie es geometrisch anschaulich einer Antiparallelstellung von $\vec{S}_1$ und $\vec{S}_2$ entspricht. Auch für S_x und S_y ist ${}^1\zeta_0$ übrigens eine Eigenfunktion mit dem Eigenwert 0 (vgl. Fußnote S. 145).

Jetzt müssen noch die ${}^3\zeta_s$ bezüglich ihres Verhaltens zu S^2 und S_z untersucht werden. Durch explizite Rechnung findet man leicht, daß sie alle drei schon Eigenfunktionen sind, sowohl von S^2 wie von S_z. Der Eigenwert von S^2 ist derselbe für alle drei, nämlich $2\hbar^2$; der Eigenwert von S_z, der zu ${}^3\zeta_s$ gehört, ist $s\hbar$:

$$S^2\,{}^3\zeta_s = 2\hbar^2\,{}^3\zeta_s, \quad S_z\,{}^3\zeta_s = s\hbar\,{}^3\zeta_s. \tag{66}$$

Hiermit ist also auch die physikalische Bedeutung des Index s klargelegt, den wir in (59) den Spinfunktionen ζ angefügt haben; er ist die Quantenzahl des resultierenden Spinmoments entlang der z-Richtung. Sodann entsprechen die drei Triplettfunktionen demselben Werte des Absolutquadrates des zusammengesetzten Spinvektors $\vec{S}$. Die oben schon erwähnte „Spinquantenzahl" dieses Vektors definieren wir als den Maximalwert $\bar{s}$ [1]), den S_z annehmen kann [vgl. (6. 68)]:

$$S_z = s\hbar, \quad s = \bar{s},\ \bar{s}-1, \ldots, -\bar{s}, \tag{67}$$

und der Eigenwert von S^2 kann wiederum durch eine zu (6. 67) analoge Formel ausgedrückt werden:

$$S^2 = \bar{s}(\bar{s}+1)\hbar^2. \tag{68}$$

Die Formeln (67), (68) gelten sowohl für Triplett wie für Singulett [vgl. (6. 66)]:

$$\text{Triplett:}\quad \bar{s}=1; \qquad \text{Singulett:}\quad \bar{s}=0.$$

In der klassischen Terminologie der Vektormodelle kann man die Sachlage so beschreiben. In einem Zweielektronensystem, in dem die Spinkräfte vernachlässigt werden, setzen die zwei Spins sich zu einem resultierenden Spinvektor zusammen, der entweder die „Länge" $\hbar$ (d. h. $\bar{s}=1$: Triplett) oder die Länge 0 (d. h. $\bar{s}=0$: Singulett) hat. In letzterem Falle kann von der Richtung des resultierenden Spinvektors sowieso nicht gesprochen werden, im ersten Falle ist sie willkürlich, aber zeitlich unveränderlich, orientiert. Diese Unveränderlichkeit äußert sich in der zeitlichen Konstanz der Zahlen c_s in (62a) und hat ihren Grund darin, daß korrespondenzmäßig gesprochen alle Kräfte, die die Spinrichtungen zu ändern bestrebt sind, vernachlässigt sind.

In der Quantenmechanik hat es mit dieser „unveränderlichen Lage" der Spinrichtung aber seine eigene Bewandtnis. So darf man z. B. von einem Zustand (62a), bei dem nur c_1 (bzw. c_{-1}) von Null verschieden ist, sagen, der resultierende Spin sei entlang der positiven (bzw. negativen) z-Achse gerichtet, und es gibt auch solche Zahlenkombinationen c_1, c_0, c_{-1}, wo man von einem Gerichtetsein in einer anderen Raumrichtung sprechen darf [2]). Die allgemeinste Situation

[1]) In der Literatur wird die Spinquantenzahl immer mit s bezeichnet, die Quantenzahl des Spinmomentes entlang der z-Achse oft mit m_s, im Anschluß an die Verwendung von m für die magnetische Quantenzahl. Da wir die Bezeichnung s immer für letztere Zahl benutzen, haben wir die Spinquantenzahl mit einem Querstrich bezeichnet.

[2]) Nämlich, wenn $\frac{c_1 + c_{-1}}{c_0}$ eine reelle Zahl ist.

in bezug auf den Triplettspinvektor (beliebige Zahlen c_1, c_0, c_{-1}) ist aber einer solchen Deutung nicht fähig; man hat eben mit einer Superposition von drei unabhängigen Situationen zu tun, den allgemeinen Verhältnissen bei dreifacher Entartung entsprechend.

Die Analyse der geschilderten Sachlage kann noch erheblich vertieft werden, wenn wir explizite die Wirkung von Raumdrehungen auf die Spinfunktionen untersuchen, d. h. die Änderungen, die auftreten, wenn man das räumliche Achsenkreuz, auf das sich die Definition der ξ und η bezieht, Änderungen unterwirft (vgl. § 61). Die hierher gehörigen Betrachtungen sind aber automatisch in den allgemeineren Ausführungen der Paragraphen 75–77 enthalten.

Ein besonderer Fall des spinlosen Zweielektronenproblems tritt auf, wenn die Wechselwirkung der Teilchen derart ist, daß die Annahme, sie seien unabhängig, eine gute Annäherung bedeutet, jedenfalls für die Beschreibung eines gewissen ins Auge gefaßten stationären Zustands Z (oder einer Gruppe solcher Zustände). Das bedeutet mathematisch (vgl. § 70), die Wellenfunktion von Z ist annähernd mittels eines einzelnen Produktes von zwei Funktionen beschreibbar:

$$g = \varphi_1(1)\,\varphi_2(2) + g'(1, 2), \tag{69}$$

wo das hinzuzufügende Zusatzglied g' als klein („klein von erster Ordnung") verglichen mit $\varphi_1\varphi_2$ betrachtet werden darf und orthogonal dazu ist. Die Funktionen φ_1, φ_2 seien normiert, aber nicht notwendig orthogonal zueinander. Sie können eventuell auch identisch sein. Als angenäherten Energiewert dürfen wir

$$E_0 = \int\int \varphi_1^*(1)\,\varphi_2^*(2)\,H_{\mathrm{op}}\,\varphi_1(1)\,\varphi_2(2)\,dV_1\,dV_2 \tag{70}$$

ansehen.

Ein besonderer Fall tritt auf, wenn der Energieoperator die Form

$$H^0_{\mathrm{op}} = G_{\mathrm{op}}(1) + G_{\mathrm{op}}(2) + W_{\mathrm{op}}(1, 2) \tag{71}$$

besitzt, in der die Wechselwirkungsenergie $W_{\mathrm{op}}(1, 2)$ klein ist verglichen mit $G_{\mathrm{op}}(1)$ und $G_{\mathrm{op}}(2)$, und wo wir also annähernd zwei unabhängige Elektronen im gleichen Kraftfelde vor uns haben. Bei den Anwendungen hat H^0_{op} sicher diese Form, und W ist in erster Näherung die COULOMBsche Energie von zwei Elektronen. Diese kann aber keineswegs immer als klein betrachtet werden; trotzdem wird (69) oft eine gute Annäherung sein, jedoch mit Funktionen φ, die nicht gerade dem System der Eigenfunktionen eines bestimmten für beide Teilchen identischen Einteilchenoperators entnommen zu sein brauchen. Das Problem des Heliumatoms gibt ein Beispiel dafür. In den stationären Zuständen, die dem gewöhnlichen Spektrum entsprechen, „bewegt" sich das innere Elektron in erster Näherung in einer „1-Quantenbahn" in einem COULOMB-Felde mit der Kernladung 2, das äußere in einer n-Quantenbahn in einem COULOMB-Felde mit der Kernladung 1. Der Ansatz (69) ist hier naheliegend, aber φ_1 und φ_2 sind nicht immer orthogonal.

Eben im Hinblick auf solche Anwendungen haben wir daher die allgemeine Störungsmethode von § 51 sofort zugrunde gelegt. Es ist leicht, ihre Resultate dem Fall, daß W in (71) klein ist, anzupassen.

Wegen der Symmetrie von H^0_{op} ist mit (69) nun auch

$$Pg = \varphi_1(2)\,\varphi_2(1) + g'(2, 1)$$

eine Lösung, und der angenäherte Energiewert (70) ist also zweifach entartet. Indem wir uns an die Aufteilung aller Lösungen von (61) in symmetrische und antisymmetrische erinnern, können wir auch sagen: In nullter Näherung gibt es einen Energiewert E_0, zu dem sowohl eine angenäherte symmetrische Lösung $g^{(s)}$ wie eine angenäherte antisymmetrische Lösung $g^{(a)}$ gehört:

$$g^{(s)} = C^{(s)}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)] + g'^{(s)} \tag{72}$$

$$g^{(a)} = C^{(a)}[\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)] + g'^{(a)}. \tag{73}$$

Die Konstanten $C^{(s)}$ und $C^{(a)}$ dienen zur Normierung. Sind φ_1 und φ_2 orthogonal, so sind sie beide gleich $1/\sqrt{2}$, sonst aber nicht. Man findet:

$$\begin{aligned} 1 &= (C^{(s)})^2 \int [\varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2) + \varphi_1^*(2)\varphi_2^*(1)][\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)]\, dV_1\, dV_2 \\ &= (C^{(s)})^2\, 2(1 + C) \qquad\qquad C = |\int \varphi_1^*(1)\varphi_2(1)\, dV_1|^2 \end{aligned} \tag{74}$$

$$C^{(s)} = \frac{1}{\sqrt{2(1+C)}}, \qquad C^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{2(1-C)}}.$$

Sind φ_1 und φ_2 dieselbe Funktion, so bleibt nur die symmetrische Lösung[1]). Sind sie fast dieselbe, so hat der Ansatz (73) auch kaum einen Sinn. Wir nehmen aber an, φ_1 und φ_2 seien zwei durchaus verschiedene Funktionen. Erinnern wir uns jetzt an die Störungstheorie entarteter Systeme (S. 202, 204), so muß man, um in erster Näherung auch die richtige Energie zu erhalten, ein Säkularproblem zweiten Grades lösen [vgl. (5. 59)]. In unserem Fall wissen wir aber von vornherein, daß $g^{(s)}$ und $g^{(a)}$ gerade dem Problem angepaßte Lösungen sind. Man bestätigt das auch leicht aus der Tatsache, daß alle Matrixelemente des Typus

$$\int g^{(a)*} F_{\mathrm{op}} g^{(s)}\, dV_1\, dV_2$$

verschwinden, sobald F_{op} ein symmetrischer Operator ist (das Integral ändert sich nicht bei Umbenennung der Elektronen und geht anderseits dabei, wegen der Symmetrieeigenschaften der Faktoren, in seinen entgegengesetzten Wert über). Wir können also sofort die Energie bis zur zweiten Näherung mittels (5. 53) bestimmen, wobei für φ_0 einmal $g^{(s)}$, das andere Mal $g^{(a)}$ eingeführt wird. So erhalten wir, in leicht verständlicher Bezeichnung,

$$\begin{aligned} E_0^{(s)} &= (C^{(s)})^2 \int\int [\varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2) + \varphi_1^*(2)\varphi_2^*(1)]\, H_{\mathrm{op}}\, [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)]\, dV_1\, dV_2 \\ &= \frac{E_0 + A}{1 + C}. \end{aligned} \tag{75a}$$

$$\begin{aligned} E_0^{(a)} &= (C^{(a)})^2 \int\int [\varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2) - \varphi_1^*(2)\varphi_2^*(1)]\, H_{\mathrm{op}}\, [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)]\, dV_1\, dV_2 \\ &= \frac{E_0 - A}{1 - C}. \end{aligned} \tag{75b}$$

$$A = \int\int \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\, H_{\mathrm{op}}\, \varphi_1(2)\varphi_2(1)\, dV_1\, dV_2. \tag{76}$$

[1]) Beispiel: He-Atom im Grundzustand. Man setzt etwa für beide φ die Wellenfunktion des 1-Quantenzustandes in einem COULOMB-Felde mit Kernladung Z an und bestimmt nach dem RITZschen Verfahren den „besten" Z-Wert. (Voraussichtlich liegt dieser zwischen 1 und 2.)

Das Integral A wird als *Austauschintegral* oder *Platzwechselintegral* bezeichnet[1]). Es ist immer reell, weil Umnumerierung der Elektronen den Wert einerseits nicht ändert, und andrerseits [unter Benutzung von (3. 47)] dasselbe bedeutet wie Übergang zum komplex Konjugierten.

Der Energiewert E_0 wird also in zwei Werte aufgespalten; der eine gehört zu einem symmetrischen Zustand, der andere zu einem antisymmetrischen. Sind φ_1 und φ_2 orthogonal zueinander, so verschwindet C und die Aufspaltung ist symmetrisch in bezug auf E_0. Setzt man in diesem Fall den Ausdruck (71) ein, und ist $W_{op}(1, 2)$ einfach die COULOMBsche Energie, so reduziert sich (76) auf folgende sehr oft verwendete Formel für das Austauschintegral:

$$A = \int\int \varphi_1^*(1)\varphi_2^*(2)\frac{e^2}{r_{12}}\varphi_1(2)\varphi_2(1)\,dV_1\,dV_2. \tag{77}$$

Wir sind erst jetzt imstande, die Frage nach der theoretisch „besten" Wahl von φ_1 und φ_2 zu behandeln. Es gibt eigentlich zwei Fragen: welche Wahl gibt die beste Darstellung von $g^{(s)}$ gemäß (72), und welche die beste von $g^{(a)}$ gemäß (73). Die Antworten auf beide Fragen werden im allgemeinen verschieden sein. Nach der RITZschen Methode (5.54) hätte man ja zu untersuchen, für welche φ-Funktionen das Integral (75a), oder das Integral (75b), extrem wird. Die Bedingung dafür gibt ein System ziemlich komplizierter simultaner Integrodifferentialgleichungen[2]), das nicht leicht exakt zu lösen ist und in den beiden Fällen verschieden ausfällt. Praktisch liegt eine natürliche Wahl der φ oft auf der Hand (vgl. das Beispiel des He-Atoms im kleingedruckten Abschnitt auf S. 347), und zwar so, daß in (72) und (73) dasselbe Funktionenpaar gewählt wird. Oft hat man guten Erfolg, wenn man für φ_1, φ_2 Funktionen ansetzt, die unbestimmte Parameter enthalten und die voraussichtlich vom erwarteten Typus sind. Die „besten" Parameterwerte bestimmt man sodann wiederum etwa nach dem RITZschen Verfahren[3]).

Damit die Annäherung (75a) und (75b) als gut angesehen werden darf, muß das Austauschintegral „klein" sein, d. h. klein im Vergleich zu den Abständen zwischen E_0 und den anderen Energieniveaus des Systems. Man sieht das ein, wenn man z. B. nach dem oben auf S. 204 skizzierten Verfahren die höheren Näherungen untersucht. In den meisten Fällen ist eine numerische Abschätzung der Genauigkeit aber nicht leicht.

Die Eigenart der Aufspaltung des Energiezustandes E_0 in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Zustand wird durch folgende Überlegung näher beleuchtet. Man vergesse ganz und gar Spin und Ausschließungsprinzip und betrachte folgende Lösung der allgemeinen SCHRÖDINGER-Gleichung des Zweielektronenproblems:

$$\psi = [\varphi_1(1)\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\varphi_2(1)]\,e^{-\frac{i(E+A)}{\hbar}t} + [\varphi_1(1)\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\varphi_2(1)]\,e^{-\frac{i(E-A)}{\hbar}t}, \tag{78}$$

die in der Tat mit guter Annäherung eine Lösung darstellt, wenn die zwei Elektronen in erster Näherung unabhängig sind. Zur Zeit $t = t_0 = 0$ gilt $\psi_{t_0} = 2\varphi_1(1)\varphi_2(2)$, ist also das erste Elektron im Zustand 1, das zweite im Zustand 2. Zur Zeit $t = t_1 = \frac{\pi\hbar}{2A}$ aber gilt

$$\psi_{t_1} = 2e^{-\frac{i(E+A)}{\hbar}t_1}\varphi_1(2)\varphi_2(1),$$

[1]) W. HEISENBERG, Z. Physik **38**, 411. 1926; **41**, 239. 1927.

[2]) V. FOCK, Z. Physik **61**, 126. 1930. — [3]) E. A. HYLLERAAS, Z. Physik **48**, 469. 1928; **54**, 347. 1929; J. C. SLATER, Physic. Rev. **32**, 349. 1928.

und jetzt ist das erste Elektron im Zustand 2, das zweite im Zustand 1. Zur Zeit $t_2 = 2t_1$ gilt wiederum

$$\psi_{t_2} = 2e^{-\frac{i(E+A)}{\hbar}t_2}\varphi_1(1)\varphi_2(2).$$

So „pendeln" die Elektronen mit der Frequenz $\nu = 2A/2\pi\hbar$ zwischen den zwei Einteilchenzuständen; man redet wohl von der Frequenz, womit der dauernde Austausch stattfindet. Würde man einen der beiden Symmetrietypen verbieten, so würde aber die Möglichkeit solcher Prozesse, die den Gedanken auf etwas klassisch Vorstellbares hinlenken, gerade verloren gehen. Zur Naturbeschreibung ist nun die Einführung des Spins, und sodann des PAULI-Prinzipes, unerläßlich: obwohl die $g^{(a)}$- wie die $g^{(s)}$-Funktion beide auftreten, hat Formel (78) genau genommen keinen physikalischen Sinn mehr. Redet man trotzdem noch von dem Austausch der Elektronen untereinander (vgl. S. 331), so will man damit nur solche Seiten eines Problems betrachten, für deren Verständnis PAULI-Prinzip, und gewöhnlich auch Spin, in erster Linie nicht ausschlaggebend sind.

§ 74. Berücksichtigung der Spinkräfte im Zweielektronenproblem.

Wir kehren jetzt zum allgemeinen Zweielektronenproblem zurück und fragen nach der bisher vernachlässigten Wirkung der Spinkräfte auf die in nullter Näherung durch (62a) und (62b) beschriebenen stationären Zustände. Wir nehmen vorläufig an, diese Zustände seien in bezug auf das spinlose Problem nicht entartet.

Der Operator der Störungsenergie besitzt die Form [vgl. (6. 79)]:

$$\begin{aligned} H^{(1)}_{\mathrm{op}} = {} & (H^{x_1}S_{x_1} + H^{y_1}S_{y_1} + H^{z_1}S_{z_1}) + (H^{x_2}S_{x_2} + \cdots) \\ & + (H^{x_1x_2}S_{x_1}S_{x_2} + H^{x_1y_2}S_{x_1}S_{y_2} + \cdots). \end{aligned} \tag{79}$$

Die Operatoren H^{x_1} usw. wirken auf die Ortskoordinaten der beiden Elektronen, was durch die Bezeichnung $H^{x_1}(1, 2)$ usw. ausgedrückt werden kann. Die Symmetrie von $H^{(1)}_{\mathrm{op}}$ in den beiden Elektronen verlangt:

$$\begin{gathered} H^{x_1}(1, 2) = H^{x_2}(2, 1), \text{ cycl.} \\ H^{x_1x_2}(1, 2) = H^{x_1x_2}(2, 1), \quad H^{x_1y_2}(1, 2) = H^{y_1x_2}(2, 1), \text{ cycl.} \end{gathered} \tag{80}$$

Der Einfluß von $H^{(1)}_{\mathrm{op}}$ auf die Energie hängt in erster Näherung von seinem Mittelwert über den ungestörten Zustand ab; ist dieser g-fach entartet, so muß aber ein Säkularproblem g-ten Grades gelöst werden (§ 48 und 49).

Für den Singulettzustand (62b) ist die Sachlage sehr einfach. Der Mittelwert von (79) verschwindet, wie man mittels (6. 78) leicht nachweist (man beachte, daß, nach (6. 33), $H^{x_1x_2} + H^{y_1y_2} + H^{z_1z_2}$ verschwindet). Der Eigenwert ${}^1E$ wird in erster Näherung nicht verschoben.

Anders liegt es bei dem Triplettzustand, der im allgemeinen in drei Zustände aufgespalten wird. Es müssen die Matrixelemente von $H^{(1)}_{\mathrm{op}}$ in bezug auf die drei Zustände $g^{(a)}\,{}^3\zeta_1$, $g^{(a)}\,{}^3\zeta_0$, $g^{(a)}\,{}^3\zeta_{-1}$ berechnet werden, wobei $g^{(a)}$ normiert ist. Die Integration über die Raumkoordinaten der zwei Elektronen, die dabei auftritt, bezieht sich jeweils auf eine Mittelung über den Zustand $g^{(a)}$ des spinlosen Problems, z. B.

$$\overline{H^{x_1}} = \int g^{(a)*} H^{x_1} g^{(a)}\, dV_1\, dV_2, \quad \overline{H^{x_2}} = \int g^{(a)*} H^{x_2} g^{(a)}\, dV_1\, dV_2 \quad \text{usw.}$$

Diese Integrale ändern ihren Wert nicht bei Umnumerierung der Elektronen. Daraus folgt sofort, wegen der Antisymmetrie von $g^{(a)}$ und wegen (80):

$$\begin{aligned} &\overline{H^{x_1}} = \overline{H^{x_2}} = A_x, \quad \overline{H^{y_1}} = \overline{H^{y_2}} = A_y, \quad \overline{H^{z_1}} = \overline{H^{z_2}} = A_z; \\ &\overline{H^{x_1 x_2}} = A_{xx}, \qquad \overline{H^{x_1 y_2}} = \overline{H^{y_1 x_2}} = A_{xy}\,(= A_{yx}) \quad \text{usw.}, \end{aligned} \tag{81}$$

wo A_x, A_y, A_z ein fester räumlicher Vektor, A_{xx}, A_{xy} usw. ein fester symmetrischer Tensor ist. Wegen der speziellen Form der Spinterme verschwindet die Summe $A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}$ [vgl. (6. 33)].

In bezug auf die Energiestörung des Triplettzustandes kann der Operator (79) also ersetzt werden durch den in den Spinkoordinaten symmetrischen Operator

$$\overline{H^{(1)}_{\text{op}}} = (\vec{A}, \vec{S}_1 + \vec{S}_2) + A_{xx} S_{x_1} S_{x_2} + A_{xy}(S_{x_1} S_{y_2} + S_{y_1} S_{x_2}) + \cdots \tag{82}$$

Von diesem $\overline{H^{(1)}_{\text{op}}}$ sollen nun die Matrixelemente in bezug auf ${}^3\zeta_{-1}$, ${}^3\zeta_0$, ${}^3\zeta_1$ berechnet werden. Sie entsprechen einer Matrix, die — als Operator aufgefaßt — auf das diskrete Argument s ($s = 1, 0, -1$) wirkt. Eine solche Matrix kann aber stets (vgl. S. 258) polynomisch durch die drei Grundmatrizen S_x, S_y, S_z [vgl. (63)] ausgedrückt werden, die den Komponenten des totalen Spinmomentvektors $\vec{S}$ entsprechen, und die nach dem Schema auf S. 175 aufgebaut sind:

$$\begin{aligned} S_x &\to \hbar \begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 \\ \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{2} \\ 0 & \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}, \\ S_y \to \hbar \begin{vmatrix} 0 & -\frac{i}{2}\sqrt{2} & 0 \\ \frac{i}{2}\sqrt{2} & 0 & -\frac{i}{2}\sqrt{2} \\ 0 & \frac{i}{2}\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}, &\qquad S_z \to \hbar \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}. \end{aligned} \tag{83}$$

Man bestätigt leicht, daß die durch (63) definierten Operatoren S_x usw. in bezug auf die ${}^3\zeta_s$ eben diese Matrixform besitzen. Die in (82) vorkommenden Spinoperatoren können nun in bezug auf die ${}^3\zeta_s$ in der Tat folgendermaßen in S_x usw. ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} &\vec{S}_1 + \vec{S}_2 = \vec{S}; \quad S_{x_1} S_{x_2} = \tfrac{1}{2} S_x^2 - \tfrac{1}{4}\hbar^2, \\ &S_{x_1} S_{y_2} + S_{y_1} S_{x_2} = \tfrac{1}{2}(S_x S_y + S_y S_x), \quad \text{cycl.} \end{aligned} \tag{84}$$

Dieses Resultat kann man einer expliziten Rechnung entnehmen. Unter Bezugnahme auf die Art, in der die S sich bei Raumdrehungen transformieren, kann die Rechnung aber sehr verkürzt werden[1]).

[1]) Hat man z. B. $S_{z_1} S_{z_2} = \frac{1}{2} S_z^2 - \frac{1}{4}\hbar^2$ bestätigt, was sehr leicht ist, da nur Diagonalmatrizen vorkommen, so folgen die Formeln für $S_{x_1} S_{x_2}$, $S_{x_1} S_{y_2} + S_{y_1} S_{x_2}$, usw., automatisch, des Tensorcharakters wegen.

Die Störung des Triplettzustandes wird also schließlich durch den Operator

$$H_{\mathrm{op}}^{(1)} = (\vec{A}\,\vec{S}) + \tfrac{1}{2}[A_{xx}S_x^2 + A_{xy}(S_xS_y + S_yS_x) + \cdots] - \frac{\hbar^2}{4}(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}) \quad (85)$$

beschrieben. Dieses Resultat kann man in korrespondenzmäßiger Terminologie folgendermaßen deuten. Die Wirkung der Spinkräfte auf einen Triplettzustand äußert sich so, als ob der resultierende Spinvektor nicht mehr frei ist, sondern sich in einem Kraftfelde befindet, das seine Richtung beeinflußt: die Energie in diesem Felde enthält nur Terme, die linear und quadratisch in den Richtungskoeffizienten sind.

Die linearen Terme entsprechen genau der Beeinflussung des Spinvektors durch ein homogenes Magnetfeld. Ist das System tatsächlich durch die Anwesenheit eines äußeren homogenen Magnetfeldes $\vec{\mathfrak{H}}$ gekennzeichnet [Term $\mathfrak{H}_i$ in (6. 33)] und fällt bei der Mittelwertbildung (81) in H^{x_1} usw. alles weg, was sich nicht auf dieses Feld bezieht (bei den Anwendungen ist das oft der Fall), so bleibt für den linearen Term in (85):

$$H_{\mathrm{op}}^{(1)} = \frac{e}{mc}(\vec{\mathfrak{H}}\,\vec{S}), \quad (86)$$

ganz analog zu (6. 42), aber mit dem Unterschiede, daß die Spinquantenzahl jetzt $s = 1$ und nicht $1/2$ ist.

Die Energieaufspaltung des Triplettzustandes ergibt sich aus der Berechnung der drei Eigenwerte von (85); die drei zugehörigen Spineigenfunktionen geben an, welche Linearkombinationen der ${}^3\zeta_s$ in (62 a) eingeführt werden müssen, um die an die Störung angepaßten Eigenfunktionen nullter Näherung zu bekommen. Es handelt sich allgemein um ein Säkularproblem 3. Grades, das keine einfachen Züge aufweist. In dem besonderen Fall, daß nur die linearen Terme ins Gewicht fallen — nehmen wir z. B. den Operator (86) —, ist das Resultat aber ganz einfach. Wir denken uns das räumliche Koordinatensystem so gewählt, daß $\vec{\mathfrak{H}}$ in die Richtung der z-Achse fällt. Dann sind die drei ${}^3\zeta_s$ gerade Eigenfunktionen von $H_{\mathrm{op}}^{(1)}$, und die Eigenwerte sind:

$${}^3E' = {}^3E + \begin{cases} \frac{e\hbar}{mc}\mathfrak{H} \\ 0 \\ -\frac{e\hbar}{mc}\mathfrak{H} \end{cases}, \quad (87)$$

wo ${}^3E$ der Eigenwert von $g^{(a)}$ in (62 a) ist und ${}^3E'$ die drei Energiewerte des gestörten Systems bezeichnet. Modellmäßig gesprochen: der resultierende Spinvektor stellt sich parallel, senkrecht oder antiparallel zum Magnetfeld.

Sind dagegen nur die quadratischen Terme in (85) von Null verschieden, so bringe man durch geschickte Achsenwahl $H_{\mathrm{op}}^{(1)}$ auf die Form:

$$H_{\mathrm{op}}^{(1)} = \tfrac{1}{2}(A_{xx}S_x^2 + A_{yy}S_y^2 + A_{zz}S_z^2) - \frac{\hbar^2}{4}(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}). \quad (88)$$

Der letzte Term bedingt nur eine Verschiebung; wie schon erwähnt, verschwindet er wegen der Form der Spinterme in (6. 33). ${}^3\zeta_0$ ist, wie man leicht bestätigt, eine Eigenfunktion von (88), und zwar mit dem Eigenwert

$$\frac{\hbar^2}{2}(A_{xx}+A_{yy})-\frac{\hbar^2}{4}(A_{xx}+A_{yy}+A_{zz}).$$

Die anderen Eigenwerte bekommt man offenbar durch zyklische Vertauschung[1]). Die Verschiebung des Schwerpunktes der drei Komponenten ist

$$\frac{\hbar^2}{12}(A_{xx}+A_{yy}+A_{zz}).$$

Bisher wurde nur der Einfluß der Spinkräfte auf die Energie behandelt. Fragen wir nach dem Einfluß auf die Wellenfunktionen, so hat man nach den Methoden der Störungstheorie statt (62a), (62b) folgende Ausdrücke:

$${}^3\varphi_{(i)} = g^{(a)}(c_1^{(i)}\,{}^3\zeta_1 + c_0^{(i)}\,{}^3\zeta_0 + c_{-1}^{(i)}\,{}^3\zeta_{-1}) + {}^3\varphi'_{(i)} \qquad (i=1,2,3) \qquad (89)$$

$${}^1\varphi \;= g^{(s)}\,{}^3\zeta_0 \qquad\qquad + {}^1\varphi' \qquad (90)$$

zu schreiben, wo die φ' kleine Zusatzfunktionen sind, die man etwa nach den Eigenfunktionen des Problems ohne Spinkräfte zu entwickeln versucht. Der Index (i) bezieht sich auf die drei Zustände, in die der Triplettzustand aufgespalten erscheint.

Die Bestimmung von ${}^1\varphi'$ ist am einfachsten, weil $g^{(s)}$ nicht entartet ist, und man hat nach (5. 20b):

$${}^1\varphi' = -\sum_l \frac{H_{lk}^{(1)}}{E_l - E_k}\varphi_l^{(0)}; \qquad H_{lk}^{(1)} = \int \varphi_l^{(0)*} H_{\mathrm{op}}^{(1)} \varphi_k^{(0)}, \qquad (91)$$

wenn der Zustand (90) selbst durch den Index k bezeichnet wird, und l sich auf alle andere Zustände des nichtspingestörten Problems bezieht. Von den $\varphi_l^{(0)}$ gibt es zwei Arten, die Singulettfunktionen vom Typus (62b) und die Triplettfunktionen vom Typus (62a). Es ist nun wichtig zu bemerken, daß im allgemeinen beide Arten von Funktionen in ${}^1\varphi'$ vorkommen, d. h. daß durch die Spinstörung der Wellenfunktion des ursprünglichen Singulettzustandes ein kleiner Anteil an Triplettfunktionen „beigemischt" wird (vgl. S. 343). Um dies zu beweisen, zeigen wir, daß die Matrixelemente $H_{lk}^{(1)}$ in (91), bei denen sich l auf einen Triplett-, k auf einen Singulettzustand bezieht, im allgemeinen von Null verschieden sind. Der Zerlegung (79) gemäß setzt sich $H_{lk}^{(1)}$ aus einer Anzahl Summanden zusammen, von denen sich jeder als Produkt eines Integrals über die Ortskoordinaten und einer Summe über die Spinkoordinaten schreiben läßt. So geben das dritte und das sechste Glied in (79) Beiträge von der Form:

$$\int g^{(a)*} H^{z_1} g^{(s)}\, dV_1\, dV_2 \cdot \sum_{s_1 s_2} {}^3\zeta_0^* S_{z_1}\, {}^1\zeta_0 + \int g^{(a)*} H^{z_2} g^{(s)}\, dV_1\, dV_2 \cdot \sum_{s_1 s_2} {}^3\zeta_0^* S_{z_2}\, {}^1\zeta_0. \qquad (92)$$

[1]) Diese Formeln können z. B. angewandt werden auf einen Triplettzustand ohne „Bahnentartung" eines mehratomigen Moleküls, dessen Kerne als feste Kraftzentren aufgefaßt werden.

Die angegebenen Summationen und Integrale würden verschwinden, wenn die vorkommenden Operatoren symmetrisch in den Elektronen wären. H^{z_1} und H^{z_2} sind aber nicht symmetrisch, sie genügen nur der Relation (80). Die Resultate der Summationen sind feste Zahlen, die man leicht mittels (59) und (6. 66) bestimmt:

$$\sum_{s_1 s_2} {}^3\zeta_0^* S_{z_1} {}^1\zeta_0 = -\sum_{s_1 s_2} {}^3\zeta_0^* S_{z_2} {}^1\zeta_0 = \frac{\hbar}{2}.$$

Die beiden Integrale sind einander ebenfalls entgegengesetzt gleich, was man nach Umnumerierung und Anwendung von (80) sofort einsieht; sie würden nur verschwinden, wenn H^{z_1} zufälligerweise symmetrisch wäre.

In gleicher Weise kann man bei den Triplettzuständen verfahren. *Allgemein werden die stationären Zustände Superpositionen sein von einer Triplett- (bzw. Singulett-) Situation, der ein kleiner Anteil Singulett- (bzw. Triplett-) Situation beigemischt ist.* In der Spektroskopie bezeichnet man die zugehörigen Spektralterme trotzdem einfach als Triplett- (bzw. Singulett-) Terme. Es kann jedoch vorkommen, daß Triplett und Singulett stark durcheinandergemischt sind; das ist z. B. oft der Fall, wenn ein Triplett- und ein Singulettzustand ganz nahe beieinander liegen (z. B. weil das Austauschintegral im Problem auf S. 348 zufälligerweise sehr klein ist). Wegen der Kleinheit des Nenners in (91) wird die Mischung groß: Ist $E_l - E_k$ von derselben Größenordnung wie die Spinstörung der Triplettenergie, so muß der Einfluß von $H_{\mathrm{op}}^{(1)}$ auf die beiden ungestörten Zustände mittels eines Säkularproblems 4. Ordnung bestimmt werden, das sich simultan auf Triplett und Singulett bezieht (vgl. S. 199).

Bei nichtentarteten Singulettzuständen hatte die Störung in erster Näherung keinen energetischen Einfluß; dasselbe bleibt offenbar richtig, wenn ein entarteter Singulettzustand vorliegt, jedenfalls in erster Näherung, denn alle Matrixelemente der Störungsmatrix sind wegen der Eigenschaften von ${}^1\zeta_0$ gleich Null. Anders wird es aber, wenn wir die Störung betrachten, die ein *entarteter Triplettzustand* durch die Spinkräfte erfährt. Bei der wichtigen Anwendung auf das Problem eines Atomkernes, der zwei Elektronen in seinem Kraftfeld gebunden hält (He I, Li II-Spektrum usw.), ist Entartung der „spinlosen" Zustände eben die Regel, und zwar — um es korrespondenzmäßig auszudrücken — infolge der Willkür in der „Orientierung" des resultierenden Bahnimpulsmomentes, zu dem sich die Bahnimpulsmomente der einzelnen Elektronen zusammensetzen. Sodann können aber auch alle Atomprobleme, bei denen alle Elektronen bis auf zwei sich dauernd in abgeschlossenen n_l-Schalen befinden, mit guter Annäherung als virtuelle Zweielektronenprobleme behandelt werden, und hier treten in genau derselben Weise in nullter Näherung entartete Triplettzustände auf.

Ein entarteter Triplettzustand sei sodann in nullter Näherung gekennzeichnet durch [vgl. (62a)]:

$${}^3\varphi = \Big(\sum_{m=-l}^{+l} b_m g_m^{(a)}\Big) \cdot \Big(\sum_{s=-1}^{+1} c_s {}^3\zeta_s\Big), \qquad \text{Eigenwert } {}^3E, \tag{93}$$

wo die Funktionen $g_m^{(a)}$ ein normiertes Orthogonalsystem von antisymmetrischen Eigenfunktionen der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung (61) bilden, die alle dem Eigenwerte ${}^3E$ entsprechen. Sie mögen im einzelnen gekennzeichnet sein durch eine Quantenzahl m, welche die Werte

$$m = l,\ l-1,\ \ldots,\ -l \qquad (2l+1 \text{ Werte})$$

annehmen kann. Diese Bezeichnung ist so gewählt, daß sie der Anwendung auf die soeben erwähnten Atomprobleme sofort angepaßt ist; wir brauchen aber vorläufig den Quantenzahlen m und l keine besondere physikalische Deutung beizulegen. Die $2l+1$ Koeffizienten b_m sind ebenso wie die drei Koeffizienten c_s willkürliche Zahlen; der Entartungsgrad von ${}^3\varphi$ ist also $3(2l+1)$. Wir setzen ausdrücklich voraus, daß es keine störenden Zustände gibt, deren Energie allzu nahe an ${}^3E$ läge.

Nach den Regeln der Störungstheorie wären jetzt alle Matrixelemente der Störungsenergie (79) in bezug auf die Zustände $g_m^{(a)}\,{}^3\zeta_s$ zu bilden und die Eigenwerte und Eigenfunktionen (Funktionen der diskreten Argumente m und s) durch Lösung des entsprechenden Säkularproblems zu bestimmen. Der Ausdruck für das Matrixelement jedes Summanden in (79) ist das Produkt eines Integrals über die Raumkoordinaten der Elektronen und einer Summe über die Spinkoordinaten. Die Resultate der letzteren Summationen sind schon in den Formeln (83), (85) enthalten; die Matrixelemente, zu denen die Raumintegrationen Anlaß geben, bezeichnen wir folgendermaßen [vgl. (81)]:

$$(A_x)_{mm'} = \int g_m^* H^{x_1} g_{m'}\, dV_1\, dV_2 = \int g_m^* H^{x_2} g_{m'}\, dV_1\, dV_2$$
$$(A_{xy})_{mm'} = \int g_m^* H^{x_1 y_2} g_{m'}\, dV_1\, dV_2 = \int g_m^* H^{y_1 x_2} g_{m'}\, dV_1\, dV_2 = (A_{yx})_{mm'}$$

und die Störungsmatrix hat die Form [vgl. (85)]:

$$H_{\text{op}}^{(1)} = (A_x)_{mm'} S_x + \cdots + \tfrac{1}{2}(A_{xx})_{mm'} S_x^2 + \tfrac{1}{2}(A_{xy})_{mm'}(S_x S_y + S_y S_x) + \cdots$$
$$- \frac{\hbar^2}{4}[(A_{xx})_{mm'} + (A_{yy})_{mm'} + (A_{zz})_{mm'}]. \tag{94}$$

Man kann nun noch formal die $(A_x)_{mm'}$ usw. polynomisch in drei Grundmatrizen $(M_x)_{mm'}$, $(M_y)_{mm'}$, $(M_z)_{mm'}$ ausdrücken, wobei die M-Matrizen genau mit den auf S. 175 definierten M-Matrizen übereinstimmen; der höchste vorkommende Grad in diesen Polynomen wird $2l$ betragen (vgl. S. 258):

$$(A_x)_{mm'} = \alpha_x + \alpha_x^x M_x + \alpha_x^y M_y + \alpha_x^z M_z + \alpha_x^{xx} M_x^2 + \alpha_x^{xy}(M_x M_y + M_y M_x) + \cdots$$

Die Schreibweise ist so gewählt, daß die Hermiteizität von A_x das Reellsein aller α mit sich führt. Der Energieoperator wird also schließlich ein polynomischer Ausdruck in den Matrizen $M_x \ldots$ und $S_x \ldots$, vom Grade $2l$ in den M und vom Grade 2 in den S:

$$H_{\text{op}}^{(1)} = \alpha_x S_x + \cdots + \alpha_x^x M_x S_x + \alpha_y^x M_x S_y + \cdots + \alpha_{xx}^x M_x S_x^2 + \cdots$$
$$+ \alpha_x^{xx} M_x^2 S_x + \cdots + \alpha_{xx}^{xx\cdots} M_x^{2l} S_x^2 + \cdots. \tag{95}$$

Die Darstellung (95) hat vorläufig keine Vorteile verglichen mit (94), denn die Indizes x, y, z bei den M haben gar keine Beziehung zu einem räumlichen x, y, z-System, so wie das bei den S der Fall ist. Sobald wir aber zur Anwendung auf die Triplettspektren übergehen, d. h. zum Problem von *zwei Elektronen in einem zentralen Kraftfelde*, ist es möglich, die Beschreibung derart einzurichten, daß M_x, M_y, M_z die Komponenten eines Vektors sind, die sich auf dasselbe Koordinatensystem beziehen wie S_x, S_y, S_z. Das hängt zusammen mit den allgemeinen Sätzen über das Impulsmoment, von denen in § 61 die Rede war. Im nichtspingestörten Problem, auf das sich die Entartung von ${}^3E$ ja bezieht, folgt aus der Invarianz des Energieoperators $H^{(0)}_{\mathrm{op}}$ gegenüber Raumdrehungen, daß $H^{(0)}_{\mathrm{op}}$ mit den Komponenten $M_{x\,\mathrm{op}}$, $M_{y\,\mathrm{op}}$, $M_{z\,\mathrm{op}}$ des Vektors des gesamten Impulsmoments vertauschbar ist, und daß die SCHRÖDINGER-Funktionen der stationären Zustände sich mittels Eigenfunktionen von M^2_{op} und $M_{z\,\mathrm{op}}$ darstellen lassen und an Hand der Eigenwerte dieser zwei Operatoren klassifiziert werden können. Wir behaupten nun — in § 79 kommen wir ausführlicher auf diese Frage zurück —, daß die Eigenwerte von M^2 genau dieselben sind wie beim Einelektronenproblem: $M^2 = l(l+1)\hbar^2$ [vgl. (4. 151)], wo l eine ganze Zahl ist — die Quantenzahl des Bahnimpulsmomentes. Ein stationärer Zustand, der durch ein bestimmtes l gekennzeichnet ist, ist ebenfalls $(2l+1)$-fach entartet, und zwar so, daß die zugehörigen Eigenfunktionen φ_m auch Eigenfunktionen von M_z sind, den Eigenwerten $m\hbar$ ($|m| \leqq l$) entsprechend. Die Matrizen von M_x, M_y, M_z in bezug auf die φ_m sind schließlich genau von der auf S. 175 gegebenen Form.

Haben M_x, M_y, M_z in (95) nun wirklich diese Bedeutung, so erlaubt der Ausdruck (95) eine starke Vereinfachung auf Grund des Umstandes, daß genau so wie $H^{(0)}_{\mathrm{op}}$ auch der vollständige Energieoperator $H^{(0)}_{\mathrm{op}} + H^{(1)}_{\mathrm{op}}$ und also auch (95), dieselbe Form besitzt für jede Wahl der x, y, z-Achsen. Mit anderen Worten, (95) muß invariant sein gegen willkürliche simultane orthogonale Transformationen der Komponenten von $\vec{M}$ und $\vec{S}$, und man schließt, daß (95) notwendigerweise folgende Form besitzt, in der nur drei Zahlenkonstanten auftreten:

$$H^{(1)}_{\mathrm{op}} = \alpha_0 + \alpha_1(\vec{M}\vec{S}) + \alpha_2(\vec{M}\vec{S})^2. \tag{96}$$

In Korrespondenzterminologie heißt das: Die Vektoren des Bahn- und des Spinimpulsmomentes erscheinen gekoppelt durch eine „Kraft", deren Energie nach Potenzen des „Cosinus" des eingeschlossenen Winkels entwickelt werden kann. Das Glied mit α_1 nennt man speziell die Cosinus-Koppelung, und es wäre nicht schwierig, seine physikalische Bedeutung durch Betrachtung der Ausdrücke für $H^{x_1}, \ldots$ [vgl. (6. 33) und (79)] festzulegen. Das Glied mit α_2, die „Cosinusquadrat-Koppelung", ist [vgl. wiederum (6. 33)] ausschließlich eine Folge der Spin-Spin-Wechselwirkung.

Das Problem des He-Spektrums[1]) und der Triplettspektren überhaupt verlangt, mit Hinblick auf (96), vor allem die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenfunktionen der Matrix $(\vec{M}\vec{S})$. Das ist ein besonderer Fall des allgemeinen Problems der Zusammensetzung von Vektoren, auf das wir S. 392 zurückkommen.

§ 75. Analyse von Multiplettsituationen beim N-Elektronenproblem.

Die Analyse des Zweielektronenproblems in § 73 verallgemeinern wir jetzt auf N Elektronen.

Eine willkürliche Funktion ψ der Koordinaten x_i, y_i, z_i, s_i $(i = 1, 2, \ldots, N)$ schreiben wir in folgender Form [vgl. (6. 77)], die für $N = 2$ mit (56) übereinstimmt:

$$\psi = \sum_{s_1 s_2 \ldots s_N} f_{s_1 s_2 \ldots s_N}(1, 2 \ldots N)\, \xi_1^{(s_1)}\, \xi_2^{(s_2)} \ldots \xi_N^{(s_N)} \equiv \sum_{s_i} f_{s_i}(\vec{r}_i) \prod_i \xi_i^{(s_i)}. \tag{97}$$

Die $f(1, 2 \ldots)$ sind Funktionen der Orte aller Elektronen: 1 steht für x_1, y_1, z_1, 2 für x_2, y_2, z_2 usw. Für die Einheitsspinfunktionen ist, anstatt ξ, η, die Bezeichnung $\xi^{(\frac{1}{2})}$, $\xi^{(-\frac{1}{2})}$ eingeführt. Es gibt 2^N Spinfunktionen $\prod_i \xi^{(s_i)}$, sie sind normiert und untereinander orthogonal. Eine beliebige *Spinfunktion* ζ kann linear aus ihnen aufgebaut werden:

$$\zeta = \sum a_{s_1 \ldots s_N} \prod_i \xi_i^{(s_i)}, \tag{98}$$

wo die $a_{s_1 \ldots s_N}$ eine Gruppe von 2^N Zahlenkoeffizienten bilden. Verfügt man über ein System von 2^N solcher ζ-Funktionen $\zeta_1, \ldots \zeta_k \ldots \zeta_{2^N}$, so kann ψ offenbar auch nach diesen Funktionen „entwickelt" werden:

$$\psi = \sum_k f_k(1, 2 \ldots N)\, \zeta_k. \tag{99}$$

Unabhängigkeit der ζ_k ist dabei eine Voraussetzung; Orthogonalität ist aber nicht erforderlich.

Vorläufig kehren wir wieder zu (97) zurück und führen die Bedingung ein, daß ψ antisymmetrisch in den Elektronen ist:

$$P\psi = \delta_P \psi. \tag{100}$$

Für jede Permutation P können wir durch Vergleich der Glieder mit denselben Spinfunktionen eine Anzahl Relationen zwischen den Funktionen f_{s_i} hinschreiben, welche für $N = 2$ wiederum auf (57) hinauskommen. Jede Zahl s_i kann entweder $+1/2$ oder $-1/2$ sein; da nun bei einer Permutation die s_i-Werte untereinander vertauscht werden, sieht man sofort, daß man aus einer Funktion $f_{s_i}(\vec{r}_i)$, die gegebenen s_i-Werten entspricht, unmittelbar die Form aller derjenigen Funktionen $f_{s_{i'}}(\vec{r}_i)$ ableiten kann, für die die Anzahl der s_i, welche $+1/2$ sind, dieselbe ist wie in f_{s_i}. Bezeichnen wir diejenigen i-Werte,

[1]) Besonders ausführlich bei H. Bethe, Handbuch der Physik, Bd. **24**, 1, S. 324–390. 1933.

für die $s_i = 1/2$, vorübergehend mit p (ihre Anzahl sei N_+), die anderen mit q (ihre Anzahl sei N_-), so muß außerdem $f_{s_i}(\vec{r}_i)$ antisymmetrisch in allen $\vec{r}_p$ und gleichzeitig antisymmetrisch in allen $\vec{r}_q$ sein. Es kann also das allgemeinste antisymmetrische ψ konstruiert werden, indem wir für jede Zerlegung von N in die Summe zweier nichtnegativer ganzer Zahlen

$$N = N_+ + N_- \qquad (N_+ = N,\ N-1,\ \ldots,\ 0) \tag{101}$$

eine Funktion von $\vec{r}_1, \ldots \vec{r}_N$ vorgeben, die in einer bestimmten Gruppe ihrer Argumente (Anzahl N_+) einerseits, in den anderen N_- Argumenten andererseits antisymmetrisch ist. Im ganzen ist ψ also durch Angabe von $N+1$ solcher Funktionen bestimmt[1]).

Es wird sich nun darum handeln, in einer zu (58) analogen Weise den Ausdruck (97) in Summanden zu zerlegen:

$$\psi = {}^{N+1}\psi + {}^{N-1}\psi + {}^{N-3}\psi + \cdots + \begin{cases} {}^{1}\psi \\ {}^{2}\psi \end{cases}, \tag{102}$$

wobei der Index links oben beim letzten Summanden 1 oder 2 ist, je nachdem N gerade oder ungerade ist. Jeder Summand soll dabei als ein Produkt einer Ortsfunktion und einer Spinfunktion oder als eine Summe solcher Produkte geschrieben werden können:

$${}^{M}\psi = \sum_{k_M} {}^{M}g_{k_M}(1, 2 \ldots N)\, {}^{M}\zeta_{k_M} \qquad (M = N+1, N-1, \ldots). \tag{103}$$

Es entspricht also (102) einer Entwicklung (99) nach einem neuen System von Spinfunktionen ζ_k, welche in näher zu präzisierender Weise in Teilgruppen zerfallen.

Der *physikalische Gesichtspunkt*, nach dem die Zerlegung vorzunehmen ist, ist nun ein *zweifacher*. *Erstens* fordern wir, daß *die Summanden* ${}^{M}\psi$ *je für sich antisymmetrisch sind*, also jeder für sich stets einer Situation entspricht, die dem PAULI-Prinzip genügt:

$$P\, {}^{M}\psi = \delta_P\, {}^{M}\psi. \tag{104}$$

Zweitens soll *die Mannigfaltigkeit aller denkbaren Situationen, die einem bestimmten Summanden entsprechen, unabhängig von der Wahl des räumlichen Koordinatensystems sein.* Es ist ja die Beschreibung der Spinfunktionen an eine gewisse x, y, z-Wahl geknüpft. Wählt man drei neue Achsen x', y', z', so entsprechen

[1]) Beispiel für $N = 3$:

$$\psi = \underbrace{f_{+++}\xi_1\xi_2\xi_3}_{N_+=3} + \underbrace{(f_{++-}\xi_1\xi_2\eta_3 + f_{+-+}\xi_1\eta_2\xi_3 + f_{-++}\eta_1\xi_2\xi_3)}_{N_+=2}$$
$$+ \underbrace{(f_{+--}\xi_1\eta_2\eta_3 + f_{-+-}\eta_1\xi_2\eta_3 + f_{--+}\eta_1\eta_2\xi_3)}_{N_+=1} + \underbrace{f_{---}\eta_1\eta_2\eta_3}_{N_+=0}$$

$f_{+++}(1, 2, 3) = -f_{+++}(2, 1, 3) =$ usw.; ähnlich für f_{---}

$f_{++-}(1, 2, 3) = -f_{+++}(2, 1, 3) = -f_{+-+}(1, 3, 2) = -f_{-++}(3, 2, 1)$; ähnlich für f_{+--}.

dem für jedes Elektron zwei neue Einheitsspinfunktionen ξ_i', η_i', die mit den alten ξ, η gemäß (6. 99) zusammenhängen. Beschreibt man nun ψ mittels der neuen ξ_i', η_i' (transformiertes ψ'):

$$\psi' = \sum_{s_i} f'_{s_i} \prod_i \xi_i'^{(s_i)}$$

und entwickelt man ψ' nach Spinfunktionen ${}^M\zeta'_{k_M}$, die aus den $\prod_i \xi_i'^{(s_i)}$ genau so aufgebaut sind wie die ζ aus den $\Pi\xi$:

$$\psi' = {}^{N+1}\psi' + {}^{N-1}\psi' + \cdots + \begin{cases} {}^1\psi' \\ {}^2\psi', \end{cases}$$

so bedeutet unsere Forderung, daß, für jedes M, ${}^M\psi'$ gerade diejenige Funktion ist, in welche durch die „Raumdrehung" das ursprüngliche ${}^M\psi$ transformiert wird. Wir betonen ausdrücklich, daß eine eventuelle Transformation der Ortskoordinaten uns hier gar nicht interessiert; diese dürfen sich z. B. auf ein ein für allemal gewähltes krummliniges Koordinatensystem beziehen (vgl. Fußnote S. 266).

Im Ansatz (102) ist schon vorweggenommen, daß eine Zerlegung der verlangten Art tatsächlich möglich ist, und zwar in höchstens $(N+2)/2$ oder $(N+1)/2$ Summanden, ja nachdem N gerade oder ungerade ist. Auch sei schon hier erwähnt, daß zwei verschiedene ${}^M\psi$ immer orthogonal zueinander sind.

Mittels einer Korrespondenzbetrachtung können wir die Bedeutung der zweiten Forderung klarer machen. Klassisch ist der augenblickliche Zustand eines N-Elektronensystems gekennzeichnet durch die Orte $\vec{r}_i$ und Geschwindigkeiten $\vec{v}_i$ aller Elektronen und durch die Richtungen ihrer Spinvektoren $\vec{S}_i$. Einer Drehung des Koordinatensystems entspricht, vom Standpunkt des Koordinatensystems aus, eine entgegengesetzte Drehung aller dieser Vektoren. Man fragt jetzt nach einer Gesamtheit von solchen Zuständen, die in bezug auf die darin vorkommenden Kombinationen von Spinrichtungen einerseits möglichst beschränkt ist, andrerseits bei Drehungen der erwähnten Art wieder in sich selbst übergeht; in bezug auf die $\vec{r}_i$ und $\vec{v}_i$ sollen aber alle denkbaren Kombinationen von vornherein vorkommen, so daß man diese Größen bei der Betrachtung ganz außer acht lassen kann. Eine Gesamtheit dieser Art wird erzeugt, indem man zunächst eine bestimmte Kombination von $\vec{S}_i$-Richtungen ins Auge faßt und sodann neben dieser alle anderen Systeme von $\vec{S}_i'$-Richtungen betrachtet, die aus dem ursprünglichen durch Raumdrehungen hervorgehen. Der Äquivalenz der Elektronen entsprechend soll dabei die Reihenfolge, in der man die $\vec{S}_i$ oder $\vec{S}_i'$ betrachtet, belanglos sein. Die klassische Klassifizierung der Zustände, die mit der gefragten Zerlegung von ψ korrespondiert, ist also die, daß *man die Zustände unterscheidet nach der Art, in der die verschiedenen Spinrichtungen relativ zueinander orientiert sind.* Klassisch würde es offenbar eine Zerlegung in unendlich viele Gesamtheiten geben. Für zwei Elektronen

wären sie etwa gekennzeichnet durch den Winkel zwischen den beiden Spinvektoren oder durch die Quadratlänge des resultierenden Spinvektors, jedenfalls durch eine kontinuierliche Variable. Für N Elektronen aber durch $2N-3$ Variable (2 für die Richtung jedes Spins; 3 sind abzuziehen wegen der willkürlichen Raumdrehung).

Diese Überlegung hilft uns die Methode zu begreifen, nach der die gesuchte Zerlegung (102) zu finden ist; man erhält sie nämlich aus dem Satz: *Die Zerlegung* (102) *entspricht genau der Entwicklung nach Eigenfunktionen des Quadrates des resultierenden Spinmomentes* S^2, *und zwar so, daß die verschiedenen Summanden den verschiedenen Eigenwerten von* S^2 *zugeordnet sind.* Nach klassischer Analogie hätte man ja nach den Werten von symmetrischen Funktionen der Spinrichtungen zu suchen, die nur von ihrer relativen Lage zueinander, nicht von ihrer Lage im Raume abhängen. An Hand dieser „Werte" wären die gesuchten „Teilgesamtheiten" aller möglichen Zustände zu klassifizieren. Quantenmechanisch wären solche Funktionen mechanische Größen, oder auch Operatoren, die in symmetrischer Weise aus den S_{x_i}, S_{y_i}, S_{z_i} $(i=1, \ldots, N)$ aufgebaut und die invariant gegen Raumtransformationen sind, d. h. gegen eine simultane reelle orthogonale Transformation aller Komponententripel S_{x_i}, S_{y_i}, S_{z_i} (vgl. S. 266). Aus dem Umstand, daß der allgemeinste Operator immer linear in den Spinkomponenten jedes Elektrons geschrieben werden kann — dies ist eine Folge des Wertes $^1/_2$ für die Spinquantenzahl des Elektrons —, folgert man leicht, daß es *wesentlich nur einen Operator des gewünschten Typus* gibt, nämlich das Absolutquadrat des resultierenden Spinmomentes:

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{op}}^2 &= (\textstyle\sum S_{x_i})^2 + (\sum S_{y_i})^2 + (\sum S_{z_i})^2 \\ &= \textstyle\sum\limits_i (S_{x_i}^2 + S_{y_i}^2 + S_{z_i}^2) + 2 \sum\limits_{ij} (S_{x_i} S_{x_j} + S_{y_i} S_{y_j} + S_{z_i} S_{z_j}) \\ &= N \tfrac{3}{4} \hbar^2 + 2 \sum\limits_{ij} (\vec{S}_i \vec{S}_j). \end{aligned} \tag{105}$$

Auch willkürliche Polynome in S^2 würden genügen; sie bedingen aber genau dieselbe Klassifizierung der Eigenfunktionen, und nur auf diese kommt es bei den gefragten Zerlegungen an.

Die Terme n-ten Grades in einem in den $\vec{S}_i$ symmetrischen Operator können immer in der Form

$$\mathfrak{P}(\vec{S}_i) = \sum_k c_k \sum_P P \prod_{i=1}^{n} (\vec{A}_k \vec{S}_i)$$

dargestellt werden, wo die $\vec{A}_k$ eine genügend große Anzahl von festen Vektoren sind. Durch diese Form ist die Symmetrie verbürgt (die P beziehen sich auf die Elektronennummern i); ist $\mathfrak{P}$ drehinvariant, so wird man rechts, nach Entwicklung nach Produkten der $\vec{A}_k$-Komponenten, diese Produkte über alle Orientierungen des Koordinatensystems, auf das sie sich beziehen, ungestraft mitteln dürfen. Dadurch wird jeder Summand der Summe $\sum_k$ dasselbe Polynom in den $\vec{S}_i$ für gerades n, während er für ungerades n verschwindet.

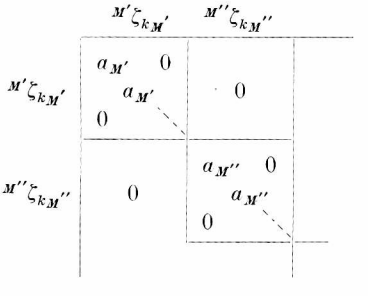
Es existiert somit nur *ein* Polynom der gesuchten Art für jedes gerade n. Es kann nichts anders sein als das Polynom, das erscheint, wenn man die $n/2$-te Potenz des Ausdrucks (105) anschreibt; es ist nicht schwierig, das explizite nachzurechnen.

Es ist interessant zu sehen, wie von den $2N-3$ Größen, welche klassisch die relativen Spinrichtungen von N Elektronen bestimmen, nur eine einzige übrig bleibt, das Gesamtimpulsmoment. Man kann das in Modellsprache so erklären: Jeder Spin kann nur parallel oder nur antiparallel zu $\vec{S}$ stehen. Kommt es nun außerdem nicht auf die Reihenfolge an, so sind die relativen Orientierungen vollkommen durch die Länge von $\vec{S}$ festgelegt. Stehen N_+ Elektronenspins parallel zu $\vec{S}$, N_- antiparallel, so ist die Gesamtlänge $S=(N_+-N_-)\hbar/2$, und es gibt gerade $N+1$ Möglichkeiten $N_+=N, N-1, \ldots, 0$, einem Totalspin $S=\frac{N}{2}\hbar, \frac{N-2}{2}\hbar, \ldots$ entsprechend.

Damit haben wir sogar die Anzahl der möglichen Zerlegungen (102) erhalten. Der oben gegebene Beweis für unseren Satz war aber nicht streng, machte ihn nur plausibel; dasselbe gilt für die letzte Überlegung. Streng verfährt man folgendermaßen. Ist irgendein System von 2^N unabhängigen Funktionen ζ_k gegeben, die in beliebiger Weise in Gruppen ${}^M\zeta_{k_M}$ geteilt sind, so konstruiert man sich leicht einen Operator Ω mit der Eigenschaft

$$\Omega\,{}^M\zeta_{k_M}=a_M\,{}^M\zeta_{k_M},$$

wo, für jede durch einen bestimmten M-Wert gekennzeichnete Gruppe, a_M eine beliebig gewählte Zahl ist. Für verschiedene M mögen die a_M ebenfalls verschieden sein. In einer Darstellung, bei der die Zeilen und Kolonnen der Matrix Ω sich auf die verschiedenen k_M-Werte selbst beziehen, wird diese Matrix eine Diagonalmatrix folgender Form sein:



Weiß man nun, daß die Wirkung eines gewissen anderen Operators Ω' auf die ζ_{k_M} jeweils nur Linearkombinationen der ζ_{k_M} ergibt, die zu der gleichen M-Gruppe gehören, so ist Ω' mit diesem Ω vertauschbar, denn Ω verhält sich in bezug auf eine M-Gruppe wie die Einheitsmatrix. In unserem Fall hat nun eben jede Permutation (1. Forderung) und jede Raumdrehung (2. Forderung) die Eigenschaft eines solchen Ω'. Es soll also Ω mit jedem P vertauschbar sein, d. h. es ist symmetrisch in den Elektronennummern, und Ω soll seiner Form nach invariant sein gegen Raumdrehungen (vertauschbar sein mit den Komponenten von $\Sigma\vec{S}_i$; vgl. S. 268). Wie oben bewiesen, gibt es wesentlich nur einen solchen

Operator, nämlich S^2_{op}. Da dieser hermitesch ist, folgt gleichzeitig, daß zwei Funktionen ${}^M\zeta$, die zu ungleichen M gehören, also auch zwei der Summanden ${}^M\psi$, immer orthogonal zueinander sind. Es ist nicht zu befürchten, daß die Betrachtung von S^2_{op} nicht die weitest mögliche Aufteilung (102) in Summanden ergibt: Gäbe es eine noch feinere Einteilung, so müßte notwendigerweise noch ein anderer Operator vom Typus Ω existieren[1]).

§ 76. Raumdrehungen und Impulsmomentoperatoren.

Wenden wir uns jetzt der näheren Charakterisierung der in den Summanden ${}^M\psi$ in (102) auftretenden Spinfunktionen zu, also der Bestimmung der Eigenfunktionen und Eigenwerte des Operators S^2. Im Hinblick auf spätere Anwendungen behandeln wir zuerst folgendes allgemeinere Problem. Es seien Funktionen $\varphi(q) \equiv \varphi(q_1, q_2 \ldots)$ einer Anzahl Variablen $q_1, q_2 \ldots$ betrachtet, die, ob sie nun kontinuierliche oder diskrete Argumente sind, definiert sind in bezug auf ein orthogonales räumliches Koordinatensystem x, y, z. In bezug auf eine neue, gedrehte Lage x', y', z' mögen die in derselben Weise definierten Koordinaten q' $(q'_1, q'_2 \ldots)$ heißen. Es sei bekannt, nach welchen Regeln einer Funktion der alten Koordinaten eine Funktion der neuen Koordinaten zuzuordnen ist, und umgekehrt (Transformation). Ein lineares Aggregat von zwei Funktionen soll dabei in dasselbe lineare Aggregat der transformierten Funktionen übergehen[2]). Sei speziell φ eine vorgegebene Funktion, so kann $\varphi(q')$ in eine Funktion der ungestrichenen Argumente transformiert werden, die wir $\varphi'(q)$ nennen:

$$\varphi(q') \to \varphi'(q),$$

φ' entsteht sozusagen, indem wir „die Funktion φ sich mit dem Koordinatensystem mitdrehen" lassen.

---

[1]) In gruppentheoretischer Ausdrucksweise handelt es sich um die simultane Ausreduktion der Spinfunktionen in bezug auf die Permutations- und die Drehungsgruppe. Vgl. VAN DER WAERDEN, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik. 1932.

[2]) Beispiele: 1. Ein Skalarfeld, bestimmt durch eine Raumfunktion, sei explizite als Funktion von x, y, z gegeben. Die transformierte Funktion erhält man, indem man die Funktion in $x'\,y'\,z'$ ausdrückt. 2. Ein Vektor $\vec{V}$ wird aufgefaßt als eine Funktion f_k eines Argumentes k, das nur dreier Werte $k = 1, 2, 3$ fähig ist, so daß etwa $f_1 = V_x, f_2 = V_y, f_3 = V_z$ (oder z. B. $f_1 = V_x + iV_y$, $f_2 = V_x - iV_y$, $f_3 = V_z$). Bei Einführung des gedrehten Koordinatensystems entsteht die neue Funktion $f_1' = V_{x'}$, $f_2' = V_{y'}$, $f_3' = V_{z'}$ (oder $f_1' = V_{x'} + iV_{y'} \ldots$), deren Funktionswerte nach einem linearen Operatorgesetze aus den Werten von f folgen. 3. Ein Spinor, dessen Komponenten Raumfunktionen sind (zweikomponentige Wellenfunktion von PAULI).

Nur eine Bedingung ist charakteristisch für diese Regeln, nämlich daß zwei aufeinanderfolgende Drehungstransformationen genau dasselbe Resultat geben, wie wenn wir sofort die zusammengesetzte Drehung zugrunde gelegt hätten. (Im Hinblick auf die Eigenschaften der Mannigfaltigkeit aller Drehungen dürfen die Regeln eine Vorzeichenunbestimmtheit enthalten.) In gruppentheoretischer Terminologie würde man sagen: es ist eine Darstellung der Raumdrehungsgruppe gegeben.

Das lineare Operatorgesetz, das in dieser Weise aus einem φ ein φ' macht, hängt von der Drehung ab, die x, y, z in x', y', z' überführt; wir bezeichnen es mit R:

$$\varphi' = R\varphi,$$

R braucht nicht hermitesch zu sein.

Die Operatoren, die einer durch den Drehungswinkel dividierten infinitesimalen Drehung um die x-, y- und z-Achse entsprechen, bezeichnen wir, in Übereinstimmung mit unserer früheren Formel (vgl. S. 268), mit[1]):

$$-\frac{i}{\hbar}J_x, \quad -\frac{i}{\hbar}J_y, \quad -\frac{i}{\hbar}J_z;$$

und wir sprechen vom Impulsmomentvektoroperator $\vec{J}$ mit den Komponenten J_x, J_y, J_z.

J_x, J_y, J_z genügen automatisch den Vertauschungsgesetzen:

$$J_xJ_y - J_yJ_x = i\hbar J_z, \text{ cycl.} \qquad J^2J_x - J_xJ^2 = 0, \text{ cycl.}$$
$$(J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2).$$

Wir nehmen einfachheitshalber an, die drei J seien *hermitesche Operatoren*[2]). Ist nun φ eine Eigenfunktion des Operators J^2, so gilt dasselbe für jedes $\varphi' = R\varphi$, das mittels einer Drehungsoperation aus φ abgeleitet wurde, denn aus

$$J^2\varphi = A\varphi$$

folgt

$$J_xJ^2\varphi = J^2J_x\varphi = AJ_x\varphi, \text{ cycl.},$$

so daß jede durch eine infinitesimale Drehung $\vec{\omega}$ entstandene Funktion $\left(1 - \frac{i}{\hbar}(\vec{\omega}\vec{J})\right)\varphi$ ebenfalls eine Eigenfunktion ist. Eine endliche Drehung kann aber immer durch infinitesimale Drehungen erzeugt werden. Man kann sich auch darauf berufen, daß das Gesetz, nach dem J^2_{op} operiert, invariant ist gegen Drehtransformationen, und zwar wegen des Vektorcharakters von $\vec{J}$.

Da es ∞^3 R-Operatoren gibt, haben wir auch ∞^3 Funktionen φ' erhalten. Wir nehmen an, es gebe unter diesen nur eine *endliche* Anzahl linear unabhängiger Funktionen; $\varphi_1, \varphi_2, \ldots \varphi_k$ mögen einer bestimmten Wahl solcher Funktionen entsprechen. Von diesen können wir nun diejenigen Linearkombinationen suchen, die Eigenfunktionen von J_z sind. Das ist immer möglich, denn jedes

---

[1]) Der Unterschied im Vorzeichen [vgl. etwa (6. 110)] rührt daher, daß wir in Abschn. 6 — wo die Invarianz der Beschreibung gegenüber Drehungen des Koordinatensystems untersucht wurde — immer infinitesimale Drehungen *dieses Systems* betrachteten ($\varphi(q) \to \varphi'(q')$), während wir jetzt — bei fester Koordinatenlage — infinitesimale Drehungen der Funktion vor uns haben.

[2]) Wären sie es nicht, so können in sehr vielen Fällen die $\varphi(q)$ durch eine nichtunitäre Transformation $q \to \bar{q}$ in $\bar{\varphi}(\bar{q})$ transformiert werden, derart, daß die J hermitesch werden. Für alle unsere Anwendungen ist diese Frage belanglos. Vgl. H. Casimir u. B. v. d. Waerden, Math. Ann. **111**, 1. 1935.

$J_z \varphi_k$ wird eine Linearkombination aller φ_k sein, da es durch infinitesimale Drehung eines φ_k entstanden ist. Den größten Eigenwert von J_z bezeichnen wir mit $j\hbar$, eine zugehörige Eigenfunktion mit φ_j. Jetzt führen wir ein:

$$J_+ = J_x + iJ_y, \quad J_- = J_x - iJ_y$$

und bestätigen leicht:

$$J_+ J_- = J_x^2 + J_y^2 - i\,(J_x J_y - J_y J_x) = J^2 - J_z^2 + \hbar J_z \tag{106}$$

$$J_- J_+ = \qquad\qquad = J^2 - J_z^2 - \hbar J_z \tag{107}$$

$$J_z J_+ - J_+ J_z = \hbar J_+$$
$$J_z J_- - J_- J_z = -\hbar J_-.$$

Aus

$$J_z \varphi_j = j\hbar \varphi_j \tag{108}$$

folgt

$$J_z\,(J_+ \varphi_j) = J_+\,(J_z + \hbar)\,\varphi_j = \hbar\,(j+1)\,(J_+ \varphi_j)$$
$$J_z\,(J_- \varphi_j) = J_-\,(J_z - \hbar)\,\varphi_j = \hbar\,(j-1)\,(J_- \varphi_j).$$

$J_+ \varphi_j$ und $J_- \varphi_j$ sind also Eigenfunktionen von J_z, mit den Eigenwerten $(j+1)\,\hbar$ und $(j-1)\,\hbar$. Da $j\hbar$ der größte Eigenwert war, muß $J_+ \varphi_j$ verschwinden, also auch $J_- J_+ \varphi_j$. Daher folgt aus (107):

$$0 = (J^2 - J_z^2 - \hbar J_z)\,\varphi_j = (J^2 - \hbar^2 j^2 - \hbar^2 j)\,\varphi_j$$
$$J^2 = j(j+1)\,\hbar^2. \tag{109}$$

Hiermit ist der Eigenwert von J^2 durch den größten Eigenwert von J_z ausgedrückt.

Betrachten wir die Eigenfunktionen $J_- \varphi_j, J_-^2 \varphi_j$ usw., mit den Eigenwerten $(j-1)\hbar$, $(j-2)\hbar$ usw., so muß die Reihe, nachdem ein gewisser kleinster Eigenwert $\bar{j}\,\hbar$ erreicht ist, bei einer Eigenfunktion $\varphi_{\bar{j}}$ abbrechen, für die

$$J_- \varphi_{\bar{j}} = 0$$

gilt, also auch [vgl. (106)]:

$$0 = J_+ J_- \varphi_{\bar{j}} = (J^2 - J_z^2 + \hbar J_z)\,\varphi_{\bar{j}} = (J^2 - \bar{j}^2\hbar^2 + \bar{j}\hbar^2)\,\varphi_{\bar{j}}.$$

Hieraus folgt:

$$J^2 = \bar{j}\,(\bar{j}-1)\,\hbar^2,$$

was nur mit (109) vereinbar ist, wenn $\bar{j} = -j$ gilt. Da $j - \bar{j}$ eine ganze Zahl ist, ist also j *ganzzahlig* oder *halbzahlig*. Man bezeichnet j als die *Impulsmomentquantenzahl.*

Wir haben damit eine Reihe von Eigenfunktionen und Eigenwerten gefunden, die wir so schreiben:

$$\begin{aligned} &\text{Eigenwerte:} && j\hbar,\ (j-1)\hbar,\ \ldots,\ m\hbar,\ \ldots,\ -j\hbar \\ &\text{Eigenfunktionen:} && \varphi_j,\quad \varphi_{j-1},\ \ldots,\ \varphi_m,\ \ldots,\ \varphi_{-j}. \end{aligned} \tag{110}$$

Die übliche Bezeichnung für m ist *magnetische Quantenzahl.*

Die φ_m, die mit einer willkürlichen Konstante multipliziert werden dürfen, definieren wir im Hinblick auf später speziell mittels:

$$\begin{aligned} J_+ \varphi_m &= \hbar (j - m)\, \varphi_{m+1} \\ J_- \varphi_m &= \hbar (j + m)\, \varphi_{m-1}. \end{aligned} \tag{111}$$

Die zweite Relation ist eine Folge der ersten wegen (106), (107).

Wenn mit dem Funktionensystem (110) und allen seinen Linearkombinationen das betrachtete Eigenfunktionensystem von J^2 noch nicht erschöpft ist, kann es neben dem schon betrachteten noch ein oder mehrere andere Systeme von je $(2j+1)$ Funktionen φ_m geben. Man kann diese Systeme offenbar immer so einrichten, daß Funktionen, die verschiedenen Systemen angehören, orthogonal zueinander sind.

Die φ_m, die zu einem und demselben System gehören, sind untereinander orthogonal, weil sie verschiedenen Eigenwerten von J_z entsprechen; normiert sind sie nicht, denn aus (111) findet man:

$$\int |\varphi_{m+1}|^2 = \frac{\hbar^{-2}}{(j-m)^2} \int (J_+ \varphi_m)^* (J_+ \varphi_m) = \frac{\hbar^{-2}}{(j-m)^2} \int \varphi_m J_-^* J_+^* \varphi_m^*$$
$$= \frac{\hbar^{-2}}{(j-m)^2} \int \varphi_m^* J_- J_+ \varphi_m = \frac{j(j+1) - m(m+1)}{(j-m)^2} \int \varphi_m^* \varphi_m = \frac{j+m+1}{j-m} \int |\varphi_m|^2.$$

Führt man normierte Funktionen $\underline{\varphi}_m$ ein gemäß

$$\underline{\varphi}_m = C_m \varphi_m, \qquad \frac{C_m^2}{C_{m+1}^2} = \frac{j+m+1}{j-m}, \qquad \int |\underline{\varphi}_m|^2 = 1,$$

so berechnet man leicht die Matrixelemente von J_x und J_y mittels

$$\begin{aligned} (J_+)_{m,\,m-1} &= \int \underline{\varphi}_m^* J_+ \underline{\varphi}_{m-1} = \hbar C_m C_{m-1} (j - m + 1) \int |\varphi_m|^2 \\ &= \hbar \sqrt{\frac{j+m}{j-m+1}}\, (j - m + 1) = \hbar \sqrt{(j+m)(j-m+1)}. \end{aligned} \tag{112}$$

Alle andere Matrixelemente von J_+ sind Null.

So findet man für die Matrizen von J_x, J_y, J_z schließlich genau dieselben Ausdrücke, die wir S. 175 für die Komponenten des Impulsmomentes eines einzelnen Elektrons aufstellten. Was dort l hieß, heißt jetzt j, und diese Quantenzahl darf jetzt sowohl ganzzahlig wie halbzahlig sein.

Im Vorstehenden haben wir somit die einfachen Verhältnisse, die bei jedem Impulsmomentoperator herrschen, und für die wir schon so viele Beispiele kennen gelernt haben (§ 45, § 58, § 59, § 66), *in sehr allgemeiner Weise abgeleitet.*

Die gefundenen Funktionen φ_m bezogen sich auf ein bestimmtes x, y, z-System. Führen wir wiederum den Drehungsoperator ein, der einer Drehung von x, y, z nach x', y', z' entspricht, so geht jedes der φ_m gemäß

$$\varphi_m' = R \varphi_m$$

in ein φ'_m über. Diese neuen Funktionen spielen in bezug auf x', y', z' dieselbe Rolle wie die φ_m in bezug auf x, y, z. Jedes φ'_m muß nun aber aus den φ_m linear aufzubauen sein:

$$\varphi'_m = \sum_{m'=-j}^{+j} \alpha^R_{m'm} \varphi_{m'}. \tag{113}$$

Die Transformationsmatrizen $\alpha^R_{m'm}$, die sich auf eine bestimmte Drehung R beziehen, genügen — wie man leicht beweist — der Regel der Matrixmultiplikation

$$\sum_{m'} \alpha^{R'}_{m''m'} \alpha^R_{m'm} = \alpha^{R''}_{m''m},$$

wenn die Drehung R'' das Resultat einer Drehung R und darauffolgender Drehung R' ist:

$$R'Rq = R''q.$$

Eine einfache und vollständige Charakterisierung der Drehungstransformationen (113) ist nun gegeben durch die Invarianz des folgenden Ausdrucks:

$$\psi = \sum_{m=-j}^{+j} u^{j+m} v^{j-m} \binom{2j}{j+m} \varphi_m = \sum_m u'^{j+m} v'^{j-m} \binom{2j}{j+m} \varphi'_m. \tag{114}$$

Hier sind u, v bzw. u', v' die Komponenten eines Spinors, einmal bezogen auf das x, y, z-System, das zweite Mal auf das x', y', z'-System. Diese Formel ist ganz analog zur Formel auf S. 266

$$u\xi + v\eta = u'\xi' + v'\eta', \tag{115}$$

die die Invarianz der Beschreibung eines Spinors zum Ausdruck brachte und in der die Einheitsspinfunktionen ξ, η (ξ', η') ja Eigenfunktionen von S_z $(S'_{z'})$ waren, genau so wie die φ_m (φ'_m) Eigenfunktionen von J_z $(J'_{z'})$ sind.

Zum Beweise zeigen wir, daß die Invarianz (114) bei infinitesimalen Drehungen zu recht besteht. Einer kleinen Änderung von u, v, φ_m entspricht folgende Änderung von ψ:

$$\delta\psi = \delta\left(\sum_m u^{j+m} v^{j-m} \binom{2j}{j+m} \varphi_m\right) \tag{116}$$

$$= \sum_m \binom{2j}{j+m} [(j+m) u^{j+m-1} v^{j-m} \varphi_m \delta u + (j-m) u^{j+m} v^{j-m-1} \varphi_m \delta v + u^{j+m} v^{j-m} \delta\varphi_m].$$

Einer infinitesimalen Drehung $\vec{\omega}$ entsprechen folgende Änderungen von u, v und der φ_m [vgl. 6. 109)]:

$$\begin{pmatrix} u'-u \\ v'-v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta u \\ \delta v \end{pmatrix} = \frac{i}{\hbar} (\vec{\omega}\vec{S}) \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}, \qquad \varphi'_m - \varphi_m = \delta\varphi_m = -\frac{i}{\hbar} (\vec{\omega}\vec{J}) \varphi_m,$$

wobei die Schreibweise zu keinerlei Verwirrung Anlaß zu geben braucht. Den Komponenten S_z, J_z entsprechen [vgl. (110)] die Änderungen (unter Weglassung des Faktors $i\omega_z$)

$$\delta u \to \tfrac{1}{2} u, \qquad \delta v \to -\tfrac{1}{2} v, \qquad \delta\varphi_m \to -m\varphi_m.$$

Den „Komponenten" $S_x + iS_y = S_+$, $J_x + iJ_y = J_+$ entsprechen [vgl. (111)]:

$$\delta u \to v, \quad \delta v \to 0, \quad \delta\varphi_m \to -(j-m)\varphi_{m+1},$$

Den „Komponenten" $S_x - iS_y = S_-$, $J_x - iJ_y = J_-$ entsprechen [vgl. (111)]:

$$\delta u \to 0, \quad \delta v \to u \qquad \delta\varphi_m \to -(j+m)\varphi_{m-1}.$$

Jede dieser drei Änderungsmöglichkeiten, in (116) eingesetzt, gibt genau Null für $\delta\psi$.

Die Transformation von u, v bei einer willkürlichen Raumdrehung ist bekannt [vgl. (6. 95), (6. 96)]:

$$\begin{aligned} u' &= \alpha u + \beta v, & u &= \alpha^* u' - \beta v' \\ v' &= -\beta^* u + \alpha^* v, & v &= \beta^* u' + \alpha v'. \end{aligned} \tag{117}$$

Setzt man z. B. die Formeln für u und v ins zweite Glied von (114) ein, so folgt durch Vergleich der Koeffizienten von $u'^{j+m} v'^{j-m}$ eindeutig, wie die φ'_m sich in den φ_m ausdrücken. Man kann aber viel einfacher verfahren, indem man beide Seiten der Gl. (115) in die $2j$-te Potenz erhebt:

$$(u\xi + v\eta)^{2j} = (u'\xi' + v'\eta')^{2j}$$

$$\sum_m u^{j+m} v^{j-m} \binom{2j}{j+m} \xi^{j+m} \eta^{j-m} = \sum_m u'^{j+m} v'^{j-m} \binom{2j}{j+m} \xi'^{j+m} \eta'^{j-m}. \tag{118}$$

Vergleich mit (114) lehrt also, daß die „*Monome*“ $\xi^{j+m} \eta^{j-m}$ *sich genau so transformieren wie die Funktionen* φ_m.

Die Monome $\xi^{j+m} \eta^{j-m}$ haben an und für sich keine physikalische Bedeutung: Es handelt sich hier aber um das formale Gesetz ihrer Transformation, das man aus der unitären Transformation, die ξ und η selbst erleiden [vgl. (6. 99)], sofort ableitet. So findet man für $j = \frac{1}{2}$ und $j = 1$:

$$j = 1/2 \begin{cases} \xi' = \alpha^* \xi + \beta^* \eta \\ \eta' = -\beta \xi + \alpha \eta \end{cases} \rightarrow \begin{aligned} \varphi'_{\frac{1}{2}} &= \alpha^* \varphi_{\frac{1}{2}} + \beta^* \varphi_{-\frac{1}{2}} \\ \varphi'_{-\frac{1}{2}} &= -\beta \varphi_{\frac{1}{2}} + \alpha \varphi_{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$j = 1 \begin{cases} \xi'^2 = (\alpha^* \xi + \beta^* \eta)^2 = \alpha^{*2} \xi^2 + 2\alpha^* \beta^* \xi\eta + \beta^{*2} \eta^2 \\ \xi'\eta' = (\alpha^* \xi + \beta^* \eta)(-\beta \xi + \alpha \eta) = -\alpha^* \beta \xi^2 + (\alpha^* \alpha - \beta^* \beta) \xi\eta + \beta^* \alpha \eta^2 \\ \eta'^2 = (-\beta \xi + \alpha \eta)^2 = \beta^2 \xi^2 - 2\beta \alpha \xi \eta + \alpha^2 \eta^2 \\ \downarrow \\ \varphi'_1 = \alpha^{*2} \varphi_1 + 2\alpha^* \beta^* \varphi_0 + \beta^{*2} \varphi_{-1} \\ \varphi'_0 = -\alpha^* \beta \varphi_1 + (\alpha^* \alpha - \beta^* \beta) \varphi_0 + \beta^* \alpha \varphi_{-1} \\ \varphi'_{-1} = \beta^2 \varphi_1 - 2\beta \alpha \varphi_0 + \alpha^2 \varphi_{-1} \end{cases} \tag{119}$$

Die $\alpha^R_{m'm}$ in (113) lassen sich also für jede Raumdrehung und für jeden j-Wert ohne Schwierigkeit in α, α^*, β, β^* ausdrücken. Ist j ungerade, so gilt für die φ_m genau dieselbe Zweideutigkeit im Vorzeichen, die wir bei den Spinoren kennengelernt haben; für gerades j sind aber die Koeffizienten $\alpha^R_{m'm}$ eindeutig bestimmt durch die relative Lage von x, y, z und x', y', z'. Die Kugelfunktionen P_l^m aus Abschnitt 4 sind das einfachste Beispiel von Funktionensystemen des φ_m-Typus für ganzzahliges j $(= l)$[1].

[1]) Die Definition der Kugelfunktionen gemäß (4. 145) kann sofort der Formel (114) an die Seite gestellt werden. Die dort eingeführten ξ und η transformieren sich genau so wie unsere ξ und η, und aus (4. 145) folgt, daß die Q, also auch die P_l^m, sich wie

$$(-1)^m \binom{2l}{l+m} \xi^{l+m} \eta^{l-m}$$

transformieren.

§ 77. Multiplettsituationen (Fortsetzung).

Die Summen-Zerlegung (102) forderte die Bestimmung derjenigen Spinfunktionen, die zu den verschiedenen Eigenwerten des Operators S^2 [vgl. (105)] gehören. Nach der vorstehenden Analyse besitzen die Eigenwerte sicherlich die Form:

$$S^2 = \bar{s}\,(\bar{s}+1)\,\hbar^2.$$

Die Summanden ${}^M\psi$ in (102) sind den verschiedenen möglichen Werten der Spinquantenzahl $\bar{s}$ zugeordnet: Zu jedem Werte $\bar{s}$ gesellt sich ein System oder mehrere Systeme von je $M = 2\bar{s}+1$ Funktionen, dem Typus (110) entsprechend. M nennen wir die *Multiplizität* solcher Funktionen. In folgender Weise bestimmt man leicht, welche $\bar{s}$-Werte und wie viele linear unabhängige φ_m-Systeme jeweils vorkommen. Die gesuchten Funktionen φ_m sind immer Eigenfunktionen von $S_{z\,\mathrm{op}}$. Nun sind die ursprünglichen 2^N Einheitsspinfunktionen $\prod_i \xi_i^{(s_i)}$ selbst schon Eigenfunktionen von $S_{z\,\mathrm{op}}$, und zwar gilt [vgl. (6. 78)]:

$$S_{z\,\mathrm{op}} \prod_i \xi_i^{(s_i)} = \sum_{i'} S_{z_{i'}\,\mathrm{op}} \prod_i \xi_i^{(s_i)} = \hbar \left(\sum_i s_i\right)\left(\prod_i \xi_i^{(s_i)}\right) = \frac{\hbar}{2}(N_+ - N_-) \prod_i \xi_i^{(s_i)},$$

wo, wie früher, N_+ (bzw. N_-) die Anzahl der positiven (bzw. negativen) s_i ist. Die Summe $N_+ + N_-$ ist nach (101) gleich der Elektronenanzahl. Die Anzahl der Einheitsspinfunktionen mit gleichem Eigenwert $\frac{\hbar}{2}(N_+ - N_-)$ ist gleich der Anzahl der Möglichkeiten $\binom{N}{N_+}$, nach der unter N Zahlen s_i genau N_+ positive Werte $s_i = +{}^1/_2$ vorkommen können. Wir können die Einheitsspinfunktionen also folgendermaßen aufteilen:

N_+	Eigenwert von $S_z = \frac{\hbar}{2}(N_+ - N_-) = m\hbar$	Anzahl der Eigenfunktionen von S_z.
N	$\frac{N}{2}\hbar$	$\binom{N}{N} = 1$
$N-1$	$\left(\frac{N}{2}-1\right)\hbar$	$\binom{N}{N-1} = N$
$N-2$	$\left(\frac{N}{2}-2\right)\hbar$	$\binom{N}{N-2} = \frac{N(N-1)}{1\cdot 2}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$N-n$	$\left(\frac{N}{2}-n\right)\hbar$	$\binom{N}{n} = \frac{N(N-1)\cdots(N-n+1)}{1\cdot 2\cdots n}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
0	$-\frac{N}{2}\hbar$	$\binom{N}{0} = 1.$

(120)

Unter den φ_m-Systemen, die zusammen ein volles System von Eigenfunktionen von S^2_{op} darstellen, gibt es also eines, für das die Spinquantenzahl $\bar{s}$ gleich $N/2$ ist; in diesem soll ja jene Eigenfunktion von S_z vorkommen, für die $m = N/2$

ist, d. h. für die alle $s_i = +1/2$ sind ($\varphi_{N/2} = \prod_i \xi_i^{(+\frac{1}{2})} = \prod_i \xi_i$), und ebenso jene Eigenfunktion $\varphi_{-N/2} = \prod_i \xi_i^{(-\frac{1}{2})} = \prod_i \eta_i$, für die alle $s_i = -1/2$ sind. Im betreffenden φ_m-System sollen die Eigenwerte von S_z, die zwischen $\frac{1}{2}N\hbar$ und $-\frac{1}{2}N\hbar$ liegen, jeder einmal repräsentiert sein; die zugeordneten φ_m sind jeweils eine gewisse Linearkombination aus den zugehörigen S_z-Eigenfunktionen mit dem Eigenwert $m\hbar$. Der Eigenwert von S^2_{op} mit $\bar{s} = N/2$ ist also genau $2\left(\frac{N}{2}\right) + 1 = (N+1)$-fach entartet und entspricht — modellmäßig gesprochen — einer Parallelstellung aller Spins (vgl. S. 361).

Dann muß es Systeme von Eigenfunktionen von S^2 mit der Spinquantenzahl $\bar{s} = \frac{1}{2}N - 1$ geben, und zwar wird ihre Anzahl $N-1$ sein. Nachdem man die $N+1$ Eigenfunktionen, die zu $\bar{s} = N/2$ gehören, abgesondert hat und jetzt noch die Gesamtheit aller Spinfunktionen betrachtet, die orthogonal zu ihnen sind, bleiben nämlich im Schema (120) noch $N-1$ linear unabhängige Eigenfunktionen von S^2 übrig, die dem größten vorkommenden Eigenwert $\left(\frac{N}{2} - 1\right)\hbar$ entsprechen. So viele φ_m-Systeme muß es also gerade geben, für die $\bar{s} = \frac{N}{2} - 1$ ist. So fortfahrend kommt man zu folgender Klassifizierung der Eigenfunktionen von S^2_{op} (dabei haben wir auch die Multiplizität $M = 2\bar{s} + 1$ jedes φ_m-Systems angegeben):

Spinquantenzahl $\bar{s}$	Multiplizität M	Anzahl der φ_m-Systeme A_s	Entartungsgrad $M \cdot A_s$
$\frac{N}{2}$	$N+1$	1	$N+1$
$\frac{N}{2} - 1$	$N-1$	$\binom{N}{N-1} - \binom{N}{N} = N-1$	$(N-1)^2$
$\frac{N}{2} - 2$	$N-3$	$\binom{N}{N-2} - \binom{N}{N-1} = \frac{1}{2}N^2 - \frac{3}{2}N$	$\frac{1}{2}N(N-3)^2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$ (121)
$\frac{N}{2} - n$	$N-2n+1$	$\binom{N}{N-n} - \binom{N}{N-n+1}$	$\frac{N!(N-2n+1)^2}{(N-n+1)!\,n!}$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
0 oder $1/2$	1 oder 2		

Das Wesen der Aufspaltung in „Multiplettsituationen" und die Bedeutung der Zahl M ist nun vollkommen geklärt. M ist die *Multiplizität* der in ${}^M\psi$ vorkommenden Spinfunktionen und kann — wie in (102) angegeben — die Werte $N+1, N-1, \ldots, \begin{cases} 2 \\ 1 \end{cases}$ annehmen. Die Funktion ${}^M\psi$ entspricht einer Situation, bei der von den N Elektronenspins eine Anzahl $N_+ = \frac{N+M-1}{2}$ parallel, die übrigen $N_- = \frac{N-M+1}{2}$ antiparallel zum resultierenden Spinvektor

stehen, also genau das Resultat der modellmäßigen Überlegung auf S. 361. Im Falle zweier Elektronen konnten nur $M = 3$ und $M = 1$ vorkommen, einer Analyse in Triplett- und Singulettsituationen entsprechend. Der Zusammenhang mit dem resultierenden Spinvektor wurde auf S. 345 explizite nachgerechnet. Für $N = 3$ treten Quartett- ($M = 4$) und Dublett- ($M = 2$) Situationen auf; für $N = 4$ Quintett- ($M = 5$), Triplett- ($M = 3$) und Singulett- ($M = 1$) Situationen. Im allgemeinen spricht man von M-tuplettsituationen. Bei gerader Elektronenzahl treten nur ungerade M-Werte auf und umgekehrt.

Es steht noch die explizite Angabe der Spineigenfunktionen ${}^{M}\zeta$ aus, die den verschiedenen Multiplizitäten entsprechen. Diese geschieht am einfachsten an Hand von drehungsinvarianten Ausdrücken des Typus (114). Betrachten wir zuerst den Ausdruck

$$ {}^{N+1}Z = (u\xi_1 + v\eta_1)(u\xi_2 + v\eta_2)\cdots(u\xi_N + v\eta_N) = \prod_i (u\xi_i + v\eta_i), \tag{122}$$

wo u, v wieder die Komponenten eines festen Spinors sind. Explizite:

$$ {}^{N+1}Z = u^N \xi_1\xi_2\cdots\xi_N + u^{N-1} v\,(\eta_1\xi_2\xi_3\cdots\xi_N + \xi_1\eta_2\xi_3\cdots\xi_N + \cdots + \xi_1\xi_2\cdots\eta_N) + \cdots + v^N\eta_1\eta_2\cdots\eta_N. $$

Gl. (122) ist drehungsinvariant, weil jeder Faktor es ist: als Polynom in u, v ist Z homogen vom Grade N. Die Koeffizienten der Monome

$$ u^{\bar{s}+m} v^{\bar{s}-m} \qquad \left(\bar{s} = \frac{N}{2};\ m = \frac{N}{2},\ \frac{N}{2}-1, \ldots\right) $$

bilden also $\left[\text{bis auf Zahlenfaktoren } \binom{2\bar{s}}{\bar{s}-m}\right]$ gerade jenes φ_m-System, das zur Spinquantenzahl $\bar{s} = N/2$ gehört. Die φ_m sind einfach die symmetrischen Linearkombinationen der Einheitsspinfunktionen. Formel (122) ist eine simultane Darstellung aller Spinfunktionen, die der höchsten Multiplizität entsprechen.

Für $\bar{s} = \frac{N}{2} - 1$ betrachten wir sodann:

$$ {}^{N-1}Z = \left(\xi_1 \frac{\partial}{\partial v} - \eta_1 \frac{\partial}{\partial u}\right)(u\xi_2 + v\eta_2)\cdots(u\xi_N + v\eta_N). \tag{123}$$

Der erste Faktor mit den Differentialoperatoren ist, genau so wie die folgenden Faktoren, drehungsinvariant, denn aus (117) folgt:

$$ \frac{\partial}{\partial u'} = \alpha^* \frac{\partial}{\partial u} + \beta^* \frac{\partial}{\partial v}, \qquad \frac{\partial}{\partial v'} = -\beta \frac{\partial}{\partial u} + \alpha \frac{\partial}{\partial v}, $$

d. h. $\frac{\partial}{\partial u}, \frac{\partial}{\partial v}$ transformieren sich genau so wie ξ, η [vgl. (119)], und $\left(\xi_1 \frac{\partial}{\partial v} - \eta_1 \frac{\partial}{\partial u}\right)$ ist invariant in gleicher Weise wie $(\xi_1\eta - \eta_1\xi)$. Der Ausdruck (123) ist ein homogenes Polynom in den u, v vom Grade $N-2$. Die Koeffizienten der Monome $u^{N-2}, u^{N-3}v, \ldots$ ergeben ein φ_m-System von Spinfunktionen, das zur Spinquanten-

zahl $\bar{s} = \frac{N}{2} - 1$ gehört. Schreibt man das Polynom (123) aus, so entstehen wegen der Differentiationen $(N-1)$ Summanden:

$$\begin{aligned} {}^{N-1}Z = {} & (\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2)(u\xi_3 + v\eta_3)\cdots(u\xi_N + v\eta_N) + \\ & + (\xi_1\eta_3 - \eta_1\xi_3)(u\xi_2 + v\eta_2)\cdots(u\xi_N + v\eta_N) + \cdots. \end{aligned} \tag{124}$$

Speziell für zwei Elektronen gibt (123) einfach:

$${}^{1}Z = \left(\xi_1 \frac{\partial}{\partial v} - \eta_i \frac{\partial}{\partial u}\right)(u\xi_2 + v\eta_2) = (\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2),$$

dem Ausdruck für ${}^{1}\zeta_0$ in (59) für die Singulettspinfunktion entsprechend.

Neben (123) gibt es nun aber noch $(N-1)$ ähnliche Ausdrücke. Führen wir die Abkürzungen

$$D_i = \left(\xi_i \frac{\partial}{\partial v} - \eta_i \frac{\partial}{\partial u}\right), \quad A_i = (\xi_i u + \eta_i v) \tag{125}$$

ein, so bekommt man allgemein ein φ_m-System, das zu $\bar{s} = \frac{N}{2} - 1$ gehört, mittels:

$${}^{N-1}Z_j = D_j \prod_{\substack{i \\ i \neq j}} A_i. \tag{126}$$

In (123) war speziell die Wahl $j = 1$ getroffen.

So haben wir N Systeme von jeweils $N-1$ Funktionen φ_m vor uns. Die verschiedenen φ, die zum selben m-Wert gehören, sind aber nicht orthogonal zueinander. Sie sind sogar nicht linear unabhängig, denn es existiert genau eine lineare Beziehung zwischen den ${}^{N-1}Z_j$:

$$\sum_j {}^{N-1}Z_j = 0. \tag{127}$$

Daß diese Gleichung zu Recht besteht, folgt z. B., wenn man jeden Summanden in der Form (124) schreibt. Da findet man, daß der Term, der $(\xi_i\eta_j - \eta_i\xi_j)$ aus Z_i enthält, sich genau gegen den Term mit $(\xi_j\eta_i - \eta_j\xi_i)$ aus Z_j weghebt. Andere Linearkombinationen der Z_j als eben die symmetrische (127) können nicht verschwinden; wenn es eine solche gäbe, würde man durch Permutation noch mindestens $N-1$ andere finden, und alle Z müßten verschwinden.

Auf Grund dieser Relation gibt es unter den N Funktionen (126) nur $N-1$ linear unabhängige, genau so wie es nach dem Schema (121) sein sollte. Im Prinzip kann man auf vielerlei Weise ein System von $(N-1)$ Linearkombinationen der ${}^{N-1}Z_j$ finden, welche unter sich orthogonal sind. Die Symmetrie in den Elektronennummern geht bei einer solchen Orthogonalisierung stets verloren.

Allgemein können die φ_m-Systeme, d. h. die Spinfunktionen ${}^{M}\zeta$ in (103), die zu $\bar{s} = \frac{N}{2} - n$, $M = N + 1 - 2n$ gehören, dargestellt werden mittels:

$${}^{N+1-2n}\zeta \to {}^{N+1-2n}Z_{j_1 j_2 \ldots j_n} = D_{j_1} D_{j_2} \cdots D_{j_n} \prod_{\substack{i \\ (i \neq j_1 \\ \cdots \\ i \neq j_n)}} A_i, \quad 2n \leqq N, \tag{128}$$

wo die j eine beliebige Wahl aus den N Elektronennummern i sind. Es gibt offenbar $\binom{N}{n}$ Möglichkeiten für eine solche Wahl, also $\binom{N}{n}$ Funktionen des Typus (128). Die Reihenfolge der j-Nummern ist ja belanglos. Die Z sind nicht orthogonal zueinander und auch nicht linear unabhängig, denn es existieren genau $\binom{N}{n-1}$ wesentlich verschiedene lineare Relationen zwischen ihnen. Eine solche Relation ist offenbar

$$\sum_{\substack{j \\ (j \geq n)}} {}^{N+1-2n}Z_{1,2\ldots n-1,j} = D_1 D_2 \cdots D_{n-1} \sum_{\substack{j \\ (j \geq n)}} \Big\{ D_j \prod_{\substack{i=n \\ (i \neq j)}}^{N} A_i \Big\} = 0. \qquad (129)$$

Alle anderen erhält man hieraus durch beliebige Permutation der Elektronennummern.

Der Ausdruck (129) verschwindet, weil die Summe $\sum_j$ für sich schon verschwindet, und zwar aus demselben Grunde wie in (127). Beständen noch andere Relationen als die, welche aus (129) hervorgehen, so würden alle Z verschwinden.

Auf eine Eigenschaft der Darstellung (128) der Funktionen ${}^M\zeta$ sei noch aufmerksam gemacht. Eine Forderung, die diese Funktionen erfüllen mußten, war, daß sie, sowohl bei Raumdrehung wie bei Permutation, untereinander transformieren. Das erste ist durch die rauminvariante Eigenschaft der Z verbürgt; die $(N + 1 - 2n)$ Funktionen, die ein bestimmtes Z enthält, transformieren bei Drehung ineinander nach demselben Gesetz, das für die Transformation der Monome $\xi^{s+m}\eta^{s-m} \to \xi'^{s+m}\eta'^{s-m}$ gilt. Bei einer willkürlichen Permutation geht aber ein gegebenes $Z_{j_1 \ldots j_n}$ als Ganzes in ein anderes $Z_{j_1' \ldots j_n'}$ über; man braucht nur zu wissen, in welche neue Nummern $j_1' \ldots j_n'$ die alten Nummern $j_1 \ldots j_n$ bei der betrachteten Permutation übergehen. Die in den Z enthaltenen Spinfunktionen mit gegebenem m gehen ineinander über genau so wie die Z selbst.

Eine an und für sich einfachere Darstellung für die Funktionen ${}^M\zeta$ wäre folgende:

$$s = \frac{N}{2} \qquad {}^{N+1}X = (u\xi_1 + v\eta_1)(u\xi_2 + v\eta_2)\ldots(u\xi_N + v\eta_N)\ (= {}^{N+1}Z)$$

$$s = \frac{N}{2} - 1 \qquad {}^{N-1}X = (\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2)(u\xi_3 + v\eta_3)\ldots(u\xi_N + v\eta_N) \text{ und alle } P\,{}^{N-1}X$$

$$s = \frac{N}{2} - 2 \qquad {}^{N-3}X = (\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2)(\xi_3\eta_4 - \eta_3\xi_4)(u\xi_5 + v\eta_5)\ldots(u\xi_N + v\eta_N)$$

und alle $P\,{}^{N-3}X$ usw.

Einen Faktor wie $(\xi_1\eta_2 - \eta_1\xi_2)$ in ${}^{N-1}X$ interpretiert man als Antiparallelgerichtetsein des ersten und zweiten Elektrons; die übrigen Spins stellen sich parallel zueinander. Ein Nachteil dieser Beschreibung ist, daß die Anzahl der ${}^MX$ auf Grund der vielen Permutationsmöglichkeiten $P\,{}^MX$ sehr groß ist, und daß man das Bestehen der richtigen Anzahl von verschwindenden unabhängigen Linearkombinationen nicht so leicht übersieht.

Wir können jetzt daran gehen, die speziellen Eigenschaften der in den Summanden ${}^M\psi$ auftretenden *Funktionen der Ortskoordinaten* ${}^Mg(1, 2\ldots, N)$ näher zu untersuchen. Diese Eigenschaften folgen aus dem PAULI-Prinzip [vgl. (104)]. Wählen wir z. B. die größte Multiplizität $M = N + 1$, so sind alle vorkommen-

den Spinfunktionen — in ${}^{N+1}Z$ treten sie zusammengefaßt auf — symmetrisch in allen Elektronen. Folglich müssen die auftretenden Koordinatenfunktionen in ${}^{N+1}\psi$ rein antisymmetrisch in den Elektronenorten sein. Der allgemeinste Ausdruck für ${}^{N+1}\psi$ ist also

$$ {}^{N+1}\psi = g^{(a)}_{N/2}\,({}^{N+1}Z)^{(N/2)} + g^{(a)}_{N/2-1}\,({}^{N+1}Z)^{(N/2-1)} + \cdots, \tag{130} $$

wo $({}^{N+1}Z)^{(m)}$ der Faktor von $u^{s+m}\,v^{s-m}$ in ${}^{N+1}Z$ ist, und wo die $g^{(a)}$ alle antisymmetrisch sind. Im Falle $N = 2$ erscheinen die Triplettglieder aus (58).

Für $M = N + 1 - 2n$ $(n = 1, 2, \ldots)$ ist die Sachlage verwickelter. Wir schreiben:

$$ {}^{M}\psi = \sum_{j_1 \ldots j_n} g_{j_1 \ldots j_n}\, {}^{M}Z_{j_1 \ldots j_n}. \tag{131} $$

Dabei hätten wir auch noch an die M verschiedenen möglichen Werte der magnetischen Quantenzahl m denken und über diese summieren müssen, wie wir dies in (130) getan haben. Da aber bei einer Permutation Spinfunktionen ihren m-Wert nicht ändern, können wir (131) als repräsentierenden Ansatz für jeden m-Wert auffassen, der in dem $Z_{j_1 \ldots}$ auftritt.

Wegen der linearen Abhängigkeit der $Z_{j_1 \ldots}$ [vgl. (129)] ist die Entwicklung (131) nun nicht eindeutig. Das stellt sich aber gerade als ein Vorteil heraus, wenn es sich darum handelt, die g in einfacher Weise zu kennzeichnen. Ist ${}^{M}\psi$ in (131) antisymmetrisch, so kann man schreiben

$$ {}^{M}\psi = \frac{1}{N!} \sum_{P} \delta_P\, P\, {}^{M}\psi = \frac{1}{N!} \sum_{j_1' \ldots j_{n'}} \sum_{P} \delta_P\, P\, g_{(j_1' \ldots j_{n'})}\, {}^{M}Z_{j_1' \ldots j_{n'}}, $$

wo wiederum eine Summation über alle Permutationen der Elektronennummern ausgeführt wird, und wo die Indizes bei den g-Funktionen in Klammern gesetzt sind, weil die Wirkung von P auf ein g sich auf die Permutation der Elektronenorte bezieht, die Indizes aber ungeändert bleiben. Da aus ${}^{M}Z_{j_1' \ldots j_{n'}}$ durch Permutation immer ein ${}^{M}Z_{j_1'' \ldots j_{n''}}$ hervorgeht, ist das Resultat der Doppelsumme wieder eine einfache Summe über alle ${}^{M}Z_{j_1 \ldots j_n}$; wir schreiben sie so:

$$ {}^{M}\psi = \sum_{j_1 \ldots j_n} {}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)}\, {}^{M}Z_{j_1 \ldots j_n} \tag{132} $$

$$ {}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)} = \frac{1}{N!} \sum_{j_1' \ldots j_{n'}} \Big(\sum_{jj'} \delta_{P_{jj'}} P_{jj'} g_{(j')} \Big). \tag{133} $$

Die letzte Formel wurde gewonnen, indem wir die Permutationen in Gruppen geteilt haben, die sich je auf n bestimmte Elektronennummern $j_1' \ldots j_n'$ beziehen und jeweils alle Permutationen $P_{jj'}$ enthalten, wobei $j_1' \ldots j_n'$ in $j_1 \ldots j_n$ oder irgendeine Permutation von $j_1 \ldots j_n$ übergeht. Hat man *eine* Permutation des Typus $P_{jj'}$, so bekommt man alle anderen durch Permutation der Nummern $j_1 \ldots j_n$ untereinander, sowie durch Permutation aller Nummern, die nicht gleich $j_1 \ldots j_n$ sind; insgesamt gibt es also jeweils $n!\,(N-n)!$ Permutationen $P_{jj'}$. Alle Permutationen, die nur $j_1 \ldots j_n$ untereinander permutieren, mögen P_j heißen; alle, die

nur die anderen j permutieren, $P_{\bar{j}}$. Sei nun $P^0_{jj'}$ eine bestimmte Permutation des $P_{jj'}$-Typus, so kann man also auch schreiben:

$$ {}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)} = \frac{1}{N!} \sum_{j_1' \ldots j_n'} \Big(\sum_{P_j} \sum_{P_{\bar{j}}} \delta_{P_j} \delta_{P_{\bar{j}}} P_j P_{\bar{j}} \{ \delta_{P^0_{jj'}} P^0_{jj'} g_{(j')} \} \Big). $$

Aus dieser Schreibweise erhellt sofort, daß *die Funktion* ${}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)}$ *antisymmetrisch in den Elektronenorten* $j_1 \ldots j_n$ *ist, und ebenfalls antisymmetrisch in allen andern Elektronenorten.* Sodann folgt aus (133), daß *man aus einer* ${}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)}$-*Funktion eine andere* ${}^{M}g_{(\bar{j}_1 \ldots \bar{j}_n)}$ *einfach durch Permutation erhält.* Ist $P_{\bar{j}j}$ nämlich irgendeine Permutation, welche $j_1 \ldots j_n$ in $\bar{j}_1 \ldots \bar{j}_n$ überführt, so bedeutet $P_{\bar{j}j}$, auf das zweite Glied von (133) angewandt, offenbar, daß jetzt nicht mehr über alle Permutationen von $g_{(j')}$ zu summieren ist, welche j' in j, sondern über alle die, welche j' in $\bar{j}$ überführen. In Formeln:

$$ P_{\bar{j}j} \, {}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)} = \delta_{P_{\bar{j}j}} \, {}^{M}g_{(\bar{j} \ldots \bar{j}_n)} \, . $$

Setzt man diese Formel in (132) ein, so hat man schließlich für ${}^{M}\psi$ den Ausdruck

$$ {}^{M}\psi = \frac{1}{n!(N-n)!} \sum_{P} \delta_P \, P \, {}^{M}g_{(1,2 \ldots n)} \cdot P \, {}^{M}Z_{1,2 \ldots n} \quad (2n \leqq N) \tag{134} $$

$$ ({}^{M}g_{(1,2 \ldots n)} \text{ antisymm. in } 1 \ldots n \text{ und antisymm. in } n+1, \ldots N), $$

aus dem die Antisymmetrie von ${}^{M}\psi$ sofort erhellt. Alle diejenigen $n!\,(N-n)!$ Permutationen in dieser Summe, die die Zahlen $1, 2 \ldots n$ in dieselben Zahlen $j_1 \ldots j_n$ überführen, geben jeweils $n!\,(N-n)!$ genau gleiche Terme, die einem einzigen Term in (132) entsprechen.

Wie gesagt, ist, wegen der Beziehungen (129) zwischen den Z, die Schreibweise (132) oder (134) nicht eindeutig. Nur $\binom{N}{n} - \binom{N}{n-1}$ unter den Z sind linear unabhängig; für die eindeutige Charakterisierung von ${}^{M}\psi$ genügen also ebenso viele Linearkombinationen der ${}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)}$. Nun kann die allgemeinste Linearkombination, die bei einer solchen Charakterisierung auftreten kann, offenbar immer auf die Form

$$ G(1, 2, \ldots, N) = \sum {}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)}(1, 2 \ldots N) \, a_{j_1 \ldots j_n} \tag{135} $$

gebracht werden, wo die Zahlen a — sie sind durch n verschiedene Nummern in willkürlicher Reihenfolge gekennzeichnet — ganz willkürlich sind, bis auf die Forderung, daß folgende $\binom{N}{n-1}$ lineare Relationen zwischen ihnen bestehen [vgl. (129)]:

$$ \sum_{j_n} a_{j_1 j_2 \ldots j_{n-1}, j_n} = 0, \tag{136} $$

wo $j_1 \ldots j_{n-1}$ eine der $\binom{N}{n-1}$ möglichen Kombinationen von $n-1$ Nummern ist und die Summation über alle möglichen Werte der Nummern j_n zu erstrecken

ist. *Wir behaupten, daß es infolge (136) unmöglich ist, ein G zu finden, das in mehr als $N-n$ Elektronennummern antisymmetrisch ist.*

Beweis. Wäre zum Beispiel G in (135) antisymmetrisch in den Nummern $n, n+1, \ldots, N$ (insgesamt also in $N-n+1$ Nummern), und bezeichnet man mit P' eine Permutation, die nur *diese* Nummern untereinander vertauscht, so wäre

$$G = \frac{1}{(N-n+1)!} \sum_{P'} \delta_{P'} P' G = \frac{1}{(N-n+1)!} \sum_{j_1 \ldots j_n} \Big(\sum_{P'} \delta_{P'} P' {}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)} \Big) a_{j_1 \ldots j_n} . \quad (137)$$

Da nun ${}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)}$ antisymmetrisch ist in den Nummern j, und ebenfalls in allen andern, hängt der Ausdruck innerhalb der Klammern nur davon ab, welche der Nummern 1 bis $n-1$ sich unter den $j_1 \ldots j_n$ befinden. Nennen wir diese $k_1 \ldots k_\nu$ ($\nu \leq n-1$), so kann man also schreiben:

$$G = \sum_{k_1 \ldots k_\nu} G_{k_1 \ldots k_\nu} \Big(\sum_{k_{\nu+1} \ldots k_N} a_{k_1 \ldots k_\nu, \, k_{\nu+1} \ldots k_N} \Big), \qquad \nu \leq n-1,$$

wobei die zweite Summe bei festen $k_1 \ldots k_\nu$ über alle $a_{j_1 \ldots j_n}$ zu erstrecken ist, für die genau $n-\nu$ der Nummern j größer als $n-1$ sind. Aus (136) folgt aber, daß alle solche Summen Null sind. Für $\nu = n-1$ wird dieses unmittelbar durch (136) zum Ausdruck gebracht, für $\nu < n-1$ folgt es durch geeignete Linearkombination aller Gleichungen (136), für die $k_1 \ldots k_\nu$ sich unter den Nummern $j_1 \ldots j_{n-1}$ befinden.

Die erwähnte Eigenschaft der G gibt uns die Möglichkeit, bei vorgegebenem ${}^{M}\psi$ *die Funktionen* ${}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)}$ *in (132) eindeutig zu wählen*, nämlich so, daß sie *überhaupt* keine Linearkombinationen besitzen, die in mehr als $(N-n)$ Elektronen antisymmetrisch sind. Das heißt: jede der in (137) in Klammern stehenden Summen soll identisch verschwinden:

$$\sum_{P'} \delta_{P'} P' {}^{M}g_{(j_1 \ldots j_n)} = 0. \quad (138)$$

Diese Identität soll gelten für jede beliebige Wahl von $N-n+1$ Nummern; die Summation bezieht sich auf alle Permutationen dieser Nummern.

Wenn die ursprünglichen g in (132) dieser Forderung nicht genügen, kann man sie immer ersetzen durch Linearkombinationen $g'_{(j_1 \ldots j_n)}$, die einerseits den Wert von (132) ungeändert lassen, andrerseits noch immer antisymmetrisch in den j und den andern Nummern sind und dabei den Relationen (138) genügen.

Herrn F. J. Belinfante verdanke ich folgende einfache Vorschrift für diese „Reduktion" der g-Funktionen. Verstehen wir unter ${}^{N+1-2n}Z_{j_1' \ldots j_{n'}}(j_1 \ldots j_n)$ [abgekürzt ${}^{M}Z_{j'}(j)$] den Wert der Spinfunktion (128), wenn die Spinvariablen $s_{j_1}, \ldots s_{j_n}$ alle gleich $+\frac{1}{2}$, die anderen alle gleich $-\frac{1}{2}$ sind, so folgt aus der Bedeutung (125) der Faktoren D und A sofort:

$${}^{M}Z_{j'}(j) = \Big(\frac{\partial}{\partial v}\Big)^{n-\lambda} \Big(-\frac{\partial}{\partial u}\Big)^{\lambda} u^{\lambda} v^{N-n-\lambda} = (-1)^{\lambda} \binom{N-n}{\lambda}^{-1} v^{N-2n} \frac{(N-n)!}{(N-2n)!},$$

wo λ die Anzahl der Nummern $j_1, \ldots j_n$ ist, die nicht unter den Nummern $j_1', \ldots j_n'$ vorkommen. Unter Einführung der Abkürzung ${}^{M}g_{(j_1', \ldots j_{n'})} = {}^{M}g_{(j')}$ definieren wir die neuen Funktionen ${}^{M}g'$:

$$\begin{aligned} {}^{M}g'_{(j_1 \ldots j_n)} &= v^{-N+2n} \frac{(N-2n+1)!}{(N-n+1)!} \sum_{(j')} {}^{M}g_{(j')} \, {}^{M}Z_{j'}(j) \\ &= \frac{N-2n+1}{N-n+1} \sum_{\lambda=0}^{n} \Big\{ (-1)^{\lambda} \binom{N-n}{\lambda}^{-1} (\Sigma' {}^{M}g_{(j')}) \Big\}, \end{aligned} \quad (139)$$

wobei im zweiten Gliede über alle möglichen $j_1' \dots j_n'$-Kombinationen summiert wird, während Σ' im dritten Gliede Summation über diejenigen $j_1' \dots j_n'$-Kombinationen bedeutet, für die λ jeweils denselben Wert hat.

Das zweite Glied ist, bis auf einen Faktor, gleich der Funktion ${}^{M}\psi$ für obige spezielle Wahl der Spinkoordinaten und ist daher antisymmetrisch in den Ortskoordinaten der Teilchen $j_1 \dots j_n$ sowie in denen aller übrigen Teilchen. Sodann genügen die ${}^{M}g'$ aber auch den Bedingungen (138), und zwar weil sie einen Spezialfall von Funktionen des Typus G [vgl. (135), (136)] bilden.

Weiter folgt aus dem dritten Gliede in (139):

$$\sum_{j_1 \dots j_n} {}^{M}g'_{(j_1 \dots j_n)} Z_{j_1 \dots j_n} = \frac{N-2n+1}{N-n+1} \sum_{\lambda=0}^{n} (-1)^{\lambda} \binom{N-n}{\lambda}^{-1} \{ \sum_{j'} {}^{M}g^{(j')} [\Sigma'' Z_j] \},$$

wo Σ'' über alle j-Kombinationen zu erstrecken ist, für die λ Nummern nicht unter den $j_1' \dots j_n'$ enthalten sind. Wegen (129) findet man aber für jede Summe $\Sigma'' Z_j$ den Wert $(-1)^{\lambda} \binom{n}{\lambda} Z_{j'}$. Es folgt hieraus:

$${}^{M}\psi = \sum_{j} {}^{M}g_{(j)} Z_j = \sum_{j} {}^{M}g'_{(j)} Z_j.$$

Der einfache Beweis, daß es keine anderen Funktionen ${}^{M}g'$ mit denselben Eigenschaften gibt, sei dem Leser überlassen.

Fortan wollen wir unter den g in Formel (132) immer solche „reduzierten" Funktionen verstehen, die (138) genügen. Zwei reduzierte g-Funktionen, die verschiedenen Multiplizitäten zugeordnet sind, sind immer orthogonal zueinander. Als Beispiel beweisen wir, daß ein ${}^{M}g_{(j_1 \dots j_n)}$ immer senkrecht zu einem ${}^{M'}g_{(j_1 \dots j_{n-1})}$ steht. Wir führen dabei die Permutationen P' ein, die sich auf die $(N-n+1)$ Zahlen j_n bis j_N beziehen:

$$\int {}^{M}g^{*}_{(j_1 \dots j_{n-1})} {}^{M'}g_{(j_1' \dots j_n')} d\tau = \frac{1}{(N-n+1)!} \int \sum_{P'} \delta_{P'} P' \, {}^{M}g^{*}_{(j_1 \dots j_{n-1})} \cdot \delta_{P'} P' \, {}^{M'}g_{(j_1' \dots j_n')} d\tau$$

$$= \frac{1}{(N-n+1)!} \int {}^{M}g^{*}_{(j_1 \dots j_{n-1})} \cdot \sum_{P'} P' \, \delta_{P'} \, {}^{M'}g_{(j_1' \dots j_n')} \, d\tau = 0.$$

Eine Funktion von N Argumenten, die in $N-n$ Argumenten antisymmetrisch ist und in den andern n ebenfalls $(N-n \geqq n)$, die aber durch Permutation und lineare Kombination niemals in eine Funktion verwandelt werden kann, die in mehr als $N-n$ Teilchen antisymmetrisch ist, heißt, in gruppentheoretischer Terminologie: Funktion vom Antisymmetriecharakter $[N-n]+[n]$. Diesen Namen bezieht man nicht nur auf die Funktion selbst, sondern auch auf jede ihrer Permutationen und deren Linearkombinationen. Zusammen bilden sie ein reduziertes Funktionensystem des erwähnten Symmetriecharakters: es enthält genau $\binom{N}{n} - \binom{N}{n-1}$ linear unabhängige Funktionen.

In ähnlicher Weise definiert man ein Funktionensystem des symmetrischen Symmetriecharakters $\{N-n\}+\{n\}$; die ${}^{M}Z_{j_1 \dots j_n}$ bildeten eben ein Beispiel eines solchen Systems. Der Multiplettanteil ${}^{M}\psi$ einer willkürlichen antisymme-

trischen Funktion ist also durch den Symmetrie- (bzw. Antisymmetrie-) Charakter der in ihr enthaltenen Spin- (bzw. Orts-) Funktionen gekennzeichnet.

Aus einem antisymmetrischen (bzw. symmetrischen) Funktionensystem des Charakters $(N-n)+(n)$ kann man diejenigen Funktionen aussuchen, die möglichst symmetrisch (bzw. antisymmetrisch) in möglichst vielen Koordinaten sind. Man beweist leicht: Man kann höchstens eine Funktion finden, die in n Gruppen von je zwei Argumenten symmetrisch (bzw. antisymmetrisch) ist, in den übrigen $N-2n$ Argumenten ist sie dann sicher antisymmetrisch (bzw. symmetrisch) (vgl. die X auf S. 372). Man spricht dann vom Charakter

$$\overbrace{(2)+(2)+(2)+\cdots+(2)}^{n}+\overbrace{(1)+(1)+\cdots+(1)}^{N-2n}.$$

Die Sachlage ist bei unsern Koordinatenfunktionen weitgehend der bei den Spinfunktionen ähnlich. Hier wurde eine Klassifizierung mittels Eigenfunktionen von S^2 erhalten: Die ${}^{M}g$, die zu verschiedenen M gehören, entsprechen einer Analyse aller möglichen Funktionen nach Eigenfunktionen einer gewissen Anzahl vertauschbarer Operatoren; diese bilden das volle System derjenigen Operatoren χ, die linear aus den P-Operatoren aufgebaut sind und die einzeln mit jedem P vertauschbar sind[1]). Wird die Frage der Klassifizierung von diesem gruppentheoretischen Standpunkt aus betrachtet, so ist die soeben bewiesene Orthogonalität ohne weiteres eine Konsequenz.

Das einfachste Beispiel eines Funktionensystems vom Antisymmetriecharakter $[N-n]+[n]$ gewinnt man folgendermaßen. Es sei $\underset{j_1\ldots j_m}{\Pi}$ das alternierende Produkt von m Variablen $x_{j_1}, x_{j_2}, \ldots, x_{j_m}$:

$$\begin{aligned}\underset{j_1\ldots j_m}{\Pi} &= (x_{j_2}-x_{j_1})(x_{j_3}-x_{j_1})\cdots(x_{j_m}-x_{j_1})\cdot(x_{j_3}-x_{j_2})\cdots(x_{j_m}-x_{j_2})\cdot(x_{j_4}-x_{j_3})\cdots \\ &\quad \cdot(x_{j_m}-x_{j_{m-1}}) \\ &= \begin{vmatrix} 1 & x_{j_1} & x_{j_1}^2 & \ldots & x_{j_1}^{m-1} \\ 1 & x_{j_2} & x_{j_2}^2 & \ldots & x_{j_2}^{m-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & x_{j_m} & x_{j_m}^2 & \ldots & x_{j_m}^{m-1} \end{vmatrix}, \end{aligned} \tag{140}$$

dessen Antisymmetrie aus beiden Darstellungsarten sofort erhellt. Dann wird das gesuchte Funktionensystem „erzeugt" durch die Funktion

$$\begin{aligned} g(\underbrace{1,2\ldots n}_{\text{antis}};\ \underbrace{n+1\ldots N}_{\text{antis}}) &= \underset{1\ldots n}{\Pi}\cdot\underset{n+1\ldots N}{\Pi} = (x_2-x_1)\cdots(x_n-x_1)\cdots(x_n-x_{n-1}) \\ &\quad \cdot(x_{n+2}-x_{n+1})\cdots(x_N-x_{n+1})\cdots(x_N-x_{N-1}). \end{aligned} \tag{141}$$

Die Unmöglichkeit, aus diesen g eine in $N-n+1$ Variablen antisymmetrische Funktion zu erzeugen, beweist man am einfachsten mittels der Determinantendarstellung[2]).

---

[1]) Vgl. P. A. M. Dirac, Die Prinzipien der Quantenmechanik, Kap. 11. Leipzig 1930.

[2]) Eine in n bis N antisymmetrische Funktion würde man aus

$$G = \sum_{P'} \delta_{P'} P' g(1\ldots n;\ n+1\ldots N)$$

erhalten; P' = Permutation der Nummern n bis N. Bis auf einen Faktor ist das

§ 78. Stationäre Zustände im N-Elektronensystem bei verschwindenden Spinkräften.

Darf man die energetische Wirkung der Spins in einem N-Elektronenproblem vernachlässigen, so wirkt der Energieoperator H^0_{op} nur auf die Ortskoordinaten der Elektronen, läßt aber alle Spinfunktionen unverändert. Führen wir in die SCHRÖDINGER-Gleichung:

$$H^0_{\text{op}}\,\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}$$

die Aufteilung (102) von ψ in Multiplettsituationen ein:

$$\psi = \sum_M {}^M\psi \qquad M = N+1,\ N-1,\ \ldots,$$

so gibt die Wirkung von H^0_{op} auf ${}^M\psi$ also wieder eine M-tuplett-Funktion, und jeder Summand ${}^M\psi$ für sich genügt der SCHRÖDINGER-Gleichung. Im besonderen wird es möglich sein, die Gesamtheit der stationären Zustände in *Multiplettzustände* aufzuteilen, deren Wellenfunktionen einzeln eine bestimmte Multiplizität aufweisen:

$${}^M\psi = {}^M\varphi\, e^{-\frac{i\,{}^M E}{\hbar}t}; \qquad (H^0_{\text{op}} - {}^M E)\,{}^M\varphi = 0. \tag{142}$$

Dabei muß es als Zufall angesehen werden, wenn zwei Eigenwerte, die verschiedener Multiplizität angehören, gerade zusammenfallen.

Die allgemeinste Form, die ${}^M\varphi$ besitzen kann, ist nach dem vorigen Paragraphen gegeben durch

$$\begin{gathered} {}^M\varphi = \sum_m \Big(\sum_{j_1 \ldots j_n} {}^M g^{(m)}_{(j_1 \ldots j_n)}\, {}^M Z^{(m)}_{j_1 \ldots j_n}\Big), \\ M = N-2n+1; \qquad m = \frac{N}{2}-n,\ \frac{N}{2}-n-1,\ \ldots,\ -\frac{N}{2}+n \end{gathered} \tag{143}$$

wobei wir, im Gegensatz zu (132), noch explizite auf die magnetische Quantenzahl Rücksicht genommen haben [vgl. (130)]. Soll (143) der zeitunabhängigen

---

aber die untenstehende Determinante. Entwickelt man sie nach Produkten von Unterdeterminanten

$$\left|\begin{array}{cccc|cccc} 1 & x_1 & x_1^2 & \ldots & x_1^{n-1} & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & & 0 & \\ 1 & x_{n-1} & x_{n-1}^2 & \ldots & x_{n-1}^{n-1} & & & \\ \hline 1 & x_n & x_n^2 & \ldots & x_n^{n-1} & 1 & x_n & \ldots\ x_n^{N-n+1} \\ 1 & x_{n+1} & x_{n+1}^2 & \ldots & x_{n+1}^{n-1} & 1 & x_{n+1} & \ldots\ x_{n+1}^{N-n+1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & x_N & x_N^2 & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & x_N^{N-n+1} \end{array}\right| \quad \begin{matrix} \\ \\ B \\ \\ \\ \\ \\ \\ A \end{matrix}$$

links und rechts von A, so kommt man zu obigem Ausdruck für G. Entwickelt man nach Produkten von Unterdeterminanten oberhalb und unterhalb B, so sind die Unterdeterminanten unterhalb B alle Null, weil es in diesen immer zwei gleiche Kolonnen gibt.

SCHRÖDINGER-Gleichung (142) genügen, so folgt, daß jede der vorkommenden Funktionen ${}^{M}g$ der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(H^0_{\mathrm{op}} - E)\, g = 0 \tag{144}$$

genügt, in der überhaupt von Spinkoordinaten nicht mehr die Rede ist. Es muß nämlich die Gesamtheit der durch (143) dargestellten Funktionen der Elektronenorte (den möglichen Wertekombinationen der Spinkoordinaten entsprechend) und jede ihrer Linearkombinationen der Gl. (144) genügen: Diese bilden aber ein reduziertes Funktionensystem, von dem die Funktionen g besondere Exemplare sind [vgl. z. B. (139)].

Wenn ein ${}^{M}g^{(m)}_{(j_1 \dots j_n)}$ (144) genügt, so folgt daraus automatisch, daß auch alle anderen Funktionen ${}^{M}g$ mit demselben m Lösungen sind. Aus der Symmetrie von H^0_{op} folgt nämlich $PH^0_{\mathrm{op}} - H^0_{\mathrm{op}} P = 0$, und mit ${}^{M}g$ ist jedes

$$\delta_P P\, {}^{M}g^{(m)}_{(j_1 \dots j_n)} = {}^{M}g^{(m)}_{(j_{n'} \dots j_{n'})}$$

eine Lösung. *Ein Eigenwert von (144), zu dem eine Eigenfunktion des Antisymmetriecharakters* $[N-n]+[n]$ *gehört, besitzt also automatisch den Entartungsgrad* $\binom{N}{n} - \binom{N}{n-1}$[1]). Als Repräsentanten der Eigenfunktionen wählt man z. B. die Funktion ${}^{M}g^{(m)}_{1,2 \dots n}$, die sowohl in 1 bis n als auch in $n+1$ bis N antisymmetrisch ist.

Nun würde es nach (143) für jedes m einen solchen Repräsentanten geben. Wären für verschiedene m-Werte die zugehörigen Funktionen $g^{(m)}_{(j_1 \dots j_n)}$ linear unabhängig, so würde das aber eine zufällige Entartung des Eigenwertes ${}^{M}E$ bedeuten; zufällig, insofern sie nicht durch die Äquivalenz der Elektronen bedingt ist. Wir schreiben daher besser, statt (143),

$$\begin{aligned} {}^{M}\varphi &= \sum_{j_1 \dots j_n} {}^{M}g_{(j_1 \dots j_n)} \Big(\sum_m c_m\, {}^{M}Z^{(m)}_{j_1 \dots j_n}\Big) \\ &= \frac{1}{n!\,(N-n)!} \sum_P \Big\{\delta_P P\, {}^{M}g_{(1,2 \dots n)} \Big(\sum_m c_m P\, {}^{M}Z^{(m)}_{1,2 \dots n}\Big)\Big\} \end{aligned} \tag{145}$$

und haben somit volle Analogie zur Schreibweise (62a) für die Triplettzustände beim Zweielektronenproblem gewonnen. Wegen der willkürlichen Zahlen c_m ist der Entartungsgrad eines Multiplettzustandes also gleich M. Der viel höhere Entartungsgrad des spinlosen Problems ist ganz verschwunden; in bezug auf Permutationen ist ${}^{M}\varphi$ ja, als Funktion von Orts- und Spinkoordinaten, einfach antisymmetrisch in allen Elektronen (Symmetriecharakter $[N]$).

[1]) Vom gruppentheoretischen Standpunkt aus diskutiert man die Lösungen von (144) sofort an Hand des im kleingedruckten Abschnitt auf S. 377 skizzierten Gedankenganges. Weil H^0_{op} mit allen Permutationen vertauschbar ist, kann man seine sämtlichen Eigenfunktionen klassifizieren nach den Systemen von Eigenfunktionen der dort erwähnten χ-Operatoren. Darunter gibt es solche, die den Antisymmetriecharakter $[N-n]+[n]$ besitzen. Diese „vervollständigt" man sodann mittels Spinfunktionen Z zu antisymmetrischen Lösungen (143) der spinenthaltenden SCHRÖDINGER-Gleichung des Systems („Komposition" von zwei Darstellungen der Permutationsgruppe).

In korrespondenzmäßiger Terminologie ist ein Multiplettzustand gekennzeichnet durch einen gewissen Bewegungszustand der Elektronen, bei dem die Spins räumlich unveränderlich mitgeschleppt werden. Die Freiheit in der Wahl der Spinrichtungen bedeutet quantenmechanisch eine Freiheit in der Wahl des resultierenden Impulsmomentes S^2 aller Spins (vgl. S. 360). Das PAULI-Prinzip hat zur Folge, daß bei gegebenem Werte von S^2 ein in bezug auf Permutationen ganz bestimmter Typus der Elektronenbewegung realisiert ist; eine physikalische Deutung der Eigenart dieses Typus mittels klassischer Vorstellungen ist aber nicht möglich[1]).

Sind die N Elektronen eines Systems ohne Spinkräfte unabhängig, so gilt [vgl. (13)]:

$$H^0_{\mathrm{op}} = \sum_{i=1}^{N} G^0_{\mathrm{op}}(x_i, y_i, z_i), \tag{146}$$

wo G^0_{op} nur auf die Ortskoordinaten eines einzelnen Elektrons wirkt. Es mögen die Funktionen $f_k(x,y,z)$ $(k = 1, 2, \ldots)$ ein normiertes Orthogonalsystem von (einfachheitshalber diskret angenommenen) Eigenfunktionen von G^0_{op} sein; die zugehörigen Eigenwerte seien E_k. Die k stehen für die verschiedenen Werte einer Quantenzahl (oder Gruppe von Quantenzahlen). Eigenfunktionen und Eigenwerte der spinlosen SCHRÖDINGER-Gleichung sind also

$$f^{k_1 \ldots k_N} = \prod_{i=1}^{N} f_{k_i}(i), \qquad E = \sum_{i=1}^{N} E_{k_i}, \tag{147}$$

wobei i für die Ortskoordinaten des i-ten Elektrons geschrieben wurde.

Der Eigenwert (147) ist nur dann nicht entartet, wenn alle k_i $(i = 1, 2, \ldots, N)$ dieselbe Quantenzahl sind; sonst tritt Entartung auf. Der Entartungsgrad ist $N!/N_1!\, N_2! \ldots$, wenn $N_1, N_2, \ldots$ die Anzahlen in den Gruppen mit gleich großen k_i sind $(N_1 + N_2 + \cdots = N)$.

Die Funktionen $f^{k_1 \cdots}$ besitzen im allgemeinen noch nicht die Eigenschaften der reduzierten ${}^M g$-Funktionen in der allgemeinen Darstellung (145) der stationären Zustände. Mit f genügen aber auch alle Pf der SCHRÖDINGER-Gleichung, und man hat durch Linearkombination der Pf neue Funktionen g zu bilden, die den verlangten Antisymmetriecharakter $[N-n]+[n]$ besitzen.

Zunächst sieht man: Das ist nur möglich, wenn unter den Quantenzahlen $k_1 \ldots k_n$ eine gegebene Zahl höchstens zweimal vorkommt, d. h. wenn niemals mehr als zwei Elektronen sich in demselben Zustand des spinlosen Einelektronenproblems befinden.

Wäre nämlich

$${}^{N+1-2n}g_{(1,2\ldots n)} = \sum_P a_P\, P f^{k_1 \ldots k_N}$$

[1]) Eine andere Sache ist es, daß es in der klassischen Physik Probleme gibt, bei denen äquivalente Koordinaten vorkommen, und wo der mathematische Formalismus der Symmetriecharaktere das geeignete Hilfsmittel für die Beschreibung ist (z. B. symmetrisch gekoppelte Oszillatoren: vgl. W. HEISENBERG, Z. Physik **40**, 501. 1926).

eine Linearkombination, die sowohl in 1 bis n wie in $n+1$ bis N antisymmetrisch ist, und bezeichnet man alle Permutationen von $1, 2, \ldots, n$ mit P', alle die von $n+1, n+2, \ldots, N$ mit P'', so hätte man

$$\begin{aligned} {}^{M}g_{1,2\ldots n} &= \frac{1}{n!\,(N-n)!} \sum_{P'} \sum_{P''} \delta_{P'}\, \delta_{P''} P'\, P''\, {}^{M}g_{(1,2\ldots n)} \\ &= \frac{1}{n!\,(N-n)!} \sum_{P'} \sum_{P''} \sum_{P} a_P\, \delta_{P'}\, \delta_{P''}\, P'\, P''\, P f^{k_1 \ldots k_N}. \end{aligned} \tag{148}$$

In einem bestimmten Pf gehört nun zu jeder Elektronennummer eine bestimmte unter den Zahlen $k_1 \ldots k_N$. Hätten in Pf zwei oder mehr Elektronennummern, die kleiner sind als $n+1$, dieselbe Quantenzahl, so wäre Pf symmetrisch in diesen Nummern und die Summation $\sum_{P'} \delta_{P'}\, P'$ würde Null ergeben: dasselbe gilt, wenn zwei oder mehr Nummern größer als n in Pf dieselbe Quantenzahl hätten, denn dann gibt die Summe $\sum_{P''} \delta_{P''}\, P''$ als Resultat Null.

Man konstruiert leicht Linearkombinationen der Pf, die in den Elektronen 1 bis n, sowie $n+1$ bis N antisymmetrisch sind, in der Form von Produkten zweier SLATER-Determinanten:

$$\begin{aligned} f_{1,2,3\ldots n}^{(l_1 \ldots l_n)(l_{n+1} \ldots l_N)} &= \begin{vmatrix} f_{l_1}(1) & f_{l_2}(1) & \ldots & f_{l_n}(1) \\ f_{l_1}(2) & \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ f_{l_1}(n) & \ldots & \ldots & f_{l_n}(n) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} f_{l_{n+1}}(n+1) & \ldots & f_{l_N}(n+1) \\ f_{l_{n+1}}(n+2) & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ f_{l_{n+1}}(N) & \ldots & f_{l_N}(N) \end{vmatrix} \\ &\equiv |f_{l_1}(i) \ldots f_{l_n}(i)| \cdot |f_{l_{n+1}}(j) \ldots f_{l_N}(j)| \\ & i = 1, 2, \ldots, n; \qquad j = n+1, \ldots, N, \end{aligned} \tag{149}$$

wobei die Zahlen $l_1 \ldots l_N$ irgendeine Permutation der in (147) vorkommenden Quantenzahlen $k_1 \ldots k_N$ sind. Es soll natürlich darauf geachtet werden, daß zwei gleiche l nicht in derselben Determinante vorkommen. Man kann, wenn erforderlich, die Verabredung treffen, daß immer

$$l_1 < l_2 \cdots < l_n, \qquad l_{n+1} < l_{n+2} \cdots < l_N$$

gilt.

Die f-Funktionen (149) und ihre Permutierten haben im allgemeinen nicht die Gestalt einer reduzierten ${}^{M}g$-Funktion[1]): Das ist nur der Fall, wenn die Zahlen $l_1 \ldots l_n$ alle unter den Zahlen $l_{n+1} \ldots l_N$ enthalten sind. (Beweis genau analog zum Beweise in der Fußnote auf S. 377.) Aus ihrer Antisymmetrieeigenschaft folgt aber, daß Einsetzen der Funktion $f_{1,2\ldots n}$ für ${}^{M}g_{(1,\ldots n)}$ in (145)

[1]) So kann man durch Linearkombination von

$$f_1(1) \begin{vmatrix} f_2(2) & f_3(2) \\ f_2(3) & f_3(3) \end{vmatrix}$$

und seinen Permutationen sofort die in drei Teilchen antisymmetrische Determinante

$$\begin{vmatrix} f_1(1) & f_2(1) & f_3(1) \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & f_3(3) \end{vmatrix}$$

aufbauen.

gleichwohl eine richtige Multiplettfunktion ${}^{M}\varphi$ erzeugt; infolge der Eigenschaften (129) der Spinfunktionen Z werden die Funktionen f sozusagen unsichtbar ausreduziert. Setzen wir f aus (149) somit in das dritte Glied von (145) ein und schreiben wir der Kürze wegen:

$$ {}^{M}Z_{j_1 \dots j_n} \quad \text{anstatt} \quad \sum c_m \, {}^{M}Z^{(m)}_{j_1 \dots j_n} $$

— das bedeutet, daß man in ${}^{M}Z$ [vgl. (125), (128)] später die Monome $u^{\frac{s+m}{2}} v^{\frac{s-m}{2}}$ durch willkürliche mit m indizierte Zahlen zu ersetzen hat — so kommt man zu folgender Schreibweise für ${}^{M}\varphi$:

$$ {}^{M}\varphi^{(l_1 \dots l_n)(l_{n+1} \dots l_N)} = \frac{1}{n!\,(N-n)!} \sum_P \delta_P \, P \, f^{(l_1 \dots l_n)(l_{n+1} \dots l_N)}_{1,2 \dots n} \cdot P D_1 D_2 \cdots D_n \, A_{n+1} \cdots A_N $$

$$ = \left| \begin{array}{c|c} f_{l_1}(1) D_1 \; f_{l_2}(1) D_1 \dots f_{l_n}(1) D_1 & f_{l_{n+1}}(1) A_1 \; \dots \; f_{l_N}(1) A_1 \\ f_{l_1}(2) D_2 \; \dots \dots \; f_{l_n}(2) D_2 & f_{l_{n+1}}(2) A_2 \; \dots \dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots & \dots\dots\dots\dots \\ f_{l_1}(N) D_N \; \dots \dots \; f_{l_n}(N) D_N & f_{l_{n+1}}(N) A_N \dots f_{l_N}(N) A_N \end{array} \right| \qquad (150) $$

$$ D_i = \left(\xi_i \frac{\partial}{\partial v} - \eta_i \frac{\partial}{\partial u} \right) \qquad A_i = (u \xi_i + v \eta_i) $$

$$ \equiv \left| f_{l_1}(i) D_i \; f_{l_2}(i) D_i \dots f_{l_n}(i) D_i \quad f_{l_{n+1}}(i) A_i \dots f_{l_N}(i) A_i \right| . $$

Entwickelt man die Determinante nach Produkten von Unterdeterminanten links und rechts von der gestrichelten Linie, so kommt in der Tat genau das zweite Glied von (150) zum Vorschein. Die Determinante (150) hat genau die Form einer einzigen SLATER-Determinante [vgl. (17)]. Die Elemente sind Funktionen von Spin- und Ortskoordinaten.

Man hätte auch, ohne an Zerlegung in Multiplettzustände zu denken, sofort eine SLATER-Determinante als Wellenfunktion eines stationären Zustandes anschreiben können, indem man beachtet, daß aus den f_k ein vollständiges Eigenfunktionensystem des Einelektronproblems mit Spin erhalten wird, wenn man jedem f_k die zwei Funktionen $f_k \xi^{(\frac{1}{2})}$ und $f_k \xi^{(-\frac{1}{2})}$ zuordnet. Dann hätte man als Lösung der zeitunabhängigen SCHRÖDINGER-Gleichung bekommen:

$$ \varphi = \left| f_{k_1}(i) \, \xi_i^{(\pm\frac{1}{2})} \dots f_{k_n}(i) \, \xi_i^{(\pm\frac{1}{2})}, \quad f_{k_{n+1}}(i) \, \xi_i^{(\pm\frac{1}{2})} \dots f_{k_N}^{(i)} \, \xi_i^{(\pm\frac{1}{2})} \right| . \qquad (151) $$

Sind alle Zahlen k_i verschieden, so kann die Spinfunktion in jeder Kolonne dieser Determinante sowohl $\xi^{(+\frac{1}{2})}$ wie $\xi^{(-\frac{1}{2})}$ sein, und es gibt also 2^N verschiedene Eigenfunktionen, wobei die Elektronen in bezug auf die Ortskoordinaten über N verschiedene Zustände verteilt sind. Gibt es unter den Zahlen k_i jedoch ν Paare gleicher Zahlen, so müssen in den zwei Kolonnen, die einem solchen Paar entsprechen, jeweils die beiden Einheitsspinfunktionen $\xi^{(\frac{1}{2})}$ und $\xi^{(-\frac{1}{2})}$ auftreten, weil sonst die Determinante verschwindet. In diesem Fall sind in (151) nur $2^{N-2\nu}$ verschiedene Eigenfunktionen enthalten.

Jede SLATER-Determinante (151) kann im Prinzip in ihre Multiplettanteile zerlegt werden. Diese haben die Gestalt von Linearkombinationen der erwähnten $2^{N-2\nu}$ Funktionen, die Eigenfunktionen des Gesamtspinmomentes S^2 sind. Die Anzahl der Kombinationen, die einer bestimmten Spinquantenzahl s, d. h. einer

bestimmten Multiplizität angehören, kann man nach genau derselben Methode berechnen, die wir früher bei der Zerlegung der reinen Spinfunktionen benutzt haben (vgl. S. 368ff.). Das Gesamtspinmoment $m\hbar$ in der z-Richtung kann die Werte

$$m\hbar \to \left(\frac{N}{2}-\nu\right)\hbar,\quad \left(\frac{N}{2}-\nu-1\right)\hbar \cdots -\left(\frac{N}{2}-\nu\right)\hbar$$

annehmen; ein gegebener Wert von m kommt $\binom{N-2\nu}{\frac{N}{2}-\nu-m}$-mal vor. Die Spinquantenzahl s ist deshalb $\left\{\binom{N-2\nu}{\frac{N}{2}-\nu-s}-\binom{N-2\nu}{\frac{N}{2}-\nu-s-1}\right\}$-mal in (151) repräsentiert; so viele unabhängige φ_m-Systeme, von denen jedes den Entartungsgrad M besitzt, muß es also bei einer bestimmten Multiplizität $M = 2s + 1$ geben. Die höchste Multiplizität, die vorkommt, ist $M = N + 1 - 2\nu$.

Die Multiplettanteile von (151) können nun gerade mittels der Multiplettfunktionen (150) explizite ausgedrückt werden. Bei gegebenem n ist die Anzahl der verschiedenen Funktionen (150) gleich der Anzahl der Möglichkeiten, die Zahlen $l_1 \dots l_n$ zu wählen. Die Zahlen l sind nun eine Permutation der Zahlen $k_1 \dots k_N$, derart, daß jeder k-Wert, der zweimal vorkommt (es gibt deren ν), sowohl unter $l_1 \dots l_n$ wie unter $l_{n+1} \dots l_N$ erscheint. Somit bleiben $\binom{N-2\nu}{n-\nu} = \binom{N-2\nu}{\frac{1}{2}N-\nu-s}$ Möglichkeiten, um die übrigen k-Werte zu verteilen.

Vergleich mit der soeben erwähnten Anzahl deutet darauf hin, daß die betrachteten Funktionen noch linear abhängig sind; und zwar so, daß genau $\binom{N-2\nu}{\frac{1}{2}N-\nu-s-1}$ unabhängige lineare Relationen zwischen ihnen bestehen. Sie sind also nicht orthogonal untereinander. In der Tat kann man mittels (149) und (150) zeigen — auf den Beweis wollen wir nicht eingehen —, daß es gerade so viele Relationen gibt. Sie bringen zum Ausdruck, daß man durch lineare Kombination aus (150) und seinen Permutierten in bezug auf die Quantenzahlen keine Funktion aufbauen kann, die in mehr als $N - n - \nu$ Quantenzahlen antisymmetrisch wäre [(150) ist gerade antisymmetrisch in $N - n - \nu$ Quantenzahlen].

Sind die Teilchen nicht mehr streng unabhängig, d. h. muß der Operator H^0_{op} in (146) noch vervollständigt werden durch Glieder, die sich jeweils auf die Koordinaten mehrerer Elektronen beziehen (vor allem COULOMBsche Potentiale!), so spaltet der ursprünglich $2^{N-2\nu}$-fach entartete Energiewert E in (147) im allgemeinen in eine Anzahl von Termen auf, die jeder ihre eigene Multiplizität besitzen. Die Aufspaltung wird beherrscht durch die Matrixelemente $H^0_{kk'}$ des vollständigen Energieoperators in bezug auf die ungestörten Funktionen. Genau wie beim Zweielektronenproblem sind diese Matrixelemente nur von Null verschieden, wenn k und k' sich auf ungestörte Eigenfunktionen gleicher Multiplizität beziehen. Deshalb ist das Störungsproblem durch die Zerlegung der $2^{N-2\nu}$ SLATER-Determinanten (151) in ihre Multiplettanteile sehr vereinfacht.

Man braucht nur noch die Matrixelemente $H^0_{kk'}$ zu berechnen, die sich auf eine und dieselbe Multiplizität beziehen: die magnetische Spinquantenzahl kann dabei ganz außer acht gelassen werden, weil auch im gestörten Problem die Spins noch immer frei sind. Denken wir speziell an den Fall kleiner Aufspaltung, so ist also für jede vorkommende Multiplizität M (die höchste ist $N-2\nu+1$, wo ν die Anzahl der doppelt besetzten Einteilchenzustände bezeichnet) ein Säkularproblem zu lösen, dessen Grad die Anzahl der linear unabhängigen Funktionen ${}^M\varphi$ des Typus (150) ist. Für diese Anzahl fanden wir

$$\binom{N-2\nu}{n-\nu}-\binom{N-2\nu}{n-\nu-1}, \text{ wo } M=N-2n+1 \quad (n \geqq \nu).$$

Enthält der vollständige Energieoperator in bezug auf die Wechselwirkung der Elektronen nur Glieder, die sich jeweils auf zwei Elektronen beziehen — und das ist bei allen Anwendungen der Fall —, so sieht man leicht ein, daß die Matrixelemente $H^0_{kk'}$ (evtl. sind es nur Mittelwerte H^0_{kk}, z. B. beim Zweielektronenproblem) *jeweils linear aus Mittelwertsintegralen des Typus (70) und Austauschintegralen des Typus (76)* [bei COULOMB-Potentialen (77)] *aufgebaut sind.* Denn schließlich läßt sich jedes Matrixelement ausdrücken als eine Summe von Integralen des Typus [vgl. (147)]:

$$\int \{P_1 \prod_{i=1}^{N} f_{k_i}(i)\}^* H^0_{\mathrm{op}} \{P_2 \Pi f_{k_i}(i)\},$$

wo P_1 und P_2 irgend zwei Permutationen bedeuten. Diejenigen Terme im Energieoperator H^0_{op}, die sich jeweils auf zwei Elektronen beziehen, verschwinden wegen der Orthogonalität der f_k bei der Integration nur dann nicht, wenn die Faktoren $f_{k_i}(i)$ vorn und hinten alle bis auf zwei identisch sind. Das Integral reduziert sich somit immer auf den Typus (70) oder (76).

Fragt man nach den stationären Zuständen eines N-Elektronensystems ohne Spinkräfte, in dem die Wechselwirkung nicht besonders klein ist, so können die Wellenfunktionen immer nach SLATER-Determinanten (151) entwickelt werden, wobei die f irgendein System orthogonaler Ortsfunktionen sind. Immer wird sich dabei zeigen, daß eine solche Darstellung auch als Entwicklung nach Determinanten (150) geschrieben werden kann, wo die Multiplizität M des Zustandes gemäß $M=N-2n+1$ mit n zusammenhängt. Die Terme in dieser Entwicklung zerfallen in Gruppen, von denen sich jede auf eine bestimmte Wahl der Quantenzahlen $k_1, \ldots, k_N$ bezieht.

Auch bei Problemen, bei denen die Wechselwirkung der Elektronen stark ist, kann man oft mit gutem Erfolg die Elektronen immer noch als *näherungsweise unabhängig* betrachten. Diese Frage wurde bei der Behandlung von Zweielektronensystemen näher diskutiert: sie bedeutet hier, daß zur Beschreibung eines Zustandes eine Wahl der Funktionen $f_{k_1} \ldots f_{k_N}$ möglich ist (jede hängt nur von drei Raumkoordinaten ab), derart, daß die Determinante (150) oder — allgemeiner — eine Linearkombination aus Determinanten (150), die den ver-

schiedenen Permutationen der Quantenzahlen $k_1 \dots k_N$ entsprechen, eine gute Annäherung an die gesuchte Wellenfunktion gibt. Etwa mittels des RITZschen Verfahrens kann man sodann die „beste" Form der Funktionen f, die Werte der Zahlenkoeffizienten in der gesuchten Linearkombination und den „besten" Wert der Energie suchen.

Bei vielen Problemen dieser Art kann man sich die Sache so vorstellen, daß die Wechselwirkung der Elektronen ersetzt wird durch die Wirkung eines für den stationären Zustand charakteristischen Kraftfeldes auf jedes Elektron. Dieses Kraftfeld setzt sich mit dem von den Kernen herrührenden Kraftfeld zu einem resultierenden Felde U zusammen; für das entsprechende Einelektronenproblem sind $f_{k_1} \dots f_{k_N}$ Eigenfunktionen. Für festgehaltene Kerne hätte man etwa

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U - E_{k_i}\right) f_{k_i} = 0 .$$

In der Tat wird man in dieser Weise oft zu einem vernünftigen Ansatz für die f geführt. Es ist aber gar nicht wesentlich, daß die verschiedenen f simultan einer Gleichung dieser Art mit universellem U genügen. Bei der quantenmechanischen Verwertung des BOHRschen Ansatzes für den Zustand eines Atoms (vgl. S. 325) wird man z. B. für die f Funktionen ansetzen, die die Form der stationären Zustände in einem Zentralfelde besitzen [vgl. (4. 175)]:

$$f_{k_i} = F_{k_i}(r)\, \underline{P}_l^m \tag{152}$$

und sagt: jedes Elektron beschreibt — korrespondenzmäßig — eine Zentralbahn. Es ist aber nicht notwendig, daß alle $F(r)$ einer Gleichung (4. 177) genügen, in der U jeweils dieselbe Potentialfunktion ist. Die Methode von HARTREE[1]), um bei Atomen zu einer vernünftigen Näherung für die Funktionen f_{k_i} zu gelangen, ist ein Beispiel dafür; er sucht ja solche f_{k_i}, daß jedes von ihnen Eigenfunktion ist in einem Kraftfelde, das der Wirkung des Kernes und der kugelsymmetrisch „ausgeschmierten" Ladungsverteilung aller andern Elektronen entspricht; zu jedem Elektron in einer „n_l-Bahn" gehört daher ein für diese Quantenzahlen charakteristisches Kraftfeld.

Bei vielen Untersuchungen des Atom- und Molekülbaus spielt die Konstruktion von Wellenfunktionen aus einer kleinen Anzahl von Funktionen, die sich auf Zustände eines spinlosen Einteilchenproblems beziehen, eine große Rolle[2]). Die Beschreibung eines Atoms, das nur abgeschlossene Schalen enthält (vgl. § 70), bildet eines der einfachsten Beispiele; weiter wäre als typisches Beispiel auch F. BLOCHS[3]) Beschreibung der Bewegung der Leitungselektronen in einem Metallkristall zu erwähnen. Einen vereinfachenden Zug im Falle der

[1]) D. R. HARTREE, Proc. Cambridge philos. Soc. **24**, 89. 1928.

[2]) R. S. MULLIKEN, in seinen Untersuchungen über Moleküle, bezeichnet solche Funktionen als „*orbitals*". Vgl. Rev. mod. Physics **2**, 60, 506. 1930.

[3]) F. BLOCH, Z. Physik **52**, 555. 1928.

abgeschlossenen Schalen bildet der Umstand, daß jeder Zustand doppelt besetzt ist: wir haben immer mit einem Singulettzustand zu tun. Nach (151) führt man als Ansatz für die Wellenfunktion folgenden Ausdruck ein:

$$\varphi = \begin{vmatrix} f_1(1)\eta_1 \dots f_n(1)\eta_1, & f_1(1)\xi_1 \dots f_n(1)\xi_1 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ f_1(2n)\eta_{2n} \dots f_n(2n)\eta_{2n}, & f_1(2n)\xi_{2n} \dots f_n(2n)\xi_{2n} \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{(n!)^2} \sum_P \delta_P P \begin{vmatrix} f_1(1) \dots f_n(1) \\ \dots\dots\dots \\ f_1(n) \dots f_n(n) \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} f_1(n+1) \dots f_n(n+1) \\ \dots\dots\dots\dots \\ f_1(2n) \dots f_n(2n) \end{vmatrix} \cdot P\eta_1 \cdots \eta_n \xi_{n+1} \cdots \xi_{2n} \tag{153}$$

$$= \frac{1}{(n!)^2} \sum_P \delta_P P f(1, 2 \dots n)\ f(n+1, \dots 2n) \cdot P\eta_1 \cdots \xi_{2n}.$$

Die Anzahl der Elektronen ist $2n$: den doppelt besetzten Zuständen sind die Wellenfunktionen $f_1 \dots f_n$ zugeordnet. Das Produkt zweier f-Funktionen (sowie jedes daraus durch Permutation entstandene Produkt) soll eine angenäherte Lösung des spinlosen Problems sein. Durch Einsetzen in das Variationsprinzip (5. 54) sucht man die Funktionen f möglichst genau zu bestimmen. Beim Problem des Schalenbaus des Atoms setzt man sie in der Form (152) an[1]).

Hätte man als Ansatz für φ den Ausdruck (150) zugrunde gelegt, so wäre statt (153) die verwickeltere Formel

$$\varphi = \frac{1}{(n!)^2} \sum_P \delta_P P f(1, 2 \dots n)\ f(n+1, \dots 2n) \cdot P D_1 D_2 \cdots D_n A_{n+1} \cdots A_{2n} \tag{154}$$

aufgetreten. In (154) erscheinen als Spinfunktionen die richtigen Singulett-eigenfunktionen von S^2, die — wegen der Eigenschaft der D als Differentiationssymbole — ziemlich verwickelt sind, wenn man sie explizite hinschreibt. In (153) erscheinen dagegen als Spinfunktionen die einfachen Produkte $\eta_1 \cdots \eta_n \xi_{n+1} \cdots \xi_{2n}$ und ihre Permutierten. Trotzdem sind die Ausdrücke (153) und (154) identisch. Das liegt daran, daß zwischen dem Produkte $f(1, \dots, n)\ f(n+1, \dots, 2n)$ und seinen Permutierten lineare Relationen existieren, die zum Ausdruck bringen, daß diese Produkte automatisch ein reduziertes Funktionensystem vom Antisymmetriecharakter $[n] + [n]$ bilden. Man beweist das einfach, indem man in der Überlegung in der Fußnote auf S. 377 die dort vorkommenden Funktionen $x^0, x^1 \dots x^{n-1}$ durch $f_1, f_2 \dots f_n$ ersetzt.

Dies ist ein Sonderfall eines allgemeinen Satzes, nach dem man in dem Ausdruck (132) für eine willkürliche Multiplettfunktion die Ausdrücke ${}^M Z_{j_1 \dots j_n}$ viel einfacher schreiben darf, wenn erst die ${}^M g$ zu einem reduzierten Funktionensystem gehören. Zwar schreibt man noch immer:

$${}^M Z_{1,2 \dots n} = D_1 D_2 \dots D_n A_{n+1} \dots A_N,$$

und gewinnt die anderen ${}^M Z$ durch Permutation; jetzt haben aber die D folgende einfache Bedeutung:

$$D_i = \xi_i v^* - \eta_i u^*, \qquad (A_i = \xi_i u + \eta_i v). \tag{155}$$

[1]) Vgl. z. B. V. FOCK, Z. Physik **61**, 126. 1930.

Die Z sind dann noch drehinvariant definiert, auch sind sie symmetrisch sowohl in einer Gruppe von n Variablen, wie in den anderen $(N-n)$ Variablen; sie genügen aber den linearen Relationen (129) nicht mehr. Jedoch besorgen jetzt sozusagen die g-Funktionen, auf Grund der zwischen ihnen herrschenden Relationen, eine „Ausreduktion" dieser einfacheren Spinfunktionen: diese neue Sachlage ist also der früheren zu vergleichen, wo die g eventuell noch nicht ausreduziert waren, die Relationen zwischen den Z aber die Reduktion besorgten.

Diese Behauptung läßt sich auf den Umstand zurückführen, daß die Multiplettfunktion ${}^M\psi$ eindeutig definiert ist. Man schließt daraus auch, daß nach Ausschreiben von (132) mit unseren neu definierten Z der entstehende Ausdruck automatisch den drehinvarianten Ausdruck $(u^*u + v^*v)^n$ als Faktor enthalten muß; somit bleibt nur ein in u und v homogenes Polynom vom Grade $N-2n = M-1$ übrig, dasselbe Polynom, das beim Gebrauch der alten Z auftrat.

Hieran anschließend können wir folgende *symbolische Darstellung einer beliebigen Multiplettfunktion* einführen (vgl. Schluß von § 77):

$$\begin{aligned} {}^M\psi &= \left| \bar{D}_i,\ x_i\bar{D}_i \ldots x_i^{n-1}\bar{D}_i;\quad A_i,\ x_iA_i \ldots x_i^{N-n-1}A_i \right| \\ &= \frac{1}{n!\,(N-n)!} \sum_P \delta_P P\Big(\prod_{1\ldots n} \prod_{n+1\ldots N} \Big) \cdot P(\bar{D}_1 \cdots \bar{D}_n A_{n+1} \cdots A_N). \end{aligned} \tag{156}$$

Die Koeffizienten der einzelnen $D \ldots A \ldots$-Produkte sind reduzierte Funktionen vom Antisymmetriecharakter $[N-n]+[n]$. Sie transformieren sich bei Permutation genau so wie beliebige reduzierte ${}^Mg$-Funktionen, und sie besitzen genau dieselben linearen Abhängigkeiten. Darauf beruht die Brauchbarkeit der Darstellung. Man kann sogar noch einfacher schreiben:

$${}^M\psi = A_1 \cdots A_N \prod_{1\ldots N} = A_1 \cdots A_N (x_2 - x_1)(x_3 - x_1) \cdots (x_N - x_{N-1}); \quad x_i^{N-n} = \frac{\bar{D}_i}{A_i}\,. \tag{157}$$

Das bedeutet: Man schreibe das alternierende Produkt aus, reduziere aber alle Potenzen eines x_i, die höher sind als x_i^{N-n-1} nach der Vorschrift der zweiten Gleichung.

§ 79. Berücksichtigung der Spinkräfte im N-Elektronenproblem. Russell-Saunders-Koppelung.

Die Anwesenheit der Spinkräfte bedeutet bei sehr vielen Atomproblemen nur eine kleine Störung. Ihre Wirkung haben wir beim Zweielektronenproblem ausführlich diskutiert (§ 74); alle dort auftretenden Züge findet man beim N-Elektronenproblem in etwas allgemeinerer Form wieder. Wir werden uns, wie in § 74, auf den Einfluß der Spinkräfte auf die stationären Zustände beschränken.

Der Operator der Störungsenergie ist (vgl. (6. 79)):

$$H_{\mathrm{op}}^{(1)} = \sum_i (H^{x_i} S_{x_i} + H^{y_i} S_{y_i} + H^{z_i} S_{z_i}) + \sum_{i,j} (H^{x_i x_j} S_{x_i} S_{x_j} + H^{x_i y_j} S_{x_i} S_{y_j} + \cdots) \tag{158}$$

wo die zweite Summe über alle Elektronenpaare zu erstrecken ist. Die Operatoren H^{x_i} usw., die auf die Ortskoordinaten der Elektronen wirken, brauchen nicht symmetrisch in diesen zu sein. Die Symmetrie von $H_{\mathrm{op}}^{(1)}$ verlangt nur, daß $H^{x_i}(H^{y_i}, H^{z_i})$ symmetrisch in allen Nummern bis auf die Nummer i ist; ebenso sollen $H^{x_i x_j}$, $H^{x_i y_j}$ symmetrisch in allen Nummern bis auf die Nummern i

und j sein. Wird aber in H^{x_i} die Nummer i mit einer andern Nummer i' vertauscht (Permutation $\underset{i\leftrightarrow i'}{P}$), so muß gelten:

$$\begin{aligned}\underset{i\leftrightarrow i'}{P} H^{x_i}(1\ldots i\ldots i'\ldots N) &= H^{x_i}(1\ldots i'\ldots i\ldots N)\\ &= H^{x_{i'}}(1\ldots i\ldots i'\ldots N),\ \text{cycl.}\end{aligned} \tag{159}$$

Ebenso wird, wenn man in $H^{x_i y_j}$ i mit i' und j mit j' vertauscht

$$\underset{\leftrightarrow i',\, j\leftrightarrow j'}{P} H^{x_i y_j}(\ldots i\ldots j\ldots i'\ldots j'\ldots)$$
$$= H^{x_i y_j}(\ldots i'\ldots j'\ldots i\ldots j\ldots) = H^{x_{i'} y_{j'}}(\ldots i\ldots j\ldots i'\ldots j'\ldots),\ \text{cycl.}$$

Ein ungestörter Multiplettzustand sei durch folgende M Eigenfunktionen gekennzeichnet [vgl. (145)]:

$${}^M\varphi^{(m)} = \sum_{j_1\ldots j_n} {}^M g_{(j_1\ldots j_n)} Z^{(m)}_{j_1\ldots j_n},\quad m = s, s-1, \ldots -s. \tag{160}$$

Es sei ${}^M g_{(j_1\ldots j_n)}$ eine reduzierte Eigenfunktion des spinlosen Problems, die zu einem Eigenwert ${}^M E$ gehört. Zunächst nehmen wir an, dieser Eigenwert besitze keine andere Entartung als die, welche automatisch aus dem Antisymmetriecharakter $[N-n]+[n]$ folgt (vgl. S. 379). Der Eigenwert ${}^M E$ ist M-fach entartet, der freien Orientierung des Spinvektors entsprechend; diese Entartung äußert sich in den M möglichen Werten der magnetischen Quantenzahl m. Es mögen auch keine Eigenwerte anderer Multiplizität sehr nahe an ${}^M E$ liegen oder gar mit ${}^M E$ zusammenfallen.

Den energetischen Einfluß von $H^{(1)}_{\text{op}}$ auf ${}^M E$ berechnet man nach der Störungstheorie aus den Eigenwerten der Störungsmatrix. Bei der Berechnung dieser Matrix könnte man starke Komplikationen erwarten auf Grund der ziemlich verwickelten Form von ${}^M\varphi^{(m)}$. Man kann aber sofort mit Sicherheit sagen, daß sie die Form

$$H^{(1)}_{mm'} \to A + (A_x S_x + A_y S_y + A_z S_z) + \tfrac{1}{2}(A_{xx} S_x^2 + A_{xy}(S_x S_y + S_y S_x) + \cdots) \tag{161}$$

besitzen wird, wo S_x, S_y, S_z die Komponenten des resultierenden Spinmoments sind, ausgedrückt als Matrizen der auf S. 175 gegebenen Form, während $A, A_x, \ldots$ Konstanten sind, die durch Integration über alle Raumkoordinaten gewonnen sind. Dabei stammt der Term $A_x S_x$ in (161) genau aus den Termen $\sum_i H^{x_i} S_{x_i}$ in (158), die Terme $A_{xx} S_x^2$, $A_{xy}(S_x S_y + S_y S_x), \ldots$ aus den Termen mit $S_{x_i} S_{x_j}, S_{x_i} S_{y_j}, \ldots$ in (158), während der konstante Term A speziell von den $S_{x_i} S_{x_j}$, $S_{y_i} S_{y_j}$ und $S_{z_i} S_{z_j}$ in (158) stammt, alles genau so wie bei der Störung eines Triplettermes [vgl. (85)].

Die allgemeine Form von (161) ist klar (vgl. S. 258): die bestimmte Zuordnung seiner Terme zu denen von (158) folgt aber aus dem Vektorcharakter der Operatoren S_{x_i} usw.

Zum Beweise betrachten wir z. B. die drei mm'-Matrizen, die den Operatoren $F_{\text{op}} S_{x_i}$, $F_{\text{op}} S_{y_i}$, $F_{\text{op}} S_{z_i}$ zugeordnet sind, wo F_{op} beliebig auf die Raumkoordinaten wirkt. Diese

Operatoren transformieren sich wie Vektorkomponenten in $F_{\mathrm{op}} S_{x_i'}$, $F_{\mathrm{op}} S_{y_i'}$, $F_{\mathrm{op}} S_{z_i'}$, wenn die Akzente sich auf ein neues x', y', z'-System beziehen. Die drei zugehörigen m,m'-Matrizen, die — das wissen wir — mittels S_x, S_y, S_z ausgedrückt werden können, werden jetzt dieselbe Form haben, wenn man sie in den $S_{x'}$, $S_{y'}$, $S_{z'}$ ausdrückt, die sich auf x', y', z' beziehen. Nun sind aber die Komponenten S_x, S_y, S_z selbst die einzigen drei Polynome in S_x, S_y, S_z, die sich wie ein Vektor transformieren; also muß die $F_{\mathrm{op}} S_{x_i}$ zugeordnete Matrix bis auf einen Faktor gleich S_x sein. In ähnlicher Weise kann man die neun Größen $F_{\mathrm{op}} S_{x_i} S_{x_j}$, $F_{\mathrm{op}} S_{x_i} S_{y_j}$ betrachten. Von diesen muß man nun aber diejenigen Gruppen von weniger als neun Linearkombinationen aufsuchen, die bei Raumdrehung untereinander transformieren, denn nur von diesen kann man sagen, daß ihre Transformation von den entsprechenden Matrizen (Funktionen von S_x, S_y, S_z) nachgeahmt werden müssen. Wir wollen diese Betrachtung hier nicht weiter verfolgen, erwähnen aber, daß das konstante Glied A in (161) von der Invarianz von $(S_{x_i} S_{x_j} + S_{y_i} S_{y_j} + S_{z_i} S_{z_j})$ gegenüber Raumdrehungen stammt.

Unter Benutzung der Relationen (159) hätte man (161) auch durch explizite Rechnung bekommen können.

Die Bestimmung der Koeffizienten A in (161) kann in einem gegebenen Fall schwierig genug sein; sie erfolgt mit Hilfe der Operatoren $H^{x_i}, \ldots$ in (158) und der Funktionen ${}^M g$ in (145). Der allgemeine Charakter der Aufspaltung von ${}^M E$ folgt aber aus (161); sie erfordert die Lösung eines Säkularproblems M-ten Grades. Sind die Terme mit S_x^2 usw. (und der Term A) vernachlässigbar klein — sie stammen von der kleinen Spin-Spin-Wechselwirkung — so ist die Lösung sehr einfach. Die Störung $A_x S_x + A_y S_y + A_z S_z$ entspricht ja der Störung durch ein homogenes Magnetfeld $\vec{\mathfrak{H}}$, wobei der Störungsoperator durch (86) gegeben wäre. Man wähle das Koordinatensystem so, daß die z-Achse dem Magnetfeld parallel steht. Dadurch wird die Störungsmatrix auf Diagonalform gebracht; die Diagonalglieder, d. h. die Energieaufspaltungen werden gleich [vgl. (87)]:

$$ {}^M E' - {}^M E = m \frac{e\hbar}{m_0 c} \mathfrak{H} = 2m \mu_B \mathfrak{H}. \tag{162} $$

Das Energieniveau spaltet also in äquidistante Niveaus auf; die Anzahl dieser Niveaus ist die Multiplizität des betrachteten Multiplettzustandes.

Sind in (161) nur die in S_x, S_y, S_z quadratischen Terme vorhanden, so kann man durch Koordinatendrehung die Störungsmatrix auf die Form $A_{xx} S_x^2 + A_{yy} S_y^2 + A_{zz} S_z^2$ bringen. Das zugeordnete Säkularproblem ist nur dann direkt lösbar, wenn zwei der Koeffizienten A gleich sind; in diesem Falle findet man leicht

$$ {}^M E' - {}^M E = C_1 + C_2 m^2. $$

Sind die A alle drei verschieden, so hängt das Problem aufs engste mit der Theorie der LAMÉ-Funktionen zusammen[1]). Wir erwähnen nur, daß bei ungerader Elektronenzahl (M gerade) die Eigenwerte alle doppelt entartet sind, bei gerader Elektronenzahl aber nicht (außer wenn zwei A gleich sind).

---

[1]) H. A. KRAMERS u. G. P. ITTMANN, Z. Physik **60**, 663. 1930.

Diese doppelte Entartung ist ein spezielles Beispiel eines sehr allgemeinen, vom PAULI-Prinzip unabhängigen, Satzes[1]) über die Eigenfunktionen eines Systems mit mehreren Spinelektronen. Er besagt, daß wenn [vgl. (6. 75)]

$$\varphi_{s_1, s_2 \ldots s_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ldots \vec{r}_N)$$

eine Eigenfunktion des Energieoperators

$$H_{\mathrm{op}} = H_{\mathrm{op}}(\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N, \vec{p}_1 \ldots \vec{p}_N, \vec{S}_1 \ldots \vec{S}_N) \qquad \text{(Eigenwert } E\text{)}$$

ist, die in bezug auf alle Spinvariablen *spinkonjugierte* Funktion [vgl. (6. 100)]

$$\varphi^{\dagger}_{s_1, s_2 \ldots s_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ldots \vec{r}_N) = (-1)^{\frac{N}{2} - \sum_1^N s_k} \varphi^{*}_{-s_1, -s_2 \ldots -s_N}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \ldots \vec{r}_N)$$

eine Eigenfunktion des Operators

$$H'_{\mathrm{op}} = H_{\mathrm{op}}(\vec{r}_1 \ldots \vec{r}_N, -\vec{p}_1 \ldots -\vec{p}_N, -\vec{S}_1 \ldots -\vec{S}_N) \qquad \text{(Eigenwert } E\text{)}$$

ist, und zwar mit demselben Eigenwert. Wenn H'_{op} mit H_{op} identisch ist, lautet die Bedingung dafür, daß E jetzt nicht entartet ist:

$$\varphi^{\dagger} = a\varphi.$$

Sie liefert sofort:

$$(\varphi^{\dagger})^{\dagger} = a^{*}\varphi^{\dagger} = a^{*}a\varphi.$$

Da das erste Glied dieser Gleichung gleich $(-1)^N\varphi$ ist, *besitzt* also *im Falle ungerader Elektronenanzahl jeder Eigenwert notwendig einen geraden Entartungsgrad, wenn die Energie sich bei Umkehrung von Impuls- und Spinrichtungen nicht ändert.* WIGNER[2]) hat auf den engen Zusammenhang dieses Satzes mit dem Problem der Zeitumkehr in der Quantenmechanik aufmerksam gemacht.

Betrachten wir jetzt die Frage nach dem Einfluß der Spinkräfte auf die Wellenfunktion eines Multiplettzustandes. Man schreibt dann [vgl. (89), (90)]:

$${}^{M}\varphi = {}^{M}\bar{\varphi} + {}^{M}\varphi',$$

wo ${}^{M}\bar{\varphi}$ eine der Spinstörung angepaßte Linearkombination der durch (100) gegebenen Multiplettfunktionen nullter Näherung ist. Das Zusatzglied kann man nach allen anderen Multiplettfunktionen nullter Näherung entwickeln, was wir so schreiben:

$${}^{M}\varphi' = \sum_{M'}{}' {}^{M'}\chi,$$

womit zum Ausdruck gebracht ist, daß im allgemeinen Terme in ${}^{M}\varphi'$ auftreten, die eine von M verschiedene Multiplizität besitzen, d. h. daß *einem Multiplettzustande durch die Spinstörung Bestandteile anderer Multiplizitäten beigemischt werden.* Ob (in der ersten Stufe der Annäherung) eine bestimmte Multiplizität M' in ${}^{M}\varphi'$ vorkommt, hängt davon ab, ob es Integrale der Form

$$\int ({}^{M'}\bar{\varphi})^{*} H^{(1)}_{\mathrm{op}} ({}^{M}\bar{\varphi}) \tag{163}$$

gibt, die nicht verschwinden [vgl. (91)]. Man kann beweisen: *In* ${}^{M}\varphi'$ *können die Multiplizitäten* $M+2$, M, $M-2$ *auftreten, als Folge der in* $S_{x_i}, \ldots$ *linearen Terme in (158); die in* $S_{x_i}, \ldots$ *quadratischen Terme können zu den Multiplizitäten*

[1]) H. A. KRAMERS, Proc. Acad. Amsterdam **33**, 959. 1930.

[2]) E. WIGNER, Göttinger Nachr. **1932**, 546.

$M+4$, $M+2$, M, $M-2$, $M-4$ *Anlaß geben*. Bedingung dafür, daß $M-2$ bzw. $M-4$ auftritt, ist $M>2$ bzw. $M>4$.

Den vollständigen Beweis wollen wir hier nicht geben. Wir machen nur darauf aufmerksam, daß Formel (163), wenn man (160) und (158) in sie einführt, u. a. zu Summen über alle Spinkoordinaten von der Gestalt

$$\sum_{s_1 \dots s_N} ({}^{M'}Z)^* S_{x_i} ({}^{M}Z), \qquad \sum_{s_1 \dots s_N} ({}^{M'}Z)^* S_{x_i} S_{y_j} ({}^{M}Z). \tag{164}$$

Anlaß gibt, wo die Spinfunktionen ${}^{M'}Z$ und ${}^{M}Z$ Eigenfunktionen von S^2_{op} sind, die zu verschiedenen Spinquantenzahlen gehören. Alle Summen dieser Art sind enthalten in den Ausdrücken

$$\sum_{s_1 \dots s_N} ({}^{M'}Z)^* \left(\frac{\bar{u}^2 - \bar{v}^2}{2} S_{x_i} + i \frac{\bar{u}^2 + \bar{v}^2}{2} S_{y_i} - \bar{u}\,\bar{v} S_{z_i} \right)^p ({}^{M}Z), \tag{165}$$

wo diesmal ${}^{M}Z$ und ${}^{M'}Z$ die drehinvarianten Ausdrücke (128) sein mögen, in denen ein Spinor u,v auftritt. Es ist $\bar{u},\bar{v}$ ein anderer Spinor; der Exponent p ist gleich 1 oder 2 zu setzen. Die einzelnen Terme (164) findet man durch Aufsuchen der Terme in (165), die bestimmte Potenzen von u, v, u^*, v^*, $\bar{u}$, $\bar{v}$ enthalten. Nun ist der Ausdruck (165) drehinvariant; das Resultat der Summation muß also drehinvariant in den erwähnten sechs Spinorkomponenten sein. Man kann beweisen, daß Invarianten in diesen Größen polynomisch aus den drei Ausdrücken $A=(u^*u+v^*v)$, $B=(u^*\bar{u}+v^*\bar{v})$, $C=(u\bar{v}-v\bar{u})$ aufgebaut sein müssen. Im Falle $p=1$ gibt es nur drei Möglichkeiten: $A^{M-1}B^2$, $A^{M-2}BC$, $A^{M-3}C^2$; sonst würde der Grad in u,v und in $\bar{u},\bar{v}$ nicht stimmen. Sie entsprechen den Möglichkeiten $M'=M+2$, $M'=M$, $M'=M-2$. Für $p=2$ gibt es die fünf Möglichkeiten: $A^{M-1}B^1$, $A^{M-2}B^3C\dots$, $A^{M-5}C^4$: sie entsprechen den Möglichkeiten $M'=M+4$, $M+2,\dots,M-4$.

Um den Beweis vollständig zu machen, müßte man noch beweisen, daß auch Integrale über die Ortskoordinaten des Typus

$$\int ({}^{M'}g)^* H^{x_i}_{\mathrm{op}} ({}^{M}g)\,d\tau, \qquad \int ({}^{M'}g)^* H^{x_i y_i}_{\mathrm{op}} ({}^{M}g)\,d\tau$$

auf Grund der Symmetrieeigenschaften der g und H nicht identisch verschwinden, wenn $M'-M$ die oben angegebenen Differenzen besitzen.

Schließlich sei noch der Fall ins Auge gefaßt, daß der ungestörte Multiplettzustand nicht nur die notwendige Spinentartung besitzt, sondern auch noch, wie man sagt, eine *Bahnentartung* zeigt. Das heißt, daß es mehrere Systeme von ausreduzierten Funktionen der Ortskoordinaten ${}^{M}g^{(m)}_{(j_1\dots j_n)}$ gibt, die die spinlose SCHRÖDINGER-Gleichung (144) für denselben ${}^{M}E$-Wert befriedigen. Diese Systeme von Funktionen seien, wie schon angegeben, durch eine Quantenzahl m unterschieden; sie möge so gewählt sein, daß sie folgende Werte annehmen kann (vgl. S. 355):

$$m = l,\ l-1,\ \cdots,\ -l. \qquad (2l+1 \text{ Werte.})$$

Um Irrtümer zu vermeiden, sei jetzt die magnetische Quantenzahl des Spins mit $\bar{m}$ bezeichnet.

Dann wird die Energiestörung durch die Spinkräfte beherrscht durch ein Säkularproblem vom Grade $(2l+1)(2s+1)$; die Störungsmatrix besitzt folgende Form [vgl. (94) und (158)]:

$$H^{(1)}_{mm',\,\bar{m}\bar{m}'} \to A_{mm'} + (A_x)_{mm'} (S_x)_{\bar{m}\bar{m}'} + \dots + \tfrac{1}{2} (A_{xx})_{mm'} (S_x)^2_{\bar{m}\bar{m}'} + \dots \tag{166}$$

Wir können nun wieder formal die Matrizen $A_{mm'} \ldots$ mit Hilfe von drei Grundmatrizen $(M_x)_{m\,m'}$, $(M_y)_{m\,m'}$, $(M_z)_{m\,m'}$ aufbauen: diese besitzen wiederum die auf S. 175 angegebene Form. Für die Störungsmatrix kann somit wieder die Form (95) angeschrieben werden.

Physikalisch besonders wichtig ist der Fall *eines Atoms mit N Elektronen, das keinerlei äußeren Kräften unterworfen ist.* Die stationären Zustände können hier immer nach den Eigenwerten des resultierenden Impulsmomentes des Systems klassifiziert werden. Das gilt sowohl im spinlosen Problem wie im Gesamtatom mit Spinkräften. Die Bahnentartung, von der oben die Rede war, möge nun eben die $(2l+1)$-fache Entartung sein, die einer Bahnimpulsmomentquantenzahl l entspricht; ihr Auftreten und ihre Besonderheiten gehen aus der Analyse in § 76 hervor. Sodann können die Matrizen $M_x, \ldots$ in (95), genau wie im Zweielektronenproblem, mit den Komponenten des Bahnimpulsmoments identifiziert werden. Dabei wissen wir sofort, daß l immer ganzzahlig ist, weil M_z nur ganzzahlige Eigenwerte besitzt. Aus der Drehinvarianz des Gesamtsystems schließen wir weiter, daß wiederum (96) die allgemeinste Form der Störungsmatrix sein wird, die in erster Näherung die energetische Aufspaltung eines Multiplettzustandes beherrscht; sie ist die Summe einer Kosinus-Koppelung und einer Kosinusquadrat-Koppelung:

$$H^{(1)}_{m\bar{m},\,m'\bar{m}'} \to \alpha_0 + \alpha_1(\vec{M}\vec{S}) + \alpha_2(\vec{M}\vec{S})^2. \tag{167}$$

Die Ausführungen in § 76 setzen uns in den Stand, die Lösung dieses Eigenwertproblems sofort zu übersehen. Wir führen den resultierenden Impulsmomentvektor $\vec{J}$ des Gesamtatoms ein:

$$\vec{J} = \vec{M} + \vec{S} \tag{168}$$

und wissen, daß die durch die Spinstörung (167) auftretenden aufgespaltenen stationären Zustände nach Eigenwerten und Eigenfunktionen von J^2 und J_z klassifiziert werden können. Eine einfache Abzählung, analog zu der Abzählung auf S. 369, lehrt uns sofort, welche Werte der Quantenzahl j des totalen Spinimpulsmomentes vorkommen können. Wir betrachten alle möglichen Eigenwerte $m_j\hbar$ von J_z: sie sind jeweils die Summe eines Eigenwertes $m\hbar$ von M_z und eines Eigenwertes $\bar{m}\hbar$ von S_z, es gibt zusammen also $(2l+1)\,(2\bar{s}+1)$ Möglichkeiten der Kombination

$$m_j = m + \bar{m}.$$

Der Maximalwert (bzw. Minimalwert) von m_j ist offenbar $l+\bar{s}$ (bzw. $-l-\bar{s}$); er kommt nur einmal vor. Der Wert $m_j = \pm(l+\bar{s}-1)$ kommt dann zweimal vor, $m_j = \pm(l+\bar{s}-2)$ dreimal, der Wert $\pm|l-\bar{s}|$ schließlich $(2\bar{s}+1)$-mal oder $(2l+1)$-mal, je nachdem $\bar{s} < l$ oder $\bar{s} > l$. Alle $|m_j|$-Werte kleiner als

$|l-\bar{s}|$ kommen genau so oft vor wie $m_j = l-\bar{s}$ selbst. Hieraus schließen wir, daß folgende j-Werte:

$$j = l+\bar{s},\ l+\bar{s}-1, \ldots |l-\bar{s}|, \quad 2\bar{s}+1 \text{ oder } 2l+1 \text{ Werte}, \tag{169}$$

jeder genau einmal, vorkommen bei der Zusammensetzung (168) [vgl. S. 251].

Die betreffenden Eigenfunktionen sind jeweils Linearkombinationen der verschiedenen ${}^M\varphi^{(m,\bar{m})}$, für die $m+\bar{m} = m_j$ ist; dabei ist ${}^M\varphi^{(m,\bar{m})}$ die ungestörte Wellenfunktion [vgl. (160)], die $M_z = m\hbar$ und $S_z = \bar{m}\hbar$ entspricht:

$${}^M\varphi^{(m,\bar{m})} = \sum_{j_1 \ldots j_n} {}^M g^{(m)}_{(j_1 \ldots j_n)} Z^{(\bar{m})}_{j_1 \ldots j_n}.$$

Die $2l+1$ Funktionen ${}^M g^{(m)}_{(j_1 \ldots j_n)}$ und die $2\bar{s}+1$ Funktionen $Z^{(\bar{m})}_{j_1 \ldots j_n}$ sind, bei fester Wahl von $j_1 \ldots j_n$, definiert in bezug auf ein bestimmtes räumliches x, y, z-System. Ihre Normierung sei in Übereinstimmung mit den Gl. (111) getroffen. Bei Raumdrehung transformieren sich die $g^{(m)}$ bzw. die $Z^{(\bar{m})}$ sodann linear untereinander wie die Monome $\xi^{l+m}\eta^{l-m}$ bzw. $\bar{\xi}^{\bar{s}+\bar{m}}\bar{\eta}^{\bar{s}-\bar{m}}$, wenn ξ, η und $\bar{\xi}, \bar{\eta}$ sich beide wie die Einheitsspinfunktionen transformieren [vgl. (114), (118)]. Aus der *symbolischen Darstellung*

$${}^M\varphi^{(m,\bar{m})} = \xi^{l+m}\eta^{l-m}\bar{\xi}^{\bar{s}+\bar{m}}\bar{\eta}^{\bar{s}+\bar{m}} \tag{169 A}$$

ist daher genau zu entnehmen, wie die Funktionen ${}^M\varphi^{(m,\bar{m})}$ sich bei Raumdrehung untereinander transformieren. Bedeutet in der Linearkombination

$$\begin{aligned} \Phi_j &= (\xi\bar{\eta} - \eta\bar{\xi})^{-j+l+\bar{s}}\,(u\xi + v\eta)^{j+l-\bar{s}}\,(u\bar{\xi} + v\bar{\eta})^{j-l+\bar{s}} \\ &= \sum_{m_j=j}^{-j} u^{j+m_j} v^{j-m_j} \binom{2j}{j+m_j} \Phi_j^{(m_j)} \end{aligned} \tag{169 B}$$

u, v ein konstanter Spinor, so ist Φ_j drehungsinvariant, und das dritte Glied ist genau mit (114) vergleichbar. Durch Koeffizientenvergleich im zweiten und dritten Gliede kann man $\Phi_j^{(m_j)}$ explizite als Linearkombination der $\xi^{l+m}\eta^{l-m}\bar{\xi}^{\bar{s}+\bar{m}}\bar{\eta}^{\bar{s}-\bar{m}}$ schreiben. Ersetzt man diese wieder durch ${}^M\varphi^{(m,\bar{m})}$, so hat man damit eine explizite Darstellung der Wellenfunktionen gefunden, die vorgegebenen Quantenzahlen j, m_j des Gesamtsystems entsprechen; in (169 B) werden sie zusammengefaßt symbolisch dargestellt. Man sieht, daß j in dieser Formel eben nur die Werte (169) annehmen kann.

Viele Eigenschaften von Systemen gekoppelter Vektoren können sofort mit Hilfe von (169 B) errechnet werden[1]; vor allem erweist diese Formel gute Dienste bei der Ableitung der quantenmechanischen *Intensitätsformeln* (Intensitätsverhältnisse im ZEEMAN-Effekt und im Multiplett).

Der Multiplettzustand wird also durch die Spinkräfte in $(2\bar{s}+1)$ oder $(2l+1)$ Zustände aufgespalten, je nachdem $\bar{s} < l$ oder $\bar{s} > l$; jeder Zustand entspricht einem der Werte j für die totale Impulsmomentquantenzahl und

[1]) H. A. KRAMERS, Proc. Acad. Amsterdam **33**, 953. 1930; **34**, 965. 1931; H. C. BRINKMAN, Diss. Utrecht, 1932; Z. Physik **79**, 753. 1932.

weist eine $(2j+1)$-fache Entartung auf. Die Größe der Aufspaltung berechnet man leicht aus (167). Es gilt ja:

$$(\vec{M}\vec{S}) = \tfrac{1}{2}\{J^2 - M^2 - S^2\} = \frac{\hbar^2}{2}\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\},$$

und man hat:

$$\begin{aligned} {}^{M}E' - {}^{M}E = \alpha_0 &+ \tfrac{1}{2}\alpha_1\hbar^2\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\} \\ &+ \tfrac{1}{4}\alpha_2\hbar^4\{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)\}^2. \end{aligned} \tag{170}$$

Der erste Term ist eine belanglose Konstante; der zweite gibt die LANDÉsche Formel für die *Aufspaltung von Multipletts in Atomspektren*; der dritte Term gibt ein Zusatzglied, das bei den meisten Anwendungen sehr klein gegen das zweite ist, besonders aber beim He I- und Li II-Spektrum eine wichtige Rolle spielt[1]).

In vielen Fällen ist die Multiplizität von Spektraltermen sofort auf das oben gegebene einfache Schema zurückzuführen: ein stationärer Zustand ohne Spinkräfte besitzt eine $(2l+1)$-fache Bahnentartung, infolge seiner Bahnmomentquantenzahl l, und außerdem eine $(2s+1)$-fache Spinentartung. Es liegen keine Spektralterme anderer Multiplizität in der Nähe. Die Spinkräfte verursachen eine Aufspaltung der beschriebenen Art in Terme, deren Wellenfunktion nur kleine Beimischungen anderer Spinmultiplizität aufweisen. Man redet in einem solchen Fall von RUSSELL-SAUNDERS-Koppelung und beschreibt die Terme durch die Symbole ${}^{M}S_j$, ${}^{M}P_j$, ${}^{M}D_j$, ${}^{M}F_j$, ${}^{M}G_j$.... Der Index links oben bezieht sich auf die Spinmultiplizität, der Index rechts unten gibt den Wert der Quantenzahl j. Die Buchstaben $S, P, D, F, G, \ldots$, die man aus historischen Gründen beibehalten hat, beziehen sich bzw. auf die Werte 0, 1, 2, 3, 4, ... der Quantenzahl l. Systematischer könnte man das Symbol ${}^{M}l_j$ einführen.

Betrachtet man die verschiedenen Spektralterme in einem Atom, die eine und dieselbe Spinmultiplizität $M = 2s+1$ besitzen, so werden sie für $l \geqq s$ in $2s+1$ Terme aufgespalten, für $l < s$ aber in eine ungerade Anzahl $2l+1$. *Die maximal vorkommende Multiplizität bei einem System zusammengehöriger Spektralterme* (ihre Zusammengehörigkeit ist empirisch eng mit den Spektren selbst verbunden und erfordert zu ihrer theoretischen Analyse die Theorie der spontanen Strahlungssprünge: vgl. Abschn. 8, S. 419) *ist also gleich der Spinmultiplizität.* Die im Vorhergehenden diskutierte Sachlage bei den Atomspektren ist historisch der Ausgangspunkt für die Entwicklung der Theorie des N-Elektronensystems gewesen; hierher stammt auch die Terminologie der „Multipletts", die wir bei unserer allgemeinen theoretischen Behandlung der Mehrelektronensysteme auf der Grundlage des PAULI-Prinzips von Anfang an zugrunde gelegt haben.

[1]) Vgl. H. BETHE, Handbuch der Physik Bd. **24**, 1, S. 385ff.

§ 80. Zusammensetzung von Mehrelektronensystemen. Homöopolare chemische Valenz.

Zwei Systeme mit bzw. N_1 und N_2 Elektronen mögen sich an verschiedenen Stellen im Raum befinden, derart, daß sie in erster Näherung unabhängig sind. Einfachheitshalber vernachlässigen wir alle Spinkräfte und nehmen an: Das erste System befindet sich in einem nur in bezug auf den Spin entarteten Multiplettzustand der Multiplizität $M_1 = 2\bar{s}_1 + 1$; ähnlich für das zweite: $M_2 = 2\bar{s}_2 + 1$. Wir numerieren die Elektronen von 1 bis N $(= N_1 + N_2)$. Die Eigenfunktionen und Energien der beiden Zustände seien:

$$\underset{E_1}{{}^{M_1}\varphi_1^{(m_1)}(1, 2, \ldots N_1)} \quad \text{und} \quad \underset{E_2}{{}^{M_2}\varphi_2^{(m_2)}(N_1 + 1, \ldots N_1 + N_2)},$$

wo m_1 und m_2 die magnetischen Spinquantenzahlen sind. Ihr Produkt $\varphi_1\varphi_2$ ist eine angenäherte Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtsystems. In dieser Lösung sind alle Wechselwirkungen zwischen den Elektronen $1, \ldots, N_1$ einerseits und $N_1 + 1, \ldots, N_1 + N_2$ andrerseits vernachlässigt. Permutieren wir in diesem Produkt die Nummern 1 bis N in irgendeiner Weise, so entspricht dies einer anderen Verteilung der Elektronen über die zwei Systeme, es bleibt aber eine Lösung. Aus allen permutierten Produkten baut man diejenige angenäherte Lösung auf, die das Ausschließungsprinzip befriedigt:

$$\Phi^{(m_1 m_2)} = \sum_P \delta_P P\, {}^{M_1}\varphi_1^{(m_1)}(1, 2, \ldots N_1)\ {}^{M_2}\varphi_2^{(m_2)}(N_1 + 1, \ldots N_1 + N_2), \quad (171)$$

wo P sich auf alle Permutationen der Zahlen $1, \ldots, N$ bezieht. Für viele Anwendungen ist es wichtig, zu beachten, daß (171) auch dann eine gute Annäherung sein kann, wenn die Wechselwirkung zwischen den Systemen zwar groß ist, aber derart, daß die Wirkung von System 1 auf 2 durch ein festes äußeres Kraftfeld zu ersetzen ist, und umgekehrt. Diesen Kraftfeldern soll dann schon Rechnung getragen sein bei der Konstruktion der Eigenfunktionen φ_1 und φ_2.

Die $(2\bar{s}_1 + 1)(2\bar{s}_2 + 1)$ Funktionen $\Phi^{(m_1 m_2)}$ bilden keinen reinen Multiplettzustand: man kann sie aber in ihre Multiplettanteile zerlegen. Das heißt, man kann solche Linearkombinationen

$${}^{M}\Phi = \sum {}^{M}a_{m_1 m_2}\, \Phi^{(m_1 m_2)} \quad (172)$$

suchen, daß die ${}^{M}\Phi$ Multiplettfunktionen des Gesamtsystems sind. Dieses Problem ist nun, wie man leicht sieht, mathematisch genau dasselbe wie das im vorigen Paragraphen behandelte Problem der Zusammensetzung zweier Vektoren. Diese Vektoren kann man mit Recht die Gesamtspinvektoren $\vec{S}_1$ und $\vec{S}_2$ der zwei Teilsysteme nennen, obgleich sie nicht linear aus den Spin-

vektoren von N_1 bzw. N_2 bestimmten Elektronen aufgebaut sind[1]). Ohne die Frage nach den Koeffizienten ${}^{M}a_{m_1 m_2}$ in (172) zu berühren, kann man also sofort sagen: Bei der formalen Zusammensetzung der beiden Systeme sind folgende Spinquantenzahlen (und entsprechende Multiplizitäten) des Gesamtsystems möglich:

$$\bar{s} = \bar{s}_1 + \bar{s}_2, \quad \bar{s} = \bar{s}_1 + \bar{s}_2 - 1, \ldots \bar{s} = |\bar{s}_1 - \bar{s}_2|, \quad M = 2\bar{s} + 1. \tag{173}$$

Zu jedem $\bar{s}$ gibt es jeweils *ein* System von M Zuständen ${}^{M}\Phi^{(m)}$, den M Möglichkeiten für die magnetische Quantenzahl m ($|m| \leqq \bar{s}$) entsprechend.

Sind nun die Systeme so nahe beieinander, daß die individuelle Wechselwirkung ihrer Elektronen nicht mehr vernachlässigbar ist, so wird (noch immer werden die Spinkräfte vernachlässigt) der Energiezustand des Systems aufspalten in so viele Multiplettzustände, als durch (173) angegeben wird ($2\bar{s}_1 + 1$ oder $2\bar{s}_2 + 1$, je nachdem $\bar{s}_1 < \bar{s}_2$ oder $\bar{s}_1 > \bar{s}_2$). Mittelt man den genauen Energieoperator des ganzen Systems über die Zustände nullter Näherung, so kommt eine Matrix heraus, deren Zeilen und Kolonnen sich auf m_1, m_2 beziehen:

$$H_{m_1 m_2,\, m_1' m_2'} = \int \Phi^{(m_1 m_2)*} H_{\mathrm{op}} \Phi^{(m_1' m_2')}\,.$$

Diese Matrix muß aber drehinvariant sein, da die Spins ja frei stehen, und besitzt also die Form:

$$H_{m_1 m_2,\, m_1' m_2'} \to C_0 + C_1(\vec{S}_1 \vec{S}_2) + C_2(\vec{S}_1 \vec{S}_2)^2 + \cdots, \tag{174}$$

wobei die höchste vorkommende Potenz die niedrigste der Zahlen $2\bar{s}_1$ und $2\bar{s}_2$ sein kann (vgl. S. 258). In praxi treten nur die zwei ersten Terme auf. Die Energien haben also die Form:

$${}^{M}E = {}^{M_1}E_1 + {}^{M_2}E_2 + c_0 + c_1\{\bar{s}(\bar{s}+1) - \bar{s}_1(\bar{s}_1+1) - \bar{s}_2(\bar{s}_2+1)\}. \tag{175}$$

Einem Beispiel für diese Sachlage sind wir schon in § 74 begegnet, wo das Problem zweier Elektronen, die in erster Näherung unabhängig sind, behandelt wurde. Die Aufspaltung in einem Tripletterm der Energie $(E_0 - A)/(1-C)$ und einen Singuletterm der Energie $(E_0 + A)/(1+C)$ [vgl. (75)] entspricht in der Tat genau der Wirkung einer Störungsenergie

$$C_0 + C_1(\vec{S}_1 \vec{S}_2)$$

auf das System; C_0 und C_1 hängen in einfacher Weise mit dem Mittelwertintegral (70) und dem Austauschintegral (76) zusammen. Die Koeffizienten C_1, C_2

[1]) Bei einer Raumdrehung gehen die $\Phi^{(m_1 m_2)}$ in neue $\Phi'^{(m_1' m_2')}$ über, die sich in den alten $\Phi^{(m_1 m_2)}$ ausdrücken lassen gemäß der Invarianzeigenschaft (bei geeigneter Normierung):

$$\sum_{m_1 m_2} u_1^{\bar{s}_1 + m_1} v_1^{\bar{s}_1 - m_1} u_2^{\bar{s}_2 + m_2} v_2^{\bar{s}_2 - m_2} \Phi^{(m_1 m_2)} = \sum_{m_1 m_2} u_1'^{\bar{s}_1 + m_1} \ldots \Phi'^{(m_1 m_2)}$$

genau wie wenn die $\Phi^{(m_1 m_2)}$ die Produkte von Eigenfunktionen zweier bestimmter Impulsmomentvektoren wären.

in (174) hängen ebenfalls mit Austauschintegralen allgemeinerer Art zusammen; sie werden ja berechnet mit Hilfe von Integralen des Typus

$$\int \varphi'^* W \varphi'' \, d\tau \,,$$

wo W die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen enthält, und wo φ', φ'' zwei verschiedene Näherungslösungen der spinlosen SCHRÖDINGER-Gleichung des Gesamtsystems sind, für die die Elektronen in verschiedener Weise über die zwei Einzelsysteme verteilt sind.

Auf der im Vorhergehenden besprochenen Grundlage beruht die *schematische Theorie der homöopolaren chemischen Valenz*, die von HEITLER und LONDON, in Anlehnung an ihre Berechnungen über das Wasserstoffmolekül, aufgestellt wurde[1]). In dieser Theorie fragt man nach den Energieverhältnissen in einem System von zwei Atomen, jedes in seinem Grundzustand, wenn allmählich kleinere Abstände der Atome in Betracht gezogen werden. Nennen wir a den Abstand, so sind die Koeffizienten $C_0, C_1, \ldots$ Funktionen von a. Angenommen wird: (1) $C_0(a)$ ist immer positiv und wächst immer von Null an, wenn a von ∞ kommend abnimmt; (2) der Koeffizient $C_1(a)$ (weitere Koeffizienten wollen wir nicht in Betracht ziehen; ebensowenig die Erschwerungen, die dadurch hereinkommen, daß φ' und φ'' nicht genau orthogonal sind [vgl. das C auf S. 348]) ist anfänglich ebenfalls positiv, wenn a von ∞ kommend, abnimmt. Als Konsequenz ergibt sich dann, daß der niedrigste Energiezustand des Gesamtsystems einer Spinquantenzahl $|s_1 - s_2|$ entspricht: Ist z. B. $s_1 < s_2$, so haben in diesem Zustand die s_1 Elektronenspins des ersten Systems sich antiparallel zu denen des zweiten gestellt: *die Spins haben die „Neigung", einander zu kompensieren.* Schließlich wird angenommen: (3) $C_1(a)$ ist so groß, daß die Energie dieses tiefsten Zustandes kleiner ausfällt als die Energie bei großem Abstand der Atome. Das bedeutet: die Atome werden sich zu einem Molekül zusammenschließen.

Diese Annahmen treffen zu bei einigen sehr einfachen Systemen, die man durchrechnen kann: Zwei Wasserstoffatome im Grundzustand (Dublettzustand) geben bei Annäherung Aufspaltung in einen Tripletterm und einen Singulettterm. Der letztere liegt am tiefsten und entspricht einer Bindung (Bildung des H_2-Moleküls). Ein He-Atom (Singulettzustand) und ein Wasserstoffatom, ebenso zwei He-Atome stoßen einander ab. Hier kam nur die Konstante $C_0(a)$ in Frage.

Diese Betrachtungen (ebenso wie die allgemeineren Betrachtungen im Vorhergehenden) können leicht auf mehr als zwei Atome verallgemeinert werden. Allgemein wäre ihnen zufolge die Anzahl der „Valenzstriche" eines Atoms der Anzahl der freien Spins (d. h. $2\bar{s}$, das Doppelte der Spinquantenzahl) in seinem Grundzustand gleich. Nähere Untersuchungen haben gelehrt[2]), daß diese

[1]) W. HEITLER u. F. LONDON, Z. Physik **44**, 455. 1927.

[2]) Vgl. W. HEITLER, Handbuch der Radiologie Bd. VI, 2. Aufl., Teil 2; F. HUND, Handbuch der Physik Bd. **24**, 1; L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1367. 1931.

Valenztheorie nicht imstande ist, allen Erscheinungen Rechnung zu tragen. Eine der größten Schwierigkeiten, die sich der Entwicklung einer physikalischen Valenztheorie mit einfachen Regeln entgegenstellt, bildet der Umstand, daß die Wechselwirkung von zwei Atomen im Molekülverband so stark ist, daß im fertigen Molekül die Züge, welche den Bewegungszustand der leichtgebundenen Elektronen im isolierten Atom kennzeichneten, praktisch alle verwischt sind. Von einer Störungstheorie in erster Annäherung — und darauf gehen die schematischen Valenztheorien hinaus — kann man daher keine zwingenden Resultate erwarten.

8. Die elektromagnetische Strahlung.

§ 81. Quantentheorie der Strahlung und Quantenelektrodynamik.

Die bisher behandelte Quantenmechanik atomarer Systeme war eine Verallgemeinerung der klassischen Punktmechanik. Es wurde operiert mit den Begriffen „Ort" und „Impuls" eines Teilchens; der Beeinflussung von Teilchen durch äußere Felder und ihrer Wechselwirkung wurde im HAMILTONschen Energieausdruck Rechnung getragen durch Terme, welche Funktionen sind von Orts- und Impulskoordinaten. Die Einführung der „Spinkoordinate" und des „Spinimpulsmomentes" eines Teilchens in Abschnitt 6 brachte keine wesentliche Abweichung von dem allgemeinen Schema der Punktmechanik; noch immer konnte eine Deutung der physikalischen Erscheinungen erreicht werden an Hand von Wellenfunktionen, deren Argumente die Teilchenkoordinaten sind.

Schon in der klassischen Physik hatte sich jedoch das Schema der Punktmechanik als unzureichend herausgestellt. Am einfachsten folgt dies aus der Forderung der Invarianz der Naturgesetze gegen LORENTZ-Transformationen; diese hat ja eine endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit aller Kraftwirkungen zur Folge. Die kausale Wechselwirkung zwischen räumlich getrennten Teilchen kann nur durch ein „Feld" vermittelt werden, das auch selbst Träger von Energie und Impuls ist. Eine solche Feldtheorie führt uns eben die klassische Elektronentheorie mit ihren linearen Feldgleichungen für das elektromagnetische $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$-Feld vor Augen: Die Existenz geladener Elementarteilchen tritt in ihr sozusagen als ein fremdes, von der Erfahrung gefordertes Element auf, und die Schwierigkeiten, die der Dualismus Feld — Teilchen der klassischen Physik bereitete, haben bis heute keine befriedigende Lösung gefunden (Frage der Ausdehnung und Struktur der Elektronen; vgl. S. 10[1]). Ungeachtet ihres

[1]) Mehrere Autoren haben versucht, die klassische Elektronentheorie derart abzuändern, daß die Existenz von punktförmigen Elektronen als ihre natürliche Konsequenz erscheint. Im Rahmen der allgemeinen Relativitätstheorie, die sowieso nicht streng lineare Feldgleichungen liefert, hat u. a. EINSTEIN (S.-B. Berlin 1919, S. 349) sich in dieser Richtung betätigt. Auf der Basis der speziellen Relativitätstheorie wurde von BORN und INFELD und ihren Mitarbeitern (Proc. Roy. Soc. London **143**, **144** usw.) die Ansätze zu einer konsequenten nicht-linearen Feldtheorie mit punktförmigen Singularitäten entwickelt.

approximativen Charakters war die klassische Elektronentheorie imstande, eine in weitem Ausmaß anwendbare Beschreibung der Bewegungen der Elementarteilchen zu liefern. In nichtrelativistischer Näherung ist diese Beschreibung in erster Linie eine punktmechanische [vgl. (3. 76)]; außerdem wird sie aber in eingehender Weise den „Strahlungserscheinungen" gerecht, d. h. allen denjenigen Wechselwirkungserscheinungen zwischen Teilchen, bei denen angesichts der Erhaltungssätze die explizite Bezugnahme auf Energie- und Impulsverhältnisse im Felde unerläßlich ist.

Strahlungserscheinungen haben bei der historischen Entwicklung der Quantentheorie eine ausschlaggebende Rolle gespielt (PLANCK 1900, EINSTEIN 1905, BOHR 1913). Bei der modernen Entwicklung einer systematischen Quantentheorie in den Jahren 1924—1926 war die Aufmerksamkeit jedoch hauptsächlich auf die „Quantelung" der klassischen Punktmechanik gerichtet. Bald darauf gelang es aber — vor allem durch eine Arbeit von DIRAC aus dem Jahre 1927[1]) —, eine Quantentheorie der Strahlung aufzustellen, welche in analoger Weise durch Quantelung der klassischen Strahlungstheorie gewonnen wurde. EINSTEINS Auffassung der Lichtquanten und ihre elementaren Konsequenzen, die BOHRsche Frequenzbedingung, die quantentheoretische Dispersionsformel usw. erschienen jetzt in natürlicher und notwendiger Verknüpfung mit den rein punktmechanischen Eigenschaften von aus geladenen Teilchen aufgebauten Atomsystemen.

Diese DIRACsche Strahlungstheorie beruhte auf einer Spaltung des elektromagnetischen Feldes in einen konservativen Anteil, dessen Rolle in der rein punktmechanischen Beschreibung schon zum Ausdruck kommt, und in das eigentliche Strahlungsfeld, von dem DIRAC lehrte, wie es als ein Lichtquantenfeld aufzufassen ist. Gewisse einfache Züge der klassischen Elektronentheorie gingen dadurch aber verloren; so ist zum Beispiel die erwähnte Spaltung kein lorentzinvarianter Prozeß. Außerdem gibt es ja Probleme — z. B. Zusammenstoß sehr schneller Teilchen — wo es von vornherein gar nicht ersichtlich ist, wie die Spaltung genau vorzunehmen ist. Es haben darum mehrere Autoren sich bemüht — vor allem sind hier die Arbeiten von HEISENBERG und PAULI zu nennen[2]) — eine folgerichtige „Quantenelektrodynamik" aufzustellen, die allen Zügen der klassischen Elektronentheorie gerecht wird, und die auch solche Probleme zu lösen imstande ist, bei denen die engere Theorie DIRACS versagte. Es ist tatsächlich gelungen, eine solche Theorie zu schaffen; in vieler Hinsicht hat sie auch das geleistet, was man von ihr erwartete. Den oben erwähnten Schwierigkeiten der klassischen Elektronentheorie, die sich auf den Dualismus Feld — Teilchen beziehen, begegnet man aber in der Quantenelektrodynamik genau ebenso. Letztere ist, so gut wie erstere, eine approximative Theorie, und die Hoffnung, die bekannten Methoden der Quantentheorie seien ihrem

[1]) P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London **114**, 243, 710. 1927.

[2]) W. HEISENBERG u. W. PAULI, Z. Physik **56**, 1. 1929; **59**, 168. 1929.

Wesen nach imstande, nähere Aufschlüsse über die Natur der Elementarteilchen zu geben, hat sich im großen und ganzen nicht bestätigt.

Eben im Hinblick auf den vorläufigen Charakter der heutigen Quantenelektrodynamik wollen wir uns in diesem Abschnitt hauptsächlich auf die Darstellung der DIRACschen Strahlungstheorie und ihrer gesicherten Anwendungen beschränken, die Fragen der eigentlichen Quantenelektrodynamik aber im wesentlichen unberücksichtigt lassen[1]).

Der Vorbereitung dienen die Paragraphen 82 bis 85, in denen gezeigt wird, wie weit man kommen kann, wenn man das Strahlungsfeld nicht quantelt. Einerseits wird dadurch die Notwendigkeit der Strahlungsquantelung klar herausgestellt; andrerseits haben wir Gelegenheit, einige wichtige Formeln für Absorption und Emission der Strahlung abzuleiten.

§ 82. Das nicht gequantelte Strahlungsfeld. Die Absorptionsübergänge.

Die schon behandelten Prinzipien der Quantenmechanik erlauben uns, der Wirkung eines vorgegebenen äußeren elektromagnetischen Feldes auf die Situation eines Atomsystems Rechnung zu tragen. Dieses Feld wird durch ein skalares Potential Φ und ein Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ gekennzeichnet [vgl. (2. 99)], und sein Einfluß wird an Hand gewisser Terme im Energieoperator beschrieben. Bei nicht streng relativistischer Rechnung sind die betreffenden Terme in den Formeln (2.102) (Einteilchenproblem ohne Spin), (3. 76) (Mehrteilchenproblem ohne Spin), (6. 23) (Einteilchenproblem mit Spin) und (6. 32), (6. 33) (Mehrteilchenproblem mit Spin) näher angegeben. Bei Berücksichtigung der Spins enthalten sie neben Φ und $\vec{\mathfrak{A}}$ auch die Feldgrößen $\vec{\mathfrak{E}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ selbst. In der relativistischen DIRACschen Theorie des Einelektronenproblems [vgl. (6. 164)] treten nur Φ und $\vec{\mathfrak{A}}$ auf.

Es kann nun vorkommen, daß das äußere Feld ganz oder teilweise von einer elektromagnetischen Strahlung herrührt; die erwähnten Formeln ermöglichen es daher, die Wirkung der Strahlung auf die Materie zu berechnen. Da das Strahlungsfeld immer zeitlich variabel ist, wird die Energie des Systems bei einer solchen Rechnung sich als nicht konstant herausstellen, d. h. die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie ist zeitabhängig. Bei den meisten praktisch vorkommenden Problemen wird man die Strahlungswirkung als kleine Störung auffassen dürfen und die energetischen Verhältnisse am einfachsten an Hand der Energiefunktion des ungestörten Problems diskutieren. Dabei wird sich nun folgendes herausstellen: Die Verteilung der ungestörten Energie über ihre möglichen Werte (das ungestörte System sei als konservativ vorausgesetzt)

[1]) Betreffs der Quantenelektrodynamik verweisen wir auf PAULIS Handbuchartikel (Handb. d. Physik Bd. **24**, 1. 1933. Springer) und HEITLERS Buch „Quantum theory of radiation" (Oxford 1936).

zeigt, unter dem Einfluß der Strahlung, nicht nur ein schnellperiodisches „Zittern", das der Amplitude des Strahlungsfeldes proportional ist (schon bei einem konstanten Störungsfeld würde das auftreten), sondern sie wird auch säkulare Änderungen erleiden, die im Laufe der Zeit beliebig anwachsen können, und die als *positive oder negative Absorption von Strahlungsenergie* gedeutet werden können.

Wir wollen diesen Gedankengang rechnerisch im einzelnen verfolgen. Ein Strahlungsfeld wird nach der klassischen Theorie als eine singularitätsfreie Lösung der MAXWELLschen Gleichungen für den leeren Raum beschrieben; es kann immer als Superposition von monochromatischen ebenen Wellen aufgefaßt werden:

$$\vec{\mathfrak{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{\mathfrak{A}}}{\partial t}, \quad \vec{\mathfrak{H}} = \operatorname{rot} \vec{\mathfrak{A}}, \quad \operatorname{div} \vec{\mathfrak{A}} = 0 \tag{1}$$

$$\begin{aligned} \vec{\mathfrak{A}} &= \sum_\lambda \vec{\mathfrak{A}}_\lambda = \mathfrak{Re} \sum_\lambda \vec{\mathfrak{A}}^0_\lambda e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} - \nu_\lambda t)} && \nu_\lambda = c\,\sigma_\lambda, \\ &= \tfrac{1}{2} \sum_\lambda (\vec{\mathfrak{A}}^0_\lambda e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} - \nu_\lambda t)} + \vec{\mathfrak{A}}^{0*}_\lambda e^{-2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} - \nu_\lambda t)}), && (\vec{\mathfrak{A}}^0_\lambda \vec{\sigma}_\lambda) = 0. \end{aligned} \tag{2}$$

Die verschiedenen ebenen Wellen sind durch einen Index λ unterschieden: jede von ihnen wird durch ein divergenzfreies Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}_\lambda$ beschrieben, das vollständig durch einen Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ und einen darauf senkrechten komplexen Amplitudenvektor $\vec{\mathfrak{A}}^0_\lambda$ gekennzeichnet ist. Real- und Imaginärteil von $\vec{\mathfrak{A}}^0_\lambda$ stehen jeder für sich senkrecht auf $\vec{\sigma}$; sind sie parallel, so hat man mit linear polarisiertem Licht zu tun, stehen sie senkrecht zueinander und sind sie gleich groß, so hat man zirkular polarisiertes Licht vor sich. Die Frequenzen ν_λ sind alle positiv.

Das der Störung unterworfene System bestehe aus einer willkürlichen Anzahl von Teilchen; von den Spins sehen wir vorläufig ab. Der ungestörte Energieoperator möge $H^{(0)}_{\mathrm{op}}$ heißen. Die Wellenfunktionen der stationären Zustände seien durch das normierte Orthogonalsystem φ_k (Eigenwerte E_k) beschrieben. Wir bezeichnen denjenigen Teil des Vektorpotentials, der nicht zum störenden Strahlungsfeld gehört, mit $\vec{\mathfrak{A}}^H$ (ein solches Potential ist vorhanden, wenn das System sich in einem konstanten äußeren Magnetfelde befindet). Nach (2. 102), (3. 76) tritt $\vec{\mathfrak{A}}^H$ und das Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ der Strahlung in folgender Weise im Energieoperator auf:

$$-\sum_i \frac{e_i}{m_i c}(\vec{p}_i, \vec{\mathfrak{A}}^H_i + \vec{\mathfrak{A}}_i) + \sum_i \frac{e_i^2}{2 m_i c^2}(\vec{\mathfrak{A}}^H_i + \vec{\mathfrak{A}}_i)^2.$$

Dabei sind e_i und m_i Ladung und Masse des i-ten Teilchens, und der Index i bei $\vec{\mathfrak{A}}^H_i$ und $\vec{\mathfrak{A}}_i$ bedeutet, daß die Werte dieser Vektoren am Orte des i-ten

Teilchens zu nehmen sind. Für das Störungspotential der Strahlung finden wir also

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{op}}^{(1)} &= -\sum_i \frac{e_i}{m_i c}\,(\vec{p}_i - \frac{e_i}{c}\,\vec{\mathfrak{A}}_i^H, \vec{\mathfrak{A}}_i) + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2}\,\mathfrak{A}_i^2 \\ &= -\frac{1}{c}\sum_i (e_i \vec{v}_i, \vec{\mathfrak{A}}_i) + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2}\,\mathfrak{A}_i^2, \end{aligned} \tag{3}$$

wo $\vec{v}_i$ den Operator bedeutet, der der Geschwindigkeit $\dot{\vec{r}}_i$ des i-ten Teilchens zugeordnet ist[1]) (vgl. § 43):

$$\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i = \frac{i}{\hbar}\,(H^{(0)}\vec{r}_i - \vec{r}_i H^{(0)}) = \frac{1}{m_i}\,(\vec{p}_i - \frac{e_i}{c}\,\vec{\mathfrak{A}}_i^H). \tag{4}$$

Die $\vec{v}_i$ sind, wegen $\operatorname{div}\vec{\mathfrak{A}} = 0$, mit den $\vec{\mathfrak{A}}_i$ vertauschbar, so daß die Reihenfolge der Faktoren in (3) belanglos ist.

Schreiben wir nach (5. 64), (5. 67) für die Wellenfunktion

$$\psi = \sum_k \gamma_k \varphi_k e^{-i\frac{E_k t}{\hbar}}, \qquad \sum_k |\gamma_k|^2 = 1,$$

so gilt nach (5. 68) (Methode der Variation der Konstanten):

$$i\hbar\dot{\gamma}_k = \sum_l H_{kl}^{(1)} e^{2\pi i \nu_{kl} t}\gamma_l \qquad 2\pi\nu_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar} \tag{5}$$

$$H_{kl}^{(1)} = \int \varphi_k^* H_{\mathrm{op}}^{(1)} \varphi_l \quad \text{(Integration über alle Teilchenkoordinaten).} \tag{6}$$

Vergleich mit (2), (3) zeigt, daß die Matrixelemente $H_{kl}^{(1)}$ aus einer Anzahl Komponenten aufgebaut sind, die harmonisch mit der Zeit variieren. Wir schreiben das so:

$$H_{kl}^{(1)} = \sum_\varrho (kl)_\varrho\, e^{-2\pi i \nu_\varrho t},$$

wo die Frequenzen ν_ϱ sowohl positiv wie negativ sein können. Beschränken wir uns auf Störungen erster Ordnung, so können wir den zweiten Term auf der rechten Seite von (3) vernachlässigen und finden mittels (6) und (2) explizite:

$$H_{kl}^{(1)} = \sum_\lambda \{(kl)_\lambda e^{-2\pi i \nu_\lambda t} + (kl)_{-\lambda} e^{2\pi i \nu_\lambda t}\} \tag{7}$$

$$\left.\begin{aligned} (kl)_\lambda &= -\frac{1}{2c}\left(\vec{\mathfrak{A}}_\lambda^0, \int \varphi_k^* \Big(\sum_i e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}_i}\, e_i \vec{v}_i\Big)\varphi_l\right) \\ &= -\frac{1}{2c}\left(\vec{\mathfrak{A}}_\lambda^0, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\,(\varrho\vec{v})_{kl}\, dV\right) \qquad dV = dx\,dy\,dz \\ (kl)_{-\lambda} &= -\frac{1}{2c}\left(\vec{\mathfrak{A}}_\lambda^{0*}, \int e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\,(\varrho\vec{v})_{kl}\, dV\right) \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

$$(\varrho\vec{v})_{kl} = \sum_i \Big[\int \tfrac{1}{2}\,(\varphi_k^* e_i \vec{v}_i \varphi_l + \varphi_l e_i \vec{v}_i^* \varphi_k^*) \prod_{\substack{j \\ j \neq i}} dx_j\,dy_j\,dz_j\Big]_{x_i = x,\ y_i = y,\ z_i = z}. \tag{9}$$

[1]) Die Glieder, die der magnetischen Wechselwirkung der Elektronen entsprechen [DARWINsche Terme in (3. 76)], haben wir dabei vernachlässigt.

Dabei haben wir in (8) ein räumliches Vektorfeld $(\varrho\vec{v})_{kl}$ eingeführt, das durch (9) näher definiert ist, und das man als *das kl-Element der elektrischen Stromdichte des ungestörten Systems* zu bezeichnen pflegt[1]). (9) ist so zu verstehen, daß man den aus dem „Stromoperator" $e_i\,\vec{v}_i$ des i-ten Teilchens gebildeten Ausdruck $\frac{1}{2}(\varphi_k^*\, e_i\,\vec{v}_i\,\varphi_l + \varphi_l\, e_i\,\vec{v}_i^*\,\varphi_k^*)$ jeweils über die Koordinaten aller Teilchen integriert, mit Ausnahme des i-ten, sodann den Wert dieses Integrals am Orte $x_i = x$, $y_i = y$, $z_i = z$ betrachtet und die so erhaltenen Werte über alle Teilchen summiert.

Die Matrix $(\varrho\vec{v})_{kl}$ ist hermitesch, und man kann $(\varrho\vec{v})_{kl}\,dx\,dy\,dz$ deuten als das Matrixelement eines Operators, der die Stromwirkung aller im Volumelement $dx\,dy\,dz$ befindlichen Elektronen angibt. Ist nämlich die Funktion $F(x,y,z)$ innerhalb des am Orte x,y,z gelegenen Volumelementes gleich 1, außerhalb gleich Null, und schreibt man

$$F_i = F(x_i\,y_i\,z_i),$$

so ist der in Rede stehende Operator, nach Hermiteisierung, gleich (vgl. die ähnlichen Betrachtungen auf S. 164, 165)

$$(\varrho\vec{v})_{\mathrm{op}}\,dx\,dy\,dz = \tfrac{1}{2}\sum_i e_i\,(F_i\,\vec{v}_i + \vec{v}_i\,F_i). \tag{10}$$

Das kl-Element dieses Operators, dividiert durch $dx\,dy\,dz$, ist eben der Ausdruck (9)[2]). Für Einteilchenprobleme reduziert er sich auf [(vgl. 2.104)]:

$$(\varrho\,\vec{v})_{kl} = \frac{e}{2}(\varphi_k^*\,\vec{v}\,\varphi_l + \varphi_l\,\vec{v}^*\,\varphi_k^*) = \frac{e\hbar}{2mi}(\varphi_k^*\,\mathrm{grad}\,\varphi_l - \varphi_l\,\mathrm{grad}\,\varphi_k^*) - \frac{e^2}{mc}\vec{\mathfrak{A}}^H\varphi_k^*\,\varphi_l. \tag{11}$$

Zur Stromdichtematrix gesellt sich der Operator und die *Matrix der Ladungsdichte*:

$$(\varrho)_{\mathrm{op}}\,dx\,dy\,dz = \sum_i e_i\,F_i. \tag{12}$$

$$(\varrho)_{kl} = \frac{1}{dx\,dy\,dz}\int \varphi_k^* \sum_i e_i F_i\,\varphi_l = \sum_i e_i\Big[\int \varphi_k^*\,\varphi_l \prod_{\substack{j\\(j\neq i)}} dx_j\,dy_j\,dz_j\Big]_{x_i=x,\,y_i=y,\,z_i=z}. \tag{13}$$

Verallgemeinert man $(\varrho\vec{v})_{\mathrm{op}}$ und $(\varrho)_{\mathrm{op}}$ in (10) und (12) zu zeitabhängigen Operatoren (vgl. § 43), so beweist man unschwer (vgl. die analoge Rechnung S. 165):

$$\frac{\partial}{\partial t}[\varrho(t)]_{\mathrm{op}} + \mathrm{div}\,[\varrho\vec{v}(t)]_{\mathrm{op}} = 0.$$

---

[1]) Die Schreibweise ist im Anschluß an die Bezeichnung der Stromdichte in der klassischen Elektronentheorie gewählt.

[2]) Um die Gleichheit des ersten und zweiten Gliedes in der ersten der Gleichungen (8) zu beweisen, ist noch eine kleine Umrechnung erforderlich:

$$\int \varphi_k^*\,(\sum_i e^{2\pi i\,\vec{\sigma}\cdot\vec{r}_i}\vec{v}_i)\,\varphi_l = \int \varphi_l\,(\sum_i \vec{v}_i^*\,e^{2\pi i\,\vec{\sigma}\cdot\vec{r}_i})\,\varphi_k^*$$

$$= \frac{1}{2}\int\{\varphi_k^*\,(\sum_i e^{2\pi i\,\vec{\sigma}\cdot\vec{r}_i}\vec{v}_i)\,\varphi_l + \varphi_l\,(\sum_i e^{2\pi i\,\vec{\sigma}\cdot\vec{r}_i}\vec{v}_i^*)\,\varphi_k^*\} - \pi\hbar\,\vec{\sigma}\int\varphi_l \sum_i \frac{1}{m_i}\,e^{2\pi i\,\vec{\sigma}\cdot\vec{r}_i}\varphi_k^*.$$

Der letzte Term verschwindet nach skalarer Multiplikation mit $\vec{\mathfrak{A}}_\lambda^0$.

Sind die φ_k in (9) und (13) speziell Eigenfunktionen der Energie (für die Definition der betreffenden Matrizen ist das belanglos), so folgt[1]) [vgl. (4. 122)]

$$2\pi i \nu_{kl} (\varrho)_{kl} + \operatorname{div} (\varrho \vec{v})_{kl} = 0.$$

Wenden wir uns jetzt wieder der Strahlungsstörung zu. Einsetzen von (7) in (5) zeigt, daß säkulare Störungseffekte auftreten können, sobald das Strahlungsfeld Schwingungskomponenten ν_λ enthält, welche einer BOHRschen Übergangsfrequenz $|\nu_{kl}|$ (vgl. S. 159) gleich oder fast gleich sind. In diesem Falle wird (5) ja auf der rechten Seite Terme $e^{2\pi i(\pm \nu_\lambda + \nu_{kl})t}$ enthalten, die nicht oder sehr langsam mit der Zeit veränderlich sind, und gewisse γ_k-Werte können im Laufe der Zeit große Änderungen erleiden. Da $|\gamma_k|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß das System sich im Zustande φ_k befindet, darf man dieses Resultat so deuten: *Die einfallende Strahlung kann Übergänge eines Atomsystems von einem stationären Zustand zu einem anderen verursachen, wenn sie Schwingungskomponenten enthält, die in der Nähe einer Bohrschen Übergangsfrequenz liegen.*

Wir wenden obige Formeln auf den wichtigen Fall an, wo ein paralleles Bündel polarisierten Lichtes, dessen Energie kontinuierlich über das Spektrum verteilt ist, auf das System fällt. Letzteres möge sich zur Zeit $t = 0$ in dem Zustande φ_l befinden: $(\gamma_l)_{t=0} = 1$; wir fragen nach dem Übergang in den Zustand φ_k. Die Lichtenergie, die pro Zeiteinheit die Flächeneinheit durchquert, sei gemäß

$$\int \mathfrak{J}(\nu)\, d\nu$$

über die Frequenzskala verteilt, wo $\mathfrak{J}(\nu)$, jedenfalls in der Nähe von $|\nu_{kl}|$, eine „glatte" Funktion ist. Die Formel (2) ist jetzt so zu verstehen, daß sehr viele diskrete, nahe aneinander liegende ν_λ-Werte vorkommen, und zwar möge ihre Anzahl in einem Frequenzbereich $d\nu$ gleich $N_\lambda\, d\nu$ sein. Die entsprechenden $\vec{\sigma}_\lambda$ haben alle dieselbe oder praktisch dieselbe Richtung; die $\vec{\mathfrak{A}}^0_\lambda$ unterscheiden sich nur um komplexe Zahlenfaktoren; sie mögen daher in der Form

$$\vec{\mathfrak{A}}^0_\lambda = q_\lambda \vec{\mathfrak{a}} \tag{14}$$

geschrieben werden, wo $\vec{\mathfrak{a}}$ ein komplexer Einheitsvektor senkrecht zu $\vec{\sigma}$ ist:

$$(\vec{\mathfrak{a}}\vec{\sigma}) = 0, \qquad |\mathfrak{a}|^2 = 1. \tag{15}$$

Wir nehmen an, daß von einem wohldefinierten Mittelwert von $|q_\lambda|^2$ an jeder Stelle des Spektrums in der Nähe von $|\nu_{kl}|$ geredet werden kann, während man die Phasenunterschiede der q_λ als unabhängig verteilt ansehen darf. Aus dem

[1]) Hat man es mit „freien" Atomsystemen zu tun, so bilden die stationären Zustände eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit, der kontinuierlichen Variationsmöglichkeit des Gesamtimpulses entsprechend, und der Ort des Systems im Raume ist gänzlich unbestimmt. Ist es notwendig, dieser Freiheit des Systems explizite Rechnung zu tragen (vgl. S. 469), so empfiehlt sich oft, die hier eingeführten Begriffe der Stromdichtematrix und der Ladungsdichtematrix derart zu modifizieren, daß sie sich auf relative Koordinaten mit dem Schwerpunkt im Ursprung beziehen.

POYNTINGschen Ausdruck für den Energiestrom im Strahlungsfelde findet man dann leicht folgende Formel für $\mathfrak{J}(\nu)$:

$$\mathfrak{J}(\nu_\lambda) = \frac{\pi \nu_\lambda^2}{2c} \overline{|q_\lambda|^2} N_\lambda, \tag{16}$$

denn $\frac{2\pi i \nu_\lambda}{c} q_\lambda \vec{a}_\lambda$ ist die (komplexe) Amplitude des elektrischen Feldes für die Strahlungskomponente λ, und ihr Absolutquadrat, multipliziert mit $c/8\pi$, gibt eben das Zeitmittel des POYNTING-Vektors.

Während einer Zeit T, innerhalb deren γ_l noch immer praktisch gleich 1 bleibt, folgt aus (5) und (7):

$$i\hbar\dot{\gamma}_k = \sum_\lambda (kl)_\lambda e^{2\pi i(\nu_{kl}-\nu_\lambda)t} + \sum_\lambda (kl)_{-\lambda} e^{2\pi i(\nu_{kl}+\nu_\lambda)t}. \tag{17}$$

Ist $\nu_{kl} > 0$, d. h. untersucht man den Übergang nach einem Zustand höherer Energie (gewöhnliche oder *positive Absorption*), so kommen nur Terme der ersten Reihe im rechten Gliede in Betracht, und zwar nur für solche ν_λ-Werte, für die der Ausdruck

$$|(\nu_{kl} - \nu_\lambda) T|$$

unterhalb einer kleinen ganzen Zahl bleibt. Wir nehmen an, die Störung sei so schwach und T dürfe deshalb so groß gewählt werden, daß das dadurch ausgezeichnete Frequenzgebiet als sehr klein betrachtet werden darf. Integration von (17) ergibt

$$\gamma_k = \frac{1}{\hbar} \sum_\lambda (kl)_\lambda \frac{1 - e^{i\Delta_\lambda t}}{\Delta_\lambda} \quad (t < T), \tag{18}$$

wo als Abkürzung:

$$\Delta_\lambda = 2\pi(\nu_{kl} - \nu_\lambda)$$

eingeführt wurde. Für das Absolutquadrat von γ_k finden wir:

$$|\gamma_k|^2 = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|(kl)_\lambda|^2}_{(\nu_\lambda \approx \nu_{kl})} \cdot N_{\nu_{kl}} \int_{-\infty}^{+\infty} \left| \frac{1 - e^{i\Delta t}}{\Delta} \right|^2 \frac{d\Delta}{2\pi} = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|(kl)_\lambda|^2} N_{\nu_{kl}} t. \tag{19}$$

Dieser Ausdruck rührt von den Absolutquadraten der einzelnen Terme in der Reihe (18) her; die Summation durfte durch eine mit $N_{\nu_{kl}}/2\pi$ multiplizierte Integration über Δ ersetzt werden; die übrigen Produkte im vollständigen Ausdruck für $\gamma_k^* \gamma_k$ verschwinden im Mittel wegen der Unabhängigkeit in den Phasen der q_λ.

Der eingeführte Mittelwert des Absolutquadrates von $(kl)_\lambda$ bezieht sich auf diejenigen Strahlungskomponenten, die in unmittelbarer Nähe von ν_{kl} liegen. Sein Wert ist nach (8), (14)

$$\overline{|(kl)_\lambda|^2} = \frac{1}{4c^2} \overline{|q_\lambda|^2} \left| (\vec{a}, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} (\varrho \vec{v})_{kl} dV) \right|^2.$$

Durch Vergleich mit (16) sieht man also, daß (19) so geschrieben werden kann:

$$|\gamma_k|^2 = B_{l\to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) \frac{\Im(|\nu_{kl}|)}{c} t. \tag{20}$$

$$B_{l\to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) = \frac{1}{2\pi\hbar^2 \nu_{kl}^2} |(\vec{\mathfrak{a}}, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}\cdot\vec{r}} (\varrho \vec{v})_{kl} dV)|^2; \quad \nu_{kl} > 0, \quad |\vec{\sigma}| = \frac{\nu_{kl}}{c} \tag{21}$$

Für einen Übergang nach einem Zustand niedriger Energie (*negative Absorption*, bisweilen auch *induzierte Emission* genannt), hätte man durch ähnliche Rechnung und unter Berücksichtigung des hermiteschen Charakters von $(\varrho\vec{v})_{kl}$, folgenden Ausdruck bekommen:

$$B_{l\to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) = \frac{1}{2\pi\hbar^2 \nu_{kl}^2} |(\vec{\mathfrak{a}}, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}\cdot\vec{r}} (\varrho \vec{v})_{lk} dV|^2; \quad \nu_{kl} < 0, \quad |\vec{\sigma}| = |\nu_{kl}|/c \tag{22}$$

(20) lehrt uns: *Die Strahlung erzeugt für einen Quantensprung eine Wahrscheinlichkeit, die der Zeit und der Strahlungsintensität proportional ist.* Solche Übergangswahrscheinlichkeiten wurden zuerst von EINSTEIN im Jahre 1917 in seiner Quantentheorie der Temperaturstrahlung eingeführt[1]). *Die in (20) eingeführten Koeffizienten B bilden die natürliche Verallgemeinerung der von Einstein definierten B-Koeffizienten*, die sich auf die Wirkung allseitig einfallender, unpolarisierter Strahlung bezogen; war deren räumliche Energiedichte im Frequenzintervall $d\nu$ am Orte des Atomsystems durch $\varrho(\nu)d\nu$ gegeben, so setzte er die von der Strahlung induzierte Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit gleich

$$B_{l\to k}\varrho(|\nu_{kl}|).$$

In Übereinstimmung damit haben wir den Koeffizienten $B(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}})$ in (20) definiert, denn $(\Im/c)d\nu$ ist die Energiedichte des einfallenden Bündels im Frequenzbereich $d\nu$. $B(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}})$ bezieht sich auf eine vorgegebene Richtung $\vec{\sigma}$ und einen vorgegebenen Polarisationszustand $\vec{\mathfrak{a}}$ der einfallenden Strahlung. Immer gilt

$$B_{l\to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) = B_{k\to l}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}). \tag{23}$$

Die EINSTEINschen Koeffizienten B bekommt man offenbar durch Mittelung von $B(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}})$ über alle möglichen Einfallsrichtungen und Polarisationszustände; letzteres geschieht am einfachsten, indem man jeweils über zwei zueinander senkrechte Polarisationsrichtungen summiert. Das Resultat der Mittelungen kann erforderlichenfalls durch ein Doppelintegral über den Raum dargestellt werden.

Ist die Ausdehnung des bestrahlten Atomsystems klein verglichen mit der Wellenlänge der Strahlung, so darf man die Exponentialfunktion in (21), (22) gleich 1 setzen. Man führt mit Vorteil *den Operator* $\vec{P}_{\text{op}}$ *der elektrischen Polarisation*, oder *des Dipolmomentes*, ein:

$$\vec{P}_{\text{op}} = \sum_i e_i \vec{r}_i; \qquad \dot{\vec{P}}_{\text{op}} = \sum_i e_i \vec{v}_i. \tag{24}$$

[1]) A. EINSTEIN, Physik. Z. **18**, 121. 1917.

Das Integral in (21) wird dann gleich [vgl. (9)]

$$\int (\varrho \vec{v})_{kl} dV = \vec{P}_{kl} = 2\pi i \nu_{kl} \vec{P}_{kl} = 2\pi i \nu_{kl} \int \varphi_k^* \vec{P} \varphi_l,$$

und für den Koeffizienten B, der jetzt nur noch vom Polarisationsvektor abhängt, findet man

$$B_{l\to k}(\vec{\mathfrak{a}}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |(\vec{\mathfrak{a}} \vec{P}_{kl})|^2, \quad \nu_{kl} > 0. \tag{25}$$

Ebenso

$$B_{l\to k}(\vec{\mathfrak{a}}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |(\vec{\mathfrak{a}} \vec{P}_{lk})|^2, \quad \nu_{kl} < 0. \tag{26}$$

Für den EINSTEINschen Koeffizienten B folgt durch Mittelung über alle Richtungen von $\vec{\mathfrak{a}}$ unmittelbar

$$B_{l\to k} = B_{k\to l} = \frac{2\pi}{3\hbar^2} |\vec{P}_{kl}|^2. \tag{27}$$

Man kann die Formeln (21), (22) leicht verallgemeinern auf den Fall, daß der Spin der vorhandenen Elektronen mit in Betracht gezogen wird. Dazu ist Gl. (3) zu vervollständigen durch das Glied [vgl. (6. 23)]

$$H_{\text{op}}^{(1)}(\text{spin}) = \sum_{i\ (\text{Elektr})} \frac{e}{mc} (\vec{S}_i, \vec{\mathfrak{H}}_i + \frac{1}{2mc} [\vec{\mathfrak{E}}_i \vec{p}_i]).$$

Indem wir aus (1), (2) schließen:

$$\vec{\mathfrak{E}} = \mathfrak{Re} \sum_\lambda \vec{\mathfrak{A}}_\lambda^0 \, 2\pi i \sigma_\lambda \, e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} - \nu_\lambda t)}$$

$$\vec{\mathfrak{H}} = \mathfrak{Re} \sum_\lambda 2\pi i [\vec{\sigma}_\lambda \vec{\mathfrak{A}}_\lambda^0] \, e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} - \nu_\lambda t)}$$

tritt zu (8) ein Zusatzglied:

$$(kl)_\lambda (\text{spin}) = -\frac{e}{2mc} \Big(\vec{\mathfrak{A}}_\lambda^0, \int \varphi_k^* \sum_{i\ (\text{Elektr})} \Big[2\pi i \Big(\vec{\sigma}_\lambda - \frac{\sigma_\lambda}{2c} \vec{v}_i \Big), \vec{S}_i \Big] e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}_i} \varphi_l \Big). \tag{28}$$

Der erste Teil des angeschriebenen Integrals mit dem Faktor $\vec{\sigma}_\lambda$ im Integranden rührt vom Magnetfeld her. In der nichtrelativistischen Näherung, in der diese Formel ja nur gilt, überwiegt sein Einfluß, verglichen mit dem zweiten Teile (mit $\sigma_\lambda \vec{v}_i / 2c$), der vom elektrischen Felde stammt. Dieser erste Teil kann leicht[1]) in die zu (8) analoge Form umgewandelt werden.

$$(kl)_\lambda (\text{spin}) = -\frac{1}{2c} \Big(\vec{\mathfrak{A}}_\lambda^0, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} \, (\varrho \vec{v})_{kl} \, dV \Big), \tag{29}$$
$$\text{spin}$$

[1]) Man beachte $2\pi i \vec{\sigma}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}_i} \varphi_l = \text{grad}_i \{ e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}_i} \varphi_l \} - e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}_i} \text{grad}_i \varphi_l$.

wo das von $\vec{\sigma}_\lambda$ unabhängige räumliche divergenzfreie Vektorfeld $(\varrho\vec{v})_{kl}$, das Matrixelement der Dichte des sogenannten *Spinstroms*, gegeben ist durch

$$(\varrho\vec{v})_{kl} = \frac{i}{\hbar}\sum_{i\,(\text{Elektr})}\Big[\int(\varphi_k^*[\vec{S}_i, e\vec{v}_i]\varphi_l - \varphi_l[\vec{S}_i^*, e\vec{v}_i^*]\varphi_k^*)\prod_{j\neq i}dx_j\,dy_j\,dz_j\Big]_{x_i=x,\,y_i=y,\,z_i=z}. \tag{30}$$

Das Integralzeichen bedeutet hier nicht nur Integration über die angegebenen Raumkoordinaten, sondern auch Summation über alle Spinkoordinaten. Die Matrix (30) ist hermitesch; integriert über den ganzen Raum verschwindet sie. Für ein Einelektronenproblem besitzt sie die einfache Form

$$(\varrho\vec{v})_{kl} = \frac{e}{m}\sum(\varphi_k^*[\vec{S}\,\mathrm{grad}\,\varphi_l] + \varphi_l[\vec{S}^*\,\mathrm{grad}\,\varphi_k^*]),$$

wo Σ Summation über die Spinkoordinate bedeutet. Der oben erwähnte zweite Teil des Integrals (28) kann nicht mittels eines von $\vec{\sigma}$ unabhängigen Vektorfeldes dargestellt werden; wir wollen ihn im folgenden vernachlässigen.

Ganz unabhängig von dem Problem des Einflusses eines störenden Strahlungsfeldes ist der Spinstrom ein natürliches Mittel, um die magnetische Wirkung der Elektronenspins zu beschreiben. Man sieht das ein, wenn man den Ausdruck für die Spinenergie folgendermaßen schreibt:

$$H_{\mathrm{op}}^{(1)}(\mathrm{spin}) = \frac{e}{mc}\sum_i(\vec{S}_i\vec{\mathfrak{H}}_i) = \frac{e}{mc}\sum_i(\vec{S}_i, \mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{A}}_i) = \frac{ie}{\hbar mc}\sum(\vec{S}_i, [\vec{p}_i\vec{\mathfrak{A}}_i] + [\vec{\mathfrak{A}}_i\vec{p}_i])$$
$$= \frac{ie}{\hbar mc}\sum\{([\vec{S}_i\vec{p}_i]\vec{\mathfrak{A}}_i) - (\vec{\mathfrak{A}}_i[\vec{S}_i\vec{p}_i])\} = \frac{i}{\hbar c}\sum\{([\vec{S}_i, e\vec{v}_i]\vec{\mathfrak{A}}_i) - (\vec{\mathfrak{A}}_i[\vec{S}_i, e\vec{v}_i])\}.$$

Die Bestimmung der magnetischen Wirkung eines Systems ist gleichbedeutend mit der Berechnung der Wechselwirkungsenergie mit einem äußeren Magnetfelde. Ist $\vec{\mathfrak{A}}$ das Vektorpotential dieses Feldes, und fragt man nach der Matrix jener Wechselenergie in bezug auf ein normiertes Orthogonalsystem φ_k des ungestörten Systems, so erhält man für den von den Elektronenspins herrührenden Anteil:

$$H_{kl}^{(1)}(\mathrm{spin}) = \int\varphi_k^*\sum_i\frac{i}{\hbar c}\{([\vec{S}_i, e\vec{v}_i]\vec{\mathfrak{A}}_i) - (\vec{\mathfrak{A}}_i[\vec{S}_i, e\vec{v}_i])\}\varphi_l = -\frac{1}{c}\int(\vec{\mathfrak{A}}, (\varrho\vec{v})_{kl})dV,$$

wo $(\varrho\vec{v})_{kl}$ eben durch (30) gegeben ist.

Für den nicht von den Spins herrührenden Anteil würde man nach (3)

$$H_{kl}^{(1)} = -\frac{1}{2c}\int\varphi_k^*\sum_i[(e_i\vec{v}_i, \vec{\mathfrak{A}}_i) + (\vec{\mathfrak{A}}_i, e_i\vec{v}_i)]\varphi_l = -\frac{1}{c}\int(\vec{\mathfrak{A}}_i, (\varrho\vec{v})_{kl})\,dV$$

bekommen haben, wo $(\varrho\vec{v})_{kl}$, die Stromdichte bei Vernachlässigung der Spins, durch (9) definiert ist. Der Vergleich zwischen den beiden letzten Formeln zeigt die Berechtigung des Namens Spinstrom.

Zur Illustration berechnen wir die Matrixelemente des Spinstroms für ein Einteilchensystem in bezug auf die normierten orthogonalen Funktionen $\varphi_{k(+)} = \varphi_k(x\,y\,z)\,\xi$ und

$\varphi_{k(-)} = \varphi_k(x\,y\,z)\,\eta$ (ξ und η sind unsere üblichen Einheitsspinvektoren). (30) nimmt hier eine sehr einfache Form an (Σ bedeutet Summation über die Spinquantenzahl):

$$\begin{aligned}
(\varrho\vec{v})_{\substack{\text{spin}\\ k(+),\,l(+)}} &= -(\varrho\vec{v})_{\substack{\text{spin}\\ k(-),\,l(-)}} = \frac{e\,i}{m\hbar}\sum(\varphi_k^*\,\xi^*\,[\vec{S}\,\vec{p}]\,\varphi_l\,\xi - \varphi_l\,\xi\,[\vec{S}^*\,\vec{p}^*]\,\varphi_k^*\,\xi^*)\\
&= \frac{e\hbar}{2m}\left(-\vec{i}\,\frac{\partial}{\partial y} + \vec{j}\,\frac{\partial}{\partial x}\right)(\varphi_k^*\,\varphi_l)\\
(\varrho\vec{v})_{\substack{\text{spin}\\ k(-),\,l(+)}} &= \frac{e\,i}{m\hbar}\sum(\varphi_k^*\,\eta^*\,[\vec{S}\,\vec{p}]\;\varphi_l\,\xi - \varphi_l\,\xi\,[\vec{S}^*\,\vec{p}^*]\,\varphi_k^*\,\eta^*)\\
&= \frac{e\hbar}{2m}\left[\vec{i}\,i\,\frac{\partial}{\partial z} - \vec{j}\,\frac{\partial}{\partial z} + \vec{k}\left(\frac{\partial}{\partial y} - i\,\frac{\partial}{\partial x}\right)\right](\varphi_k^*\,\varphi_l)
\end{aligned} \tag{31}$$

Die Einheitsvektoren in der x-, y-, z-Richtung sind durch $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$ bezeichnet. Integration der Ausdrücke (31) über den Raum ergibt offenbar Null. Das Diagonalelement $(\varrho\vec{v})_{k(+),\,k(+)}$ würde den Spinstrom in einem stationären Zustand $\varphi_k\,\xi$ beschreiben. Setzt man $\varphi_k^*\,\varphi_k = I\,(x\,y\,z)$, so ist sein Wert gleich

$$(\varrho\vec{v})_{\substack{\text{spin}\\ k(+),\,k(+)}} = \frac{e\hbar}{2m}\left(-\vec{i}\,\frac{\partial I}{\partial y} + \vec{j}\,\frac{\partial I}{\partial x}\right). \tag{32}$$

Im Falle einer kugelsymmetrischen I-Verteilung (z. B. Grundzustand des Wasserstoffatoms) entspricht sie einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung der Dichte $\varrho = -eI$, in der jede Kugelschale (Radius r) mit der Winkelgeschwindigkeit $\frac{\hbar}{2m}\,\frac{d\ln I}{r\,dr}$ gleichförmig rotiert.

Nach der Rechenweise der klassischen Elektronentheorie würde das resultierende magnetische Moment des Spinstroms durch die Matrix

$$(\vec{\mu})_{k(\pm),\,l(\pm)} = \frac{1}{2c}\int[\vec{r},\,(\varrho\vec{v})_{\substack{\text{spin}\\ k(\pm),\,l(\pm)}}]\,dV$$

gegeben sein. Einsetzen von (31) gibt erwartungsgemäß

$$(\vec{\mu})_{k(\pm),\,l(\pm)} \to -\frac{e}{mc}\,(\vec{i}\,S_x + \vec{j}\,S_y + \vec{k}\,S_z)\cdot\delta_{kl}.$$

Um in den Ausdrücken (21), (22) für die Übergangswahrscheinlichkeiten die Elektronenspins mit zu berücksichtigen, braucht man zu dem Vektorfeld $(\varrho\vec{v})_{kl}$ nur noch den Spinstrom $(\varrho\vec{v})_{\substack{\text{spin}\\ kl}}$ zu addieren. Dabei ist zu beachten, daß jetzt nicht nur in (30), sondern auch in dem Ausdruck (9) für $(\varrho\vec{v})_{kl}$ über alle Spinkoordinaten der Teilchen zu summieren ist.

Auch in der DIRACschen streng relativistischen Theorie des Einelektronensystems wären die Formeln (21), (22) ohne weiteres verwendbar; in formaler Hinsicht ist die Berechnung von $(\varrho\vec{v})_{kl}$ hier sogar noch viel einfacher als in der nichtrelativistischen Theorie, denn als Energie der Störung durch ein Strahlungsfeld mit Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ erhält man nach (6. 164) den Ausdruck

$$H_{\text{op}}^{(1)} = e\,(\vec{x}\,\vec{\mathfrak{A}}) = \frac{e}{c}\,(\vec{v}\,\vec{\mathfrak{A}}), \tag{33}$$

wo $\vec{v}$ der Operator der Geschwindigkeit des Elektrons ist. Das in (3) auftretende Glied mit $\mathfrak{A}^2$ kommt hier nicht vor. Gleichung (8) für die Matrixelemente $(kl)_\lambda$

kann man beibehalten, und die Stromdichtematrix $(\varrho\vec{v})_{kl}$ wird einfach gegeben durch

$$\underset{\text{Dirac}}{(\varrho\vec{v})_{kl}} = -ec\sum\vec{\alpha}_{kl} = -ec\sum_{s,r}(\varphi_{s,r})^*_k\,\vec{\alpha}\,(\varphi_{s,r})_l, \tag{34}$$

wobei die Summation sich auf die diskreten Argumente s,r der DIRAC-Theorie bezieht, sich also über vier Terme erstreckt [vgl. z. B. (6. 169)].

Geht man, in nicht streng relativistischer Näherung, auf PAULIS zweikomponentige Darstellungsweise zurück, so muß voraussichtlich $\underset{\text{Dirac}}{(\varrho\vec{v})_{kl}}$ in zwei Teile zerfallen, von denen der erste dem „spinlosen" Strom (9), der zweite dem Spinstrome (30) entspricht (beide in der einfachen Form, die sich auf ein Einelektronenproblem bezieht). Wählt man für $\varphi_{s,r}$ die Darstellung, die auch (6. 184) zugrunde liegt, so kommt die in Rede stehende Trennung automatisch zum Vorschein.

Bei dieser Darstellung sind $\varphi_{s,+\frac{1}{2}}$ ($s = \pm 1/2$) die zwei „großen" Komponenten der Wellenfunktion, die mit den PAULIschen Komponenten φ_s ($s = \pm 1/2$) zu identifizieren sind; $\varphi_{s,-\frac{1}{2}}$ sind die kleinen Komponenten, für die gilt (vgl. S. 296):

$$\varphi_{s,-\frac{1}{2}} = \frac{1}{\varepsilon + mc}\,(\vec{\pi}\vec{\sigma})\,\varphi_{s,+\frac{1}{2}}.$$

Da $\vec{\alpha} = \varrho_x\vec{\sigma}$ geschrieben werden kann, folgt:

$$\begin{aligned}
&-ec\sum_{s,r}(\varphi_{s,r})_k^*\,\vec{\alpha}\,(\varphi_{s,r})_l \\
&\quad= -ec\sum_s\left\{(\varphi_s)_k^*\cdot\vec{\sigma}\,\frac{1}{\varepsilon+mc}\,(\vec{\pi}\vec{\sigma})\,(\varphi_s)_l + \frac{1}{\varepsilon^*+mc}\,(\vec{\pi}^*\vec{\sigma}^*)\,(\varphi_s)_k^*\,\vec{\sigma}\,(\varphi_s)_l\right\} \\
&\quad\approx -\frac{e}{2m}\sum_s\{(\varphi_s)_k^*\,\vec{\sigma}\,(\vec{\pi}\vec{\sigma})\,(\varphi_s)_l + (\varphi_s)_l\,\vec{\sigma}^*\,(\vec{\pi}^*\vec{\sigma}^*)\,(\varphi_s)_k^*\},
\end{aligned}$$

wobei wir $\varepsilon = mc$ setzten, d. h. Glieder mit c usw. im Nenner vernachlässigt haben.

Aus den Eigenschaften von $\vec{\sigma}$ (vgl. [6. 135]) folgt sofort:

$$\vec{\sigma}\,(\vec{\pi}\,\vec{\sigma}) = \vec{\pi} - i\,[\vec{\sigma}\,\vec{\pi}\,], \qquad \vec{\sigma}^*(\vec{\pi}^*\vec{\sigma}^*) = \vec{\pi}^* + i\,[\vec{\sigma}^*\vec{\pi}^*].$$

Auf dieser Formel beruht die in Rede stehende Trennung. Unter Weglassung des Index s und mit Berücksichtigung der Bedeutung von $\vec{\sigma}$ ($\vec{\sigma} = 2\vec{S}/\hbar$) und $\vec{\pi}$ (vgl. [6. 156]) findet man:

$$\begin{aligned}
\underset{\text{Dirac}}{(\varrho\vec{v})_{kl}} &\approx -\frac{e}{2}\sum(\varphi_k^*\,\vec{v}\,\varphi_l + \varphi_l\,\vec{v}^*\,\varphi_k) + \frac{ei}{\hbar}\sum(\varphi_k^*[\vec{S}\,\vec{v}]\,\varphi_l - \varphi_l\,[\vec{S}^*\,\vec{v}^*]\,\varphi_k^*) \\
&= (\varrho\vec{v})_{kl} + \underset{\text{spin}}{(\varrho\vec{v})_{kl}}.
\end{aligned}$$

Im zweiten Gliede dieser Gleichung bedeutet $\vec{v}$ wiederum den durch (4) definierten Operator:

$$\vec{v} = \frac{1}{m}\left(\vec{p} + \frac{e}{c}\,\vec{\mathfrak{A}}\right) = \frac{\vec{\pi}}{m}.$$

§ 83. Die Unzulänglichkeit einer Theorie ohne Strahlungsquantelung. Die klassische Theorie der Ausstrahlung.

Wenn die Resultate der in den vorhergehenden Seiten gegebenen Theorie auch richtig sein mögen, so sind sie doch sicher *unvollständig*, und die Korre-

spondenz mit der klassischen Elektronentheorie ist in einem wesentlichen Teil mangelhaft. Wenn in dieser Theorie ein System geladener Teilchen Strahlungsenergie absorbiert, so verschwindet diese Energie — dem Energieprinzip gemäß — aus dem Strahlungsfelde. Im einzelnen geht diese Kompensation so vor sich, daß das absorbierende System selbst eine Quelle sekundärer Strahlung wird, diese superponiert sich der Primärstrahlung und weist gerade solche Phasenbeziehungen zu ihr auf („kohärente Streuung"), daß dem Energieprinzip Genüge geleistet wird. In der vorstehenden Theorie war aber von einer Sekundärstrahlung nicht die Rede.

Nach der klassischen Theorie wird ein System Strahlung „aussenden", sobald die in ihm enthaltenen geladenen Teilchen Beschleunigungen aufweisen; die Sekundärstrahlung rührt speziell von denjenigen Bestandteilen in den Beschleunigungen her, die dem störenden Einfluß der Strahlung zu verdanken sind. Der Mangel der Theorie des vorgehenden Paragraphen ist tatsächlich das Fehlen einer Ausstrahlung, oder — wie man auch sagen kann —: *In dieser Theorie beeinflußt zwar das Strahlungsfeld die Teilchen, es fehlt aber die Rückwirkung der Teilchen auf das Strahlungsfeld.*

In der klassischen Elektronentheorie enthalten die inhomogenen Differentialgleichungen (2. 100) für die elektromagnetischen Potentiale $\Phi, \vec{\mathfrak{A}}$ den mathematischen Ausdruck für diese Rückwirkung. Integriert liefern sie die bekannten Ausdrücke

$$\Phi_P = \int \frac{\{\varrho\}_Q}{r_{PQ}}\, dV_Q + \Phi'_P, \quad \vec{\mathfrak{A}}_P = \int \frac{\{\varrho\vec{v}\}_Q}{c\, r_{PQ}}\, dV_Q + \vec{\mathfrak{A}}'_P, \tag{35}$$

in denen die geschweiften Klammern bedeuten, daß der Wert der betreffenden Größe zur Zeit $t - r_{PQ}/c$ zu nehmen ist (Retardierung), und wo Φ', $\vec{\mathfrak{A}}'$ Lösungen der homogenen Differentialgleichungen sind. Im Falle diskreter Teilchen nimmt (35) die bekannte Form der WIECHERT-LIÉNARDschen Potentiale an. Mittels (2. 99) berechnet man das vom Ladungstromsystem erzeugte elektromagnetische Feld. Es enthält die gewöhnlichen elektrischen (COULOMBschen) und magnetischen Kraftwirkungen, dazu aber noch eine Ausstrahlung, die man am einfachsten so kennzeichnet, daß man $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ für großen Abstand R vom Aufpunkt zum System nach Potenzen von $1/R$ entwickelt. Die Terme mit $1/R$ vertreten dabei die Strahlung.

Diese Terme übersieht man am einfachsten, wenn man ϱ und $\varrho\vec{v}$ nach harmonischen Zeitkomponenten entwickelt:

$$\varrho = \sum_\lambda \{(\varrho)_\lambda e^{2\pi i \nu_\lambda t} + (\varrho)^*_\lambda e^{-2\pi i \nu_\lambda t}\}; \quad \varrho\vec{v} = \sum_\lambda \{(\varrho\vec{v})_\lambda e^{2\pi i \nu_\lambda t} + (\varrho\vec{v})^*_\lambda e^{-2\pi i \nu_\lambda t}\}$$

$$2\pi i \nu_\lambda (\varrho)_\lambda + \operatorname{div} (\varrho\vec{v})_\lambda = 0, \qquad \nu_\lambda > 0. \tag{36}$$

Ist $\vec{\sigma}_\lambda$ ein Wellenvektor, der die Richtung System → Aufpunkt und die Absolutlänge $\sigma_\lambda = \nu_\lambda/c$ hat, so findet man:

$$\{\varrho\} = 2\,\mathfrak{Re} \sum_\lambda (\varrho)_\lambda\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, e^{2\pi i \nu_\lambda (t-R/c)}$$

$$\{\varrho\vec{v}\} = 2\,\mathfrak{Re} \sum_\lambda (\varrho\vec{v})_\lambda\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, e^{2\pi i \nu_\lambda (t-R/c)}.$$

Hier bedeutet R den Abstand vom Aufpunkt zu einem im Ladung-Strom-System gewählten Nullpunkt; von diesem aus ist der Radiusvektor $\vec{r}$ zu zählen, der einen Ort im System kennzeichnet. Die Strahlungsterme in Φ und $\vec{\mathfrak{A}}$ werden sodann:

$$\Phi_{\text{Ausstr}} = 2\,\mathfrak{Re}\, \frac{e^{2\pi i \nu_\lambda (t-R/c)}}{R} \int (\varrho)_\lambda\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV \tag{37}$$

$$\vec{\mathfrak{A}}_{\text{Ausstr}} = 2\,\mathfrak{Re}\, \frac{e^{2\pi i \nu_\lambda (t-R/c)}}{R} \int \frac{(\varrho\vec{v})_\lambda}{c}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV. \tag{38}$$

Um hieraus nach (2. 99) das $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$-Feld zu berechnen, ist es bequem, zu bemerken, daß, wenn rot $(\varrho\vec{v})_\lambda$ gleich Null wäre, dieses Feld sich gleich Null herausstellen würde, so daß, wenn $(\varrho\vec{v})_\lambda$ gemäß

$$(\varrho\vec{v})_\lambda = (\varrho\vec{v})_{\lambda_{\text{I}}} + (\varrho\vec{v})_{\lambda_{\text{II}}} \quad \begin{cases} \text{rot}\ (\varrho\vec{v})_{\lambda_{\text{I}}} = 0 \\ \text{div}\ (\varrho\vec{v})_{\lambda_{\text{II}}} = 0 \end{cases} \tag{39}$$

in einen wirbelfreien und einen quellenfreien Teil zerlegt wird, nur dieser letztere Teil zur Strahlung beiträgt, einem von (38) verschiedenen Vektorpotential:

$$\vec{\mathfrak{A}}'_{\text{Ausstr}} = \tfrac{1}{2} \sum_\lambda (\vec{\mathfrak{A}}_\lambda + \vec{\mathfrak{A}}^*_\lambda)$$

$$\vec{\mathfrak{A}}_\lambda = \frac{2}{cR}\, e^{2\pi i \nu_\lambda (t-R/c)} \int (\varrho\vec{v})_{\lambda_{\text{II}}}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV \tag{40}$$

$$= \frac{2}{cR}\, e^{2\pi i \nu_\lambda (t-R/c)} \int \{(\varrho\vec{v})_\lambda - \frac{\vec{\sigma}_\lambda}{\sigma_\lambda^2} (\vec{\sigma}_\lambda, (\varrho\vec{v})_\lambda)\}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV$$

entsprechend. Dieses Potential steht senkrecht zur Richtung System → Aufpunkt. Für das Strahlungsfeld selbst findet man:

$$\begin{aligned} \vec{\mathfrak{E}} &= \tfrac{1}{2} \sum_\lambda (\vec{\mathfrak{E}}_\lambda + \vec{\mathfrak{E}}^*_\lambda), & \vec{\mathfrak{H}} &= \tfrac{1}{2} \sum_\lambda (\vec{\mathfrak{H}}_\lambda + \vec{\mathfrak{H}}^*_\lambda) \\ \vec{\mathfrak{E}}_\lambda &= -2\pi i \sigma_\lambda \vec{\mathfrak{A}}_\lambda, & \vec{\mathfrak{H}}_\lambda &= -2\pi i [\vec{\sigma}_\lambda \vec{\mathfrak{A}}_\lambda]. \end{aligned} \tag{41}$$

Beweis. Das Integral in (38) kann man folgendermaßen umformen:

$$\int (\varrho\vec{v})_\lambda\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV = \frac{1}{\sigma_\lambda^2} \int \{[\vec{\sigma}_\lambda [(\varrho\vec{v})_\lambda, \vec{\sigma}_\lambda]] + \vec{\sigma}_\lambda (\vec{\sigma}_\lambda, (\varrho\vec{v})_\lambda)\}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV$$

$$= \frac{1}{2\pi i \sigma_\lambda^2} \Big[\vec{\sigma}_\lambda, \int \text{rot}\,(\varrho\vec{v})_\lambda \cdot e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV\Big] - \frac{\vec{\sigma}_\lambda}{2\pi i \sigma_\lambda^2} \int \text{div}\,(\varrho\vec{v})_\lambda \cdot e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV$$

$$= \int (\varrho\vec{v})_{\lambda_{\text{II}}}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV + \int (\varrho\vec{v})_{\lambda_{\text{I}}}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV$$

$$\downarrow$$

$$\frac{c\vec{\sigma}_\lambda}{\sigma_\lambda} \int (\varrho)_\lambda\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}\, dV.$$

Bei der entsprechenden Zerlegung von $\vec{\mathfrak{A}}$ in (38) bekommt man also erstens einen zur Richtung System → Aufpunkt ($\vec{\sigma}$) senkrechten Beitrag, der eben durch (40) gegeben ist, und einen zu $\vec{\sigma}$ parallelen Beitrag, der — bis auf den Faktor $\vec{\sigma}/\sigma$ — gleich Φ in (38) ist. Bei der Bildung von $\vec{\mathfrak{E}}$, $\vec{\mathfrak{H}}$ nach (2. 99) braucht nur der Exponentialfaktor $e^{2\pi i \nu_\lambda (t-R/c)}$ differenziert zu werden, gemäß:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\{e^{2\pi i\nu_\lambda(t-R/c)}\ldots\} = 2\pi i\sigma_\lambda\{e^{2\pi i\nu_\lambda(t-R/c)}\ldots\}$$

$$\mathrm{rot}\,\{e^{2\pi i\nu_\lambda(t-R/c)}\ldots\} = -2\pi i[\vec{\sigma}_\lambda, e^{2\pi i\nu_\lambda(t-R/c)}\ldots]$$

Dabei zeigt sich, daß die Terme, die von Φ_{Ausstr} und vom zu $\vec{\sigma}$ parallelen Anteil in $\vec{\mathfrak{A}}_{\mathrm{Ausstr}}$ herrühren, zusammen ein Feld Null liefern, während der zu $\vec{\sigma}$ senkrechte Anteil das Feld (41) liefert.

Man kann nun versuchen, die Formeln (40), (41) auf die Ausstrahlung von gequantelten Atomen zu übertragen. Da taucht aber sofort die Schwierigkeit auf, daß $\varrho\vec{v}$ in der Quantentheorie ein Operator ist; das elektromagnetische Feld der Ausstrahlung finden wir demnach durch (40) in der Form eines Operators dargestellt. *Das deutet darauf hin, daß in einer richtigen Strahlungstheorie die Feldgrößen von Anfang an als Operatoren, als q-Zahlen, aufgefaßt werden müssen, d. h.: das Strahlungsfeld ist zu quanteln.*

Exkurs über Multipolstrahlung. Durch (40) ist ein Vektorfeld definiert, das auf jeder Kugelfläche $R = \mathrm{const}$ senkrecht zum Radius steht und bis auf einen Faktor für jede Kugel dasselbe ist. Ein solches eindeutiges *Vektorfeld auf einer Kugel* kann nun in systematischer Weise in elementare Bestandteile zerlegt werden, in Analogie zu der Entwicklung eines skalaren Feldes auf einer Kugel nach Kugelfunktionen.

Zunächst seien Divergenz (div) und Rotation (rot) eines Vektorfeldes $\vec{\mathfrak{E}}$ auf der Kugel definiert gemäß

$$\mathrm{div}\,\vec{\mathfrak{E}} = \operatorname*{Lim}_{A\to 0}\frac{\oint \mathfrak{E}_n\,ds}{A}\,,\quad \mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = \operatorname*{Lim}_{A\to 0}\frac{\oint \mathfrak{E}_s\,ds}{A}, \tag{42}$$

wo ds das Linienelement einer geschlossenen Kurve ist, die die kleine Fläche A umschließt; $\mathfrak{E}_n$ bzw. $\mathfrak{E}_s$ sind die Komponenten in der Richtung der nach außen zeigenden Normalen n bzw. in der Richtung von $\vec{ds}$ (Umlaufssinn ein für allemal festgelegt). $\vec{\mathfrak{E}}$ ist durch $\mathrm{div}\,\vec{\mathfrak{E}}$ und $\mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{E}}$ vollkommen festgelegt, weil der Unterschied $\vec{\mathfrak{E}}' - \vec{\mathfrak{E}}$ von $\vec{\mathfrak{E}}$ gegen ein zweites Vektorfeld $\vec{\mathfrak{E}}'$ auf der Kugel, das dieselben div und rot hätte, erstens rotationslos sein müßte, also ein Potential Φ besitzen würde, zweitens aber auch divergenzlos sein müßte, was nur mit einem konstanten Φ vereinbar ist. $\vec{\mathfrak{E}}$ kann also zunächst in einen rotationslosen Teil $\vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{I}}$ und einen divergenzlosen Teil $\vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{II}}$ aufgespalten werden:

$$\vec{\mathfrak{E}} = \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{I}} + \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{II}} \quad \begin{cases} \mathrm{rot}\,\vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{I}} = 0 \\ \mathrm{div}\,\vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{II}} = 0 \end{cases}. \tag{43}$$

Das Feld, das aus $\vec{\mathfrak{E}}$ entsteht, indem wir in jedem Punkte den Vektor um 90° drehen, werde mit $\vec{\mathfrak{H}}$ bezeichnet. Gehört $\vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{I}}$ zu $\vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{I}}$, und $\vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{II}}$ zu $\vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{II}}$, so folgt aus (42) sofort:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{I}} &= 0, & \operatorname{rot} \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{I}} &= \operatorname{div} \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{I}} \\ \operatorname{rot} \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{II}} &= 0, & \operatorname{div} \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{II}} &= -\operatorname{rot} \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{II}}. \end{aligned} \tag{44}$$

Wird ein Punkt auf der Kugel durch den Einheitsvektor $\vec{\omega}$ bezeichnet, so lautet die Entwicklung von $\operatorname{div} \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{I}}$ nach LAPLACEschen Kugelfunktionen:

$$\operatorname{div} \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{I}} = \sum_{l=0}^{\infty} Y_l^{\mathrm{I}}(\vec{\omega}) = \operatorname{rot} \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{I}}. \tag{45}$$

Man bestätigt leicht, daß die Lösung dieser Gleichung heißt

$$\begin{aligned} \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{I}} &= -R^2 \sum_l \frac{1}{l(l+1)} \operatorname{grad} Y_l^{\mathrm{I}}(\vec{\omega}) \\ \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{I}} &= -R^2 \sum_l \frac{1}{l(l+1)} [\vec{\omega} \operatorname{grad} Y_l^{\mathrm{I}}(\vec{\omega})], \end{aligned} \tag{46}$$

wo grad eines Skalars Φ auf der Kugel in natürlicher Weise als der Vektor vom Betrage $\frac{\partial \Phi}{\partial n}$ in der Richtung $\vec{n}$ senkrecht zur Kurve $\Phi = \text{const}$ definiert ist.

Ferner wird folgende Entwicklung angeschrieben:

$$-\operatorname{rot} \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{II}} = \sum_{l=0}^{\infty} Y_l^{\mathrm{II}}(\vec{\omega}) = \operatorname{div} \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{II}}. \tag{47}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist

$$\vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{II}} = R^2 \sum_l \frac{1}{l(l+1)} [\vec{\omega} \operatorname{grad} Y_l^{\mathrm{II}}(\vec{\omega})], \quad \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{II}} = -R^2 \sum_l \frac{1}{l(l+1)} \operatorname{grad} Y_l^{\mathrm{II}}(\vec{\omega}). \tag{48}$$

Wird das Vektorfeld auf der Kugel als Ganzes einer Drehung unterworfen, so geht jedes Y_l in ein Y_l' über; die einzelnen Summanden in (46) und (48) haben also drehungsinvariante Bedeutung.

Identifizieren wir jetzt $\vec{\mathfrak{E}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ aus den vorhergehenden Formeln mit dem $\vec{\mathfrak{E}}_\lambda$, $\vec{\mathfrak{H}}_\lambda$-Felde der Ausstrahlung aus Formel (41), so lassen sich die Entwicklungen (45) und (47) bis auf einen Faktor präzisieren zu

$$\begin{aligned} \sum_l Y_l^{\mathrm{I}}(\vec{\omega}) &= \operatorname{div} \int (\varrho \vec{v})_{\lambda_{\mathrm{II}}} e^{2\pi i \sigma_\lambda (\vec{\omega}\vec{r})} \, dV \\ &= \frac{1}{R} \int \{2\pi i \sigma_\lambda \big((\varrho \vec{v}_\lambda, \vec{r}) - (\varrho \vec{v}_\lambda, \vec{\omega})(\vec{r}, \vec{\omega})\big) - 2(\varrho \vec{v}_\lambda, \vec{\omega})\} e^{2\pi i \sigma_\lambda (\vec{\omega}\vec{r})} \, dV \\ &= \frac{1}{R} \int \big(\varrho \vec{v}_\lambda, 2\pi i \sigma_\lambda [\vec{\omega}[\vec{r}\,\vec{\omega}]] - 2\vec{\omega}\big) e^{2\pi i \sigma_\lambda (\vec{\omega}\vec{r})} dV \end{aligned} \tag{49}$$

$$\begin{aligned} \sum_l Y_l^{\mathrm{II}}(\vec{\omega}) &= -\operatorname{rot} \int (\varrho \vec{v})_{\lambda_{\mathrm{II}}} e^{2\pi i \sigma_\lambda (\vec{\omega}\vec{r})} \, dV \\ &= -\frac{1}{R} \int 2\pi i \sigma_\lambda (\vec{\omega}[\vec{r}, \varrho \vec{v}_\lambda]) \, e^{2\pi i \sigma_\lambda (\vec{\omega}\vec{r})} \, dV. \end{aligned} \tag{50}$$

Da $Y_l(\vec{\omega})$ in der Elektrostatik der allgemeine Ausdruck für die Abhängigkeit des Potentials eines Multipols (2^l-Pol) von der Richtung $\vec{\omega}$ ist, bezeichnet man die einzelnen Bestandteile des $\mathfrak{E}_{\mathrm{I}}, \mathfrak{H}_{\mathrm{I}}$-Feldes in (46) als *elektrische Multipolstrahlungen*, die Bestandteile des $\vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{II}}, \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{II}}$-Feldes in (48) als *magnetische Multipolstrahlungen* ($l = 1$: Dipol- oder Bipolstrahlung; $l = 2$: Quadrupolstrahlung; $l = 3$: Oktupolstrahlung, usw.). Diese Zerlegung der Strahlung steht aber in keiner Beziehung zu den eventuell vorhandenen statischen Multipolfeldern des Systems; letztere hängen von der Ladungsverteilung ab und verhalten sich wie R^{-l-1}; die Strahlungen dagegen hängen vom divergenzlosen Teil der Stromverteilung ab und verhalten sich wie $1/R$.

Schon in (37), (38), (40), (41) wurden systematisch höhere Potenzen von $1/R$ vernachlässigt; daher war das Feld (41) keine strenge Lösung der MAXWELL-Gleichung im freien Raum. Dasselbe gilt für die soeben diskutierten Multipolstrahlungsfelder; diese entsprechen den größten, zu $1/R$ proportionalen Termen (in einer endlichen Reihenentwicklung nach $1/R$) von Feldern, die den MAXWELLschen Gleichungen überall im Raume streng genügen außer im Punkte $R = 0$. Eben diese Felder werden gewöhnlich gemeint, wenn in der Literatur von Multipolstrahlung die Rede ist. Man vergleiche die bekannte HERTZsche Dipolstrahlung; aus ihr kann man durch Differenzieren nach den Raumkoordinaten die höheren Multipolstrahlungen ableiten.

Sind die Abmessungen des strahlenden $(\varrho\vec{v})_\lambda$-Feldes klein verglichen mit der Wellenlänge $1/\sigma_\lambda$ des ausgestrahlten Lichtes, so ist Entwicklung nach σ_λ angezeigt. Die nullte Potenz von σ_λ liefert eine *elektrische Dipolstrahlung*

$$Y_1^{\mathrm{I}}(\vec{\omega}) = -\frac{2}{R}(\vec{\omega}, \int (\varrho\vec{v})_\lambda \, dV).$$

Die erste Potenz von σ_λ liefert *elektrische Quadrupolstrahlung*:

$$Y_2^{\mathrm{I}}(\vec{\omega}) = \frac{2\pi i\sigma_\lambda}{R} \int \{(\vec{r}, (\varrho\vec{v})_\lambda) - 3(\vec{r}\vec{\omega})((\varrho\vec{v})_\lambda, \vec{\omega})\} \, dV$$

und *magnetische Dipolstrahlung*:

$$Y_1^{\mathrm{II}}(\vec{\omega}) = -\frac{2\pi i\sigma_\lambda}{R}(\vec{\omega}, \int [\vec{r}, (\varrho\vec{v})_\lambda] \, dV).$$

Darf man nicht nach σ_λ entwickeln, so können die Y_l^{I} und Y_l^{II} mittels BESSEL-Funktionen dargestellt werden; wir gehen darauf nicht weiter ein.

§ 84. Die „halbklassische" Theorie der spontanen Strahlungssprünge.

Ohne sich auf eine konsequente Quantentheorie der Strahlung zu stützen, kann man aus (40) Formeln ableiten, die voraussichtlich imstande sind, die wichtigsten Züge der Ausstrahlung gequantelter Systeme wiederzugeben. Diese Ableitung, bei der der q-Zahl-Charakter des Strahlungsfeldes nicht explizite zum Ausdruck kommt, bezeichnet man oft als die *korrespondenzmäßige Behandlung* oder als die *halbklassische Theorie der Ausstrahlung*[1]).

[1]) Vgl. O. KLEIN, Z. Physik **41**, 407. 1927.

Wir betrachten ein Atomsystem, das nicht durch zeitabhängige äußere Kräfte gestört wird. Hier nimmt der Operator der zugeordneten Stromdichte, als zeitabhängiger Operator betrachtet, eine besonders einfache Form an, wenn man ihn darstellt in bezug auf die Energieeigenfunktionen φ_k (Eigenwerte E_k), d. h. wenn man die HEISENBERG-Matrizen von $(\varrho\vec{v})_{\text{op}}$ sucht (vgl. S. 160). Dann findet man [vgl. (4. 122)]:

$$(\varrho\vec{v}(t))_{kl} = (\varrho\vec{v})_{kl}\, e^{2\pi i \nu_{kl} t}, \qquad 2\pi\nu_{kl} = \frac{E_k - E_l}{\hbar}, \tag{51}$$

wo $(\varrho\vec{v})_{kl}$ durch (9) gegeben ist. Nun interessieren uns bei der klassischen Theorie der Ausstrahlung die zeitlich harmonischen Komponenten $(\varrho v)_\lambda$, in die das Feld der Stromdichte zerlegt werden konnte. In der kl-Darstellung besitzt aber nach (51) jede zeitlich harmonische Komponente von $\varrho\vec{v}(t)$ nur ein einziges von Null verschiedenes Element (jedenfalls wenn nicht zufällig mehrere BOHRsche Übergangsfrequenzen gerade zusammenfallen). Man erwartet also: *Die Frequenzen, die in der Ausstrahlung des Systems auftreten können, sind die Bohrschen Frequenzen* $|\nu_{kl}|$; jedem ins Auge gefaßten Paar von stationären Zuständen k, l sind zwei, einander komplex konjugierte, zeitlich harmonische Stromdichte-Felder zugeordnet:

$$(\varrho\vec{v})_{kl}\, e^{2\pi i \nu_{kl} t} \quad \text{und} \quad (\varrho\vec{v})_{lk}\, e^{2\pi i \nu_{lk} t} = (\varrho\vec{v})^*_{kl}\, e^{-2\pi i \nu_{kl} t},$$

die sich zueinander verhalten wie $(\varrho\vec{v})_\lambda\, e^{2\pi i \nu_\lambda t}$ und $(\varrho\vec{v})^*_\lambda\, e^{-2\pi i \nu_\lambda t}$ in der klassischen Zerlegung (36).

Jedem Übergang von einem stationären Zustand höherer Energie (k) nach einem solchen niedriger Energie (l) wird nun ein reelles Strahlungsfeld mit dem Vektorpotential

$$\vec{\mathfrak{A}}'_{\text{Ausstr}} = \tfrac{1}{2}(\vec{\mathfrak{A}}_{kl} + \vec{\mathfrak{A}}^*_{kl}) \tag{52}$$

$$\vec{\mathfrak{A}}_{kl} = 2\frac{e^{2\pi i \nu_{kl}(t-R/c)}}{cR}\int (\varrho\vec{v})_{kl\,\text{II}}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}\cdot\vec{r}}\, dV; \quad \sigma = \frac{\nu_{kl}}{c}$$

zugeordnet. Sodann gibt die halbklassische Theorie der Ausstrahlung folgende *Vorschrift*: Hat man mit einer großen Anzahl von willkürlich im Raume verteilten Atomsystemen genau derselben Art zu tun, und sei N_k die Anzahl der Atome im k-ten Zustande, so wird man in großem Abstand das Strahlungsfeld (52) antreffen, aber mit einer Intensität, die N_k-mal größer ist.

Jedes Atom im Zustand k wirkt also als eine klassische Strahlungsquelle mit dem Stromdichtefeld

$$\begin{aligned}(\varrho\vec{v})_k &= \sum_l 2\,\mathfrak{Re}\,(\varrho\vec{v})_{kl}\, e^{2\pi i \nu_{kl} t} \\ &= \sum_l \{(\varrho\vec{v})_{kl}\, e^{2\pi i \nu_{kl} t} + (\varrho\vec{v})_{lk}\, e^{-2\pi i \nu_{kl} t}\}, \qquad E_l < E_k\end{aligned} \tag{53}$$

wobei die Summation über alle Übergänge nach Zuständen niedriger Energie E_l zu erstrecken ist. Man bezeichnet (53) wohl als die *virtuelle Strahlungsquelle* im Zustande k.

Das beschriebene Strahlungsfeld führt dem leeren Raume Strahlungsenergie zu; als Kompensation führen die Atome *spontan Bohrsche Strahlungssprünge* nach den niedrigeren E_l-Niveaus aus; jedem Sprung entspricht ein Energieverlust seitens der Atome vom Betrage $h\nu_{kl}$. Die Anzahl der Sprünge $k \to l$ pro Zeiteinheit setzt man mit EINSTEIN in der Form $N_k A_{kl}$ an, wo A_{kl} der *Koeffizient der spontanen Strahlungsübergänge* heißt.

Das Bild dieser Sprünge gehört der älteren Phase der Quantentheorie an; will man versuchen, es durch Verfeinerung der wellenmechanischen Beschreibung der Situation eines Atomsystems anzupassen, so wird man automatisch zur quantenmäßigen Beschreibung des Strahlungsfeldes geführt, von der wir hier eben noch nicht reden wollten. Wir erwähnen jedoch, daß die gegebene Vorschrift im Lichte der Quantentheorie der Strahlung als vollkommen berechtigt erscheint (vgl. § 91). Ihre korrespondenzmäßige Plausibilität wird in § 85 besprochen.

Wir bestimmen noch die Intensität des Strahlungsfeldes (52) und berechnen den Wert von $A_{k\to l}$, der durch die Energiekompensation gefordert wird. Die (komplexe) Amplitude von $\vec{\mathfrak{E}}$ im Felde (52) ist $-\frac{2\pi i \nu_{kl}}{c}\vec{\mathfrak{A}}_{kl}$; ihr Absolutquadrat, multipliziert mit $c/8\pi$, gibt das Zeitmittel des POYNTING-Vektors. Vergleichen wir mit (52), so finden wir für die in der Zeit dt innerhalb des Raumwinkels $d\omega$ ausgestrahlte Energie $I\,d\omega\,dt$

$$\begin{aligned} I_{\nu_{kl}}\,d\omega\,dt &= R^2\,d\omega\,dt\,\frac{c}{8\pi}\left(\frac{2\pi\nu_{kl}}{c}\right)^2 |\vec{\mathfrak{A}}_{kl}|^2 \\ &= \frac{2\pi\nu_{kl}^2}{c^3}\Big|\int(\varrho\vec{v})_{kl_{\mathrm{II}}} e^{2\pi i\vec{\sigma}\cdot\vec{r}}\,dV\Big|^2 d\omega\,dt. \end{aligned} \tag{54}$$

Die Energiebilanz fordert

$$\oint I_{\nu_{kl}}\,d\omega = 4\pi\bar{I}_{\nu_{kl}} = 2\pi\hbar\nu_{kl}A_{k\to l},$$

wobei der Strich Mittelung über alle Ausstrahlungsrichtungen $\vec{\sigma}$ bedeutet. Wir finden

$$A_{k\to l} = \frac{4\pi\nu_{kl}}{\hbar c^3}\overline{\Big|\int(\varrho\vec{v})_{kl_{\mathrm{II}}} e^{2\pi i\vec{\sigma}\cdot\vec{r}}\,dV\Big|^2}. \tag{55}$$

Da der Vektor, der durch das Integral dargestellt wird, die zu $\vec{\sigma}$ senkrechte Komponente des Integrals $\int(\varrho\vec{v})_{kl}e^{2\pi i\vec{\sigma}\cdot\vec{r}}dV$ ist [vgl. (40)], darf man den Mittelwert seines Absolutquadrates dem doppelten Mittelwert über alle $\vec{\mathfrak{a}}$-Richtungen des in (21) auftretenden Absolutquadrates gleichsetzen, und man erhält:

$$A_{k\to l} = \frac{4\pi\nu_{kl}}{\hbar c^3}\,4\pi\hbar^2\nu_{kl}^2\,\overline{B_{l\to k}(\vec{\sigma},\vec{\mathfrak{a}})} = \frac{16\pi^2\hbar\nu_{kl}^3}{c^3}B_{l\to k}, \tag{56}$$

wo $B_{l\to k}$ der EINSTEINsche B-Koeffizient für allseitig einfallende Strahlung ist. Dieses Verhältnis zwischen A und B wurde 1917 von EINSTEIN aus der PLANCKschen Strahlungsformel gewonnen.

Der Polarisationszustand der Ausstrahlung in einer gegebenen Richtung wird vollkommen durch die komplexen Komponenten von $\vec{\mathfrak{A}}_{kl}$, d. h. durch die Projektion des komplexen Vektors $\int (\varrho \vec{v})_{kl}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}\cdot\vec{r}} dV$ auf die Ebene senkrecht zu $\vec{\sigma}$, beschrieben. Ist die Wellenlänge $1/\sigma$ der ausgesandten Strahlung groß verglichen mit den Abmessungen des strahlenden Systems, so darf $e^{2\pi i \vec{\sigma}\cdot\vec{r}}$ durch 1 ersetzt werden, und der Gesamtwirkung der virtuellen Strahlungsquelle (53) entspricht die Wirkung einer Anzahl von *virtuellen Oszillatoren* $\vec{P}_{kl}(t)$, wo $\vec{P}(t)$ der zeitabhängige Operator der gesamten elektrischen Polarisation des Systems ist [vgl. (24)][1]. Formel (52) vereinfacht sich zu

$$\vec{\mathfrak{A}}_{kl} = \frac{2}{cR} e^{2\pi i \nu_{kl}(t-R/c)} \dot{\vec{P}}_{kl\,\mathrm{II}} = \frac{4\pi i \nu_{kl}}{cR} e^{2\pi i \nu_{kl}(t-R/c)} \vec{P}_{kl\,\mathrm{II}}. \tag{57}$$

Die Ausstrahlung eines virtuellen Oszillators ist dieselbe wie die eines geladenen Teilchens (Ladung e), dessen Ort $\vec{r}$ sich gemäß der Formel

$$e\vec{r} = \vec{P}_{kl}\, e^{2\pi i \nu_{kl} t} + \vec{P}_{lk}\, e^{2\pi i \nu_{lk} t} = 2\,\mathfrak{Re}\, \vec{P}_{kl}\, e^{2\pi i \nu_{kl} t} \tag{58}$$

mit der Zeit verändert. Voraussetzung dabei ist aber, daß die Dimensionen der (im allgemeinen elliptischen) Bahn des Teilchens gegen die Wellenlänge c/ν_{kl} vernachlässigbar sind. Das EINSTEINsche A nimmt in diesem sogenannten Fall der *elektrischen Dipolstrahlung* folgende Form an [vgl. (56), (27)]:

$$A_{k\to l} = \frac{32\pi^3 \nu_{kl}^3}{3\hbar c^3} |\vec{P}_{kl}|^2. \tag{59}$$

Der Polarisationszustand der Ausstrahlung in einer gegebenen Richtung entspricht genau der Gestalt der elliptischen Bahn (58), projiziert auf eine Ebene senkrecht zu dieser Richtung.

Will man bei der Ausstrahlung auch noch die *Wirkung der Elektronenspins* berücksichtigen, so bleibt Formel (54) gültig, wenn man sich zu $(\varrho\vec{v})_{kl}$ noch den Spinstrom $\underset{\text{spin}}{(\varrho\vec{v})_{kl}}$ aus (30) hinzuaddiert denkt. Da

$$\int \underset{\text{spin}}{(\varrho\vec{v})_{kl}}\, dV = 0$$

gilt, trägt der Spin niemals zur soeben diskutierten Dipolstrahlung bei; er kann aber wirksam werden, wenn der Exponentialfaktor in (54) nicht gleich 1 gesetzt werden darf.

Darf näherungsweise der Faktor $e^{2\pi i \vec{\sigma}\cdot\vec{r}}$ durch $1 + 2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r})$ ersetzt werden, so erscheint im Integral in (54) ein zu σ proportionaler Term, dessen Einfluß auf $I_{\nu_{kl}}$ *der Beitrag der Spins zur magnetischen Dipolstrahlung* ist. Nach der klassischen Strahlungstheorie

[1]) Historisch interessant ist die Bemerkung, daß HEISENBERGS erste Arbeit über den Matrixkalkül, aus dem Jahre 1925, eben an die schon vorher präzisierte Idee der virtuellen Oszillatoren anknüpfte. HEISENBERG stellte einen Vergleich an zwischen diesen Oszillatoren und den Koeffizienten in der Fourierentwicklung der Koordinaten der Teilchen in dem klassischen Bilde ihrer Bewegung.

schickt ein System mit zeitlich variablem magnetischen Moment ja eine Strahlung aus, die der Strahlung eines variablen elektrischen Momentes genau entspricht. Von einem System, in dem die Elektronen ihre Spinrichtungen fortwährend ändern, würde man deshalb klassisch einen Beitrag zu dieser Strahlung erwarten; dieser Beitrag ist das korrespondenzmäßige Analogon der soeben betrachteten Spinstrahlung (vgl. S. 415).

Die Formeln (52), (53), (54) erlauben uns im Prinzip, die Intensität und Polarisation der Strahlung, die bei den Bohrschen Übergängen ausgesandt wird, zu berechnen. Für die meisten Anwendungen genügen die Formeln (57), (59), die sich auf Dipolstrahlung beziehen; alles kommt hier also an auf die Diskussion der Matrix

$$\vec{P}_{kl} = \int \varphi_k^* \left(\sum_i e_i \vec{r}_i\right) \varphi_l . \tag{60}$$

Sind die Abmessungen des $(\varrho\vec{v})_{kl}$-Feldes nicht gegen die Wellenlänge zu vernachlässigen, so kann man die Ausstrahlung nach Multipolstrahlungen analysieren (vgl. S. 413ff.). Entwickelt man

$$e^{2\pi i \vec{\sigma}\cdot\vec{r}} = 1 + 2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}) + \cdots,$$

so kann der zweite Term Anlaß geben zu elektrischer Quadrupol-[1]) und magnetischer Dipolstrahlung. Die Berechnung dieser schwachen Strahlungen hat besonders dann einen Sinn, wenn neben ihnen die im allgemeinen stärkere Dipolstrahlung nicht vorkommt. So wird ein *kl*-Übergang eventuell durch eine höhere Multipolstrahlung zustande kommen können, wenn das betreffende Matrixelement $\vec{P}_{kl}$ des Dipolmomentes gleich Null ist. Bei Atom- und Molekülspektren tritt ein derartiger Fall, infolge der sogenannten *Auswahlregeln*, oft auf.

Wir erwähnen nur folgende wichtige Auswahlregel: *Wenn bei einem Übergang zwischen zwei Zuständen eines freien Atomsystems* (j' und j'' Quantenzahlen des totalen Impulsmomentes) *eine (elektrische oder magnetische)* 2^l*-Pol-Strahlung ausgeschickt wird, so gelten die Ungleichungen*:

$$j' + j'' \geq l, \qquad |j' - j''| \leq l,$$

d. h. es existiert ein Dreieck mit den Seiten j', j'', l. Im besonderen gilt für (elektrische oder magnetische) Dipolstrahlung:

$$j' - j'' = \pm 1 \text{ oder } 0 \qquad (j' = j'' = 0 \text{ verboten})$$

und für Quadrupolstrahlung:

$$j' - j'' = \pm 2, \pm 1 \text{ oder } 0 \qquad (j' = j'' = 0 \text{ und } j' = j'' = \tfrac{1}{2} \text{ verboten})$$

Der Beweis ergibt sich aus Betrachtung der Gl. (49), (50), nach denen die Intensität einer Multipolstrahlung bestimmt wird durch [man soll $(\varrho\vec{v})_\lambda$ in diesen Formeln durch $(\varrho\vec{v})_{kl}$ ersetzen] die Matrixelemente von Operatoren Ω_l^m, welche als Koeffizienten in der

[1]) A. Rubinowicz, Z. Physik **53**, 267. 1929.

Entwicklung eines gewissen skalaren, von einer Richtung $\vec{\omega}$ abhängigen, Operators Ω nach Kugelfunktionen dieser Richtung auftreten:

$$\Omega = \sum_{l,m} \Omega_l^{-m} P_l^m(\vec{\omega}).$$

Einer Drehung des Koordinatensystems, auf das sich die P_l^m beziehen, entspricht eine lineare Transformation der $2l+1$ zu einem festen l gehörigen Operatoren Ω_l^m untereinander, und zwar transformieren sie sich wie die Monome $\xi^{l+m}\,\eta^{l-m}$ (jede Summe $\sum_m \Omega_l^{-m} P_l^m$ ist drehinvariant; vgl. (4. 147) und Fußnote S. 367). Symbolisch können daher die Matrixelemente der Ω_l^m in bezug auf zwei durch j' und j'' gekennzeichnete Zustände durch [vgl. (7. 114) und (7. 118)]

$$I = \int (u^*\xi^* + v^*\eta^*)^{2j'}\,(\bar{u}\,\xi + \bar{v}\,\eta)^{2l}\,(u\xi + v\eta)^{2j''} \tag{60A}$$

dargestellt werden, wenn u, v; $\bar{u}, \bar{v}$ zwei feste Spinoren sind und ξ, η, und gleichfalls $\bar{\xi}, \bar{\eta}$ sich wie die Einheitsspinfunktionen transformieren. Entwickelt man nach Potenzen von $u^*, v^*, \bar{u}, \bar{v}, u, v$, so ist der Koeffizient von

$$u^{*j'+m'}\,v^{*j'-m'}\,\bar{u}^{l+m}\,\bar{v}^{l-m}\,u^{j''+m''}\,v^{j''-m''}$$

der symbolische Ausdruck für das Matrixelement

$$\binom{2l}{l+m}\binom{2j'}{j'+m'}\binom{2j''}{j''+m''}\int \varphi^*_{j',m'}\,\Omega_l^m\,\varphi_{j'',m''}. \tag{60B}$$

Da (60A) drehinvariant ist, muß der Wert dieses Integrals polynomisch aus den Invarianten $A = (u^*u + v^*v)$, $B = (u^*\bar{u} + v^*\bar{v})$, $C = (u\bar{v} - v\bar{u})$ aufgebaut sein (kurzer Beweis bei H. C. BRINKMAN, Diss. Utrecht 1932). Es kommt offenbar nur der Ausdruck

$$I = \text{const} \cdot A^{j'+j''-l}\,B^{j'+l-j''}\,C^{-j'+j''+l}$$

in Betracht. Darum ergibt sich zunächst, daß j', j'', l ein Dreieck bilden, denn die Exponenten von A, B, C dürfen nicht negativ sein. Sodann berechnet man aber mit Hilfe dieses Ausdrucks auch leicht (durch Koeffizientenvergleich) die relativen Werte der einzelnen Matrixelemente (60B). Ihre Quadrate liefern *die relativen Intensitäten der Komponenten im Zeeman-Effekt einer „Multipollinie"*.

Im vorhergehenden haben wir die halbklassische Theorie der Ausstrahlung nur auf die spontanen Strahlungsübergänge angewandt. Man kann die Vorschriften dieser Theorie in natürlicher Weise so verallgemeinern, daß sie auch verwendet werden kann zur Ermittelung der sekundären Strahlung, die ein Atomsystem ausschickt, wenn es durch ein äußeres Strahlungsfeld gestört wird. In dieser Weise kann die halbklassische Theorie der kohärenten und nichtkohärenten Streustrahlung entwickelt werden, die auch die Behandlung von Dispersion, RAMAN-Streuung und COMPTON-Effekt einschließt. Wir ziehen es aber vor, diese Fragen an Hand der Theorie für die gequantelte Strahlung zu behandeln (vgl. § 92 bis 95).

§ 85. Ausstrahlung und Korrespondenzprinzip.

Bei vielen Atomsystemen gibt es Lösungen der zeitabhängigen SCHRÖDINGERgleichung, die — jedenfalls in einem endlichen Zeitintervall — mit guter Annäherung als eine Fortpflanzung von Wellenpaketen nach den Gesetzen der

klassischen Mechanik gedeutet werden können (vgl. § 27, 30). Mittels der Elektronentheorie könnte man das klassische Strahlungsfeld ermitteln, das einer solchen klassischen Bahnbewegung zugeordnet wäre. Betrachtet man eine Lösung der in Rede stehenden Art als Superposition (vgl. 3.99) $\psi = \sum_k c_k \varphi_k e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}$ von stationären Zuständen, so wird es unter diesen eine relativ kleine Gruppe von Zuständen geben, die hauptsächlich zu ψ beitragen, weil nur für sie die c_k merkliche Werte besitzen; sie gehören alle einem relativ schmalen Energiebereich an, der angenähert definierten Energie der klassischen Bewegung entsprechend. Diskutiert man nun auf Grund der im vorhergehenden beschriebenen Vorschrift die Strahlungsübergänge von einem dieser Zustände nach einem andern mit fast derselben Energie, so kann man zeigen — jedenfalls in einfachen Fällen[1]) —, daß die begleitende Strahlung, ihrer Frequenz, Intensität und Polarisation nach, gerade mit einer der harmonischen Komponenten der erwähnten klassischen Strahlung übereinstimmt. Die Vorschrift der halbklassischen Theorie der Ausstrahlung erhält so gewissermaßen ihre korrespondenzmäßige Berechtigung; man redet oft von der *Korrespondenz zwischen klassischer und Bohrscher Strahlung.*

Als Bohr 1918 das Korrespondenzprinzip aufstellte, war es vor allem die Forderung der soeben erwähnten Korrespondenz bezüglich Strahlung, auf die es ihm ankam (vgl. S. 19). Sie erlaubte ihm, Schlüsse quantitativer und qualitativer Natur betreffend die Intensität und Polarisation der bei den „Sprüngen" ausgesandten Strahlung zu ziehen; als Grundlage diente ihm dabei die Illustration der stationären Zustände mittels klassisch-mechanischer Bahnen, die gewissen „Quantenbedingungen" unterworfen sind (vgl. S. 214).

Die in Rede stehende Korrespondenz möge an einem einfachen Beispiel nachgerechnet werden. Ein geladenes Massenteilchen bewege sich auf einem Kreise mit Radius 1 (zweidimensionaler Rotator); sein Ort werde durch den Winkel x gemessen, sein Impuls sei p. Die Hamiltonsche Energiefunktion sei etwa:

$$H(p,x) = \frac{p^2}{2m} + U(x).$$

Auf ihre genaue Form kommt es uns aber nicht an. Wir fassen einfachheitshalber eine Bewegung ins Auge, bei der x monoton mit der Zeit wächst; die Energie sei E, die Frequenz ω:

$$E = H(p,x). \tag{61}$$

Jede eindeutige Funktion G von p und x (periodisch in x mit Periode 2π) kann in eine Fourierreihe nach der Zeit entwickelt werden:

$$G(p,x) = \sum_{\tau=-\infty}^{+\infty} G_\tau e^{2\pi i \tau \omega t}; \quad G_\tau = \omega \int_0^{1/\omega} G(p,x)\, e^{-2\pi i \tau \omega t}\, dt.$$

[1]) Nämlich in solchen Fällen, in denen man die Zerlegung der klassischen Bewegung in zeitlich harmonische Komponenten überhaupt beherrscht; das sind die sog. mehrfach periodischen Systeme, bei denen das Wirkungsintegral wohldefinierte Periodizitätsmoduli besitzt (vgl. S. 214).

Wir fassen p als Funktion von x und E auf und transformieren G_τ folgendermaßen in ein Integral über x. Differentiation von (61) nach E gibt

$$1 = \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial E} = \frac{dx}{dt}\frac{\partial p}{\partial E} \tag{62}$$

$$dt = \frac{\partial p}{\partial E}\,dx, \qquad t = \int \frac{\partial p}{\partial E}\,dx = \frac{\partial S}{\partial E}, \qquad S(E,x) = \int_0^x p(E,x)\,dx, \quad p = \frac{\partial S}{\partial x}$$

$$G_\tau = \omega \int_0^{2\pi} G(p,x)\, e^{-2\pi i \tau \omega \frac{\partial S}{\partial E}} \frac{\partial p}{\partial E}\,dx.$$

Unter Einführung von I, dem Periodizitätsmodul der Wirkungsfunktion S (gewöhnlich als *Phasenintegral* bezeichnet);

$$I = S(E, 2\pi) = \int_0^{2\pi} p\,dx,$$

$$\frac{dI}{dE} = \int_0^{2\pi} \frac{\partial p}{\partial E}\,dx = 1/\omega,$$

ersetzen wir E durch die Variable I, also $S(E,x)$ durch $S(I,x)$ usw.

$$G_\tau = \int_0^{2\pi} G(p,x)\, e^{-2\pi i \tau \frac{\partial S}{\partial I}} \frac{\partial p}{\partial I}\,dx, \qquad \frac{\partial p}{\partial I} = \omega \frac{\partial p}{\partial E} = \omega \frac{dt}{dx}.$$

Mittels der Bedingung:

$$I_n = 2\pi n \hbar, \qquad (n = \text{ganze Zahl}) \tag{63}$$

führen wir eine diskrete Reihe klassischer Bahnbewegungen ein, die durch eine ganze Zahl n gekennzeichnet sind; der ins Auge gefaßte Wert von I möge ungefähr gleich $2\pi n' \hbar$ sein, wo n' eine sehr große ganze Zahl ist. Wenn wir $\tau \ll n'$ annehmen, und $n'' = n' - \tau$ setzen, darf man schreiben:

$$2\pi\tau \frac{\partial S}{\partial I} = \frac{S_{n'} - S_{n''}}{\hbar}, \qquad S_n = S(2\pi n\hbar, x)$$

und G_τ wird annähernd dargestellt durch

$$\begin{aligned} G_\tau &\approx \int_0^{2\pi} \varphi^*_{n'} G \varphi_{n''}\,dx, \\ \varphi_n &= \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial I}\right)_n}\, e^{\frac{i}{\hbar} S_n}, \qquad \int_0^{2\pi} |\varphi_n|^2\,dx = \int_0^{2\pi} \omega_n \left(\frac{dt}{dx}\right)_n dx = 1. \end{aligned} \tag{64}$$

Diese Schreibweise für G_τ entspricht formal der Bildung eines Matrixelementes in bezug auf zwei Wellenfunktionen $\varphi_{n'}$, $\varphi_{n''}$, die zwei stationären Zuständen zugeordnet sind:

$$G_\tau \approx G_{n',n''} \qquad (n'' - n' = \tau). \tag{65}$$

Tatsächlich bilden die Ausdrücke

$$\varphi_n = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial I}\right)_n}\, e^{\frac{i}{\hbar} S_n} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial I}\right)_n}\, e^{\frac{i}{\hbar}\int^x p(x,I)\,dx} \tag{66}$$

im Gebiete großer n-Werte die angenäherten normierten Lösungen der zeitfreien SCHRÖDINGER-Gleichung, die nach der Quantenmechanik zu unserem System gehört:

$$H_{\mathrm{op}}\,\varphi \equiv H\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\,,\, x\right)\varphi = E\,\varphi. \tag{67}$$

Wir haben es hier mit einem Beispiel der sog. B.W.K.-Lösung[1]) zu tun. Zum Beweise setzen wir den HAMILTON-Operator in der allgemeinen Form:

$$\begin{gathered} H_{\mathrm{op}} = U_0(x) + \tfrac{1}{2}\left[U_1(x)\,p_{\mathrm{op}} + p_{\mathrm{op}}U_1(x)\right] + \tfrac{1}{2}\left[U_2(x)\,p_{\mathrm{op}}^2 + p_{\mathrm{op}}^2 U_2(x)\right] + \cdots \\ p_{\mathrm{op}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \end{gathered} \tag{68}$$

und die Lösung von (67) in der Form:

$$\varphi = C(x)\,e^{i\chi(x)}. \tag{69}$$

an. In diesem Ansatz sind χ und C als reelle Funktionen gemeint, genau so wie in (3. 29). Wie in § 27 nehmen wir auch an, C und $\partial\chi/\partial x$ ändern sich wenig in einem Intervall, in dem χ um 2π zunimmt, so daß die Ungleichungen (3. 32), (3. 33) zu recht bestehen. Wir berechnen $H_{\mathrm{op}}\varphi$; der Hauptunterschied gegen die Rechnung in § 27 ist der, daß wir H jetzt explizite in hermitescher Form geschrieben haben. Vernachlässigung aller zweiten bzw. dritten und höheren Differentialquotienten von C (bzw. χ) nach x, und ebenso von Termen mit $\frac{\partial C}{\partial x}\cdot\frac{\partial^2\chi}{\partial x^2}$, gibt

$$\begin{aligned} H_{\mathrm{op}}\varphi \approx \sum_{n=0,1\ldots}\Big\{ & C\,U_n\left(\frac{\partial(\hbar\chi)}{\partial x}\right)^n + \frac{\hbar}{i}\frac{\partial C}{\partial x}\,U_n\,n\left(\frac{\partial(\hbar\chi)}{\partial x}\right)^{n-1} + \frac{\hbar}{i}\,C\,\frac{dU_n}{dx}\cdot\frac{n}{2}\left(\frac{\partial(\hbar\chi)}{\partial x}\right)^{n-1} \\ & + \frac{\hbar}{i}\,C U_n\,\frac{n(n-1)}{2}\,\frac{\partial^2(\hbar\chi)}{\partial x^2}\left(\frac{\partial(\hbar\chi)}{\partial x}\right)^{n-2}\Big\}\,e^{i\chi} \\ = \Big\{ & C\,H(p\,,\,x) + \frac{\hbar}{i}\left[\frac{\partial C}{\partial x}\frac{\partial H}{\partial p} + \frac{1}{2}\,C\,\frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial x} + \frac{1}{2}\,C\,\frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right]\Big\}\,e^{i\chi}\,; \qquad p = \hbar\frac{\partial\chi}{\partial x}. \end{aligned} \tag{70}$$

Der Term mit $\frac{\partial^2 H}{\partial p\,\partial x}$ stammt von der Hermiteisierung in (68); die anderen Terme findet man in (3. 35) wieder. Einsetzen in (67) liefert zwei Gleichungen:

$$H(p,\,x) = E, \qquad \frac{\partial}{\partial x}\ln C = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\ln\frac{\partial H}{\partial p}\right) + \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial}{\partial p}\left(\ln\frac{\partial H}{\partial p}\right)\right]. \tag{71}$$

Die erste dieser Gleichungen ist einfach die HAMILTON-JACOBI-Gleichung der klassischen Mechanik und gibt:

$$\hbar\chi = \int^x p(E,\,x)\,dx = S.$$

Aus der Forderung, φ in (69) sei eindeutig, folgt sofort, daß der Periodizitätsmodul von χ ein ganzzahliges Vielfaches von 2π sein muß, in Übereinstimmung mit der Phasenintegralbedingung (63). Wir haben hier die Quantenbedingung vor uns, mittels deren in der älteren Modelltheorie die Energien der stationären Zustände bestimmt werden. Nur

[1]) L. BRILLOUIN, C. R. Acad. Sci. Paris **183**, 24. 1926; G. WENTZEL, Z. Physik **38**, 518. 1926; H. A. KRAMERS, Z. Physik **39**, 828. 1926.

in unserem einfach gewählten Fall, wo x bei der klassischen Bewegung immer monoton zu- (oder ab-) nimmt, darf sie ohne weiteres als angenäherte Bedingung in die Quantenmechanik übernommen werden.

Die zweite der Gleichungen (71) kann sofort integriert werden; daß (68) hermitesch angesetzt wurde, ist offenbar wesentlich dabei. Man findet

$$\ln C = -\tfrac{1}{2} \ln \frac{\partial H}{\partial p} + \text{const}$$

$$C = \text{const} \frac{1}{\sqrt{\frac{\partial H}{\partial p}}} = \frac{\text{const}}{\sqrt{\dot{x}}} = \text{const} \sqrt{\frac{\partial p}{\partial I}}$$

in Übereinstimmung mit (66).

Damit das Integral für G_τ in (64) genau dem quantenmechanischen Matrixelement entspricht, hätte anstatt $G(p, x)$ der Ausdruck $G\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}, x\right)$ im Integranden erscheinen müssen: mittels (70) (mit G statt H) findet man aber leicht, daß der Unterschied von der relativen Größenordnung $1/n'$ und daher vernachlässigbar ist.

Durch (65) wird allgemein die Korrespondenz zwischen den Eigenschaften der klassischen Bewegung und der quantenmechanischen Beschreibungsweise zum Ausdruck gebracht. Die einzelnen Fourierkomponenten in einer klassischen Bewegung mit der Energie E

$$G_\tau e^{2\pi i \tau \omega t}$$

sind *im Gebiete großer Quantenzahlen* gleich den HEISENBERGschen Matrixelementen

$$G_{n' \to n''} e^{2\pi i \nu_{n' n''} t}$$

des Operators G_{op}, wenn die Energien in den durch n' und n'' gekennzeichneten stationären Zuständen relativ wenig verschieden sind und beide ungefähr gleich E gesetzt werden. Interessiert man sich insbesondere für die Korrespondenz in bezug auf die Ausstrahlung, so ist für G_{op} der Operator der Stromdichte zu wählen.

§ 86. Das Strahlungsfeld im leeren Raume als kanonisches System.

Die MAXWELL-Gleichungen des leeren Raumes

$$\text{rot}\, \vec{\mathfrak{H}} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\mathfrak{E}}}{\partial t}\,, \quad \text{rot}\, \vec{\mathfrak{E}} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\mathfrak{H}}}{\partial t}\,, \quad \text{div}\, \vec{\mathfrak{E}} = \text{div}\, \vec{\mathfrak{H}} = 0$$

können, unter Einführung des komplexen Vektors $\vec{\mathfrak{F}}$

$$\vec{\mathfrak{F}} = \vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}, \qquad \vec{\mathfrak{F}}^* = \vec{\mathfrak{E}} - i\vec{\mathfrak{H}}$$

auf die Form

$$\text{rot}\, \vec{\mathfrak{F}} = \frac{i}{c} \frac{\partial \vec{\mathfrak{F}}}{\partial t}, \qquad (72) \qquad\qquad \text{div}\, \vec{\mathfrak{F}} = 0 \qquad (73)$$

gebracht werden. Aus Gl. (72) folgt bereits, daß div $\vec{\mathfrak{F}}$ nicht von der Zeit abhängt. Gl. (73) kann also als ein spezielles Integral von Gl. (72) angesehen werden.

Die Energiedichte des elektromagnetischen Feldes ist

$$\frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2) = \frac{1}{8\pi}\vec{\mathfrak{F}}^* \cdot \vec{\mathfrak{F}};$$

die Gesamtenergie ist also gegeben durch ein Integral über den ganzen Raum:

$$H = \frac{1}{8\pi}\int \vec{\mathfrak{F}}^* \cdot \vec{\mathfrak{F}}\, dV. \tag{74}$$

Die Gl. (72) können aufgefaßt werden als die HAMILTONschen kanonischen Bewegungsgleichungen eines Systems mit unendlich vielen Freiheitsgraden, dessen Energie durch (74) gegeben ist. Zum Nachweis wollen wir das komplexe Vektorfeld $\vec{\mathfrak{F}}$ in ebene Wellen zerlegen, d. h. als Superposition von Vektorfeldern der Form

$$\vec{A}_\lambda\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} \tag{75}$$

auffassen, wobei die Komponenten der Wellenvektoren $\vec{\sigma}_\lambda$ alle möglichen reellen Werte annehmen können. Den komplexen Vektor $\vec{A}_\lambda$ denken wir uns jeweils zerlegt in eine Komponente parallel zur Richtung von $\vec{\sigma}_\lambda$ (*longitudinale Wellen*) und eine dazu senkrechte Komponente (*transversale Wellen*). Die letztere kann man wieder zerlegen in zwei Komponenten nach zwei zueinander und zu $\vec{\sigma}$ senkrechten Richtungen (*linear polarisierte Wellen*); für unseren Zweck empfiehlt es sich aber, sie als Summe von zwei komplexen Vektoren der Absolutlänge Null zu betrachten (vgl. S. 259), deren Real- und Imaginärteil beide senkrecht zu $\vec{\sigma}_\lambda$ stehen (*rechts und links zirkular polarisierte Wellen*).

Um die Zerlegung eines willkürlichen Vektorfeldes $\vec{\mathfrak{F}}(x,y,z,t)$ bequem anschreiben zu können, empfiehlt es sich, als formalen Kunstgriff die Annahme einzuführen, das Feld sei in einen sehr großen würfelförmigen Kasten (Kantenlänge L) eingeschlossen, auf dessen Oberfläche die sog. *Grenzbedingung der Periodizität* erfüllt ist. Wählen wir die Koordinatenachsen parallel zu den Würfelkanten und den Koordinatenursprung im Würfelmittelpunkt, so soll gelten

$$\vec{\mathfrak{F}}\left(\frac{L}{2}, y, z\right) = \vec{\mathfrak{F}}\left(-\frac{L}{2}, y, z\right), \qquad \vec{\mathfrak{F}}\left(x, \frac{L}{2}, z\right) = \vec{\mathfrak{F}}\left(x, -\frac{L}{2}, z\right), \text{ usw.} \tag{76}$$

Voraussichtlich sind die physikalischen Gesetzmäßigkeiten in diesem „würfelförmigen" Raum von denen im unendlichen Raum praktisch nicht verschieden und gehen in letztere über im Limes $L \to \infty$.

Auf Grund der Periodizitätsbedingung (76) sind nur solche Wellenvektoren $\vec{\sigma}_\lambda$ in (75) zulässig, für die $L\sigma_x, L\sigma_y, L\sigma_z$ ganze Zahlen sind:

$$\sigma_x = \frac{k_x}{L}, \quad \sigma_y = \frac{k_y}{L}, \quad \sigma_z = \frac{k_z}{L},$$

und die in Rede stehende Zerlegung wird eine dreifache Fourierreihe, in der jede Wellenzahl durch ein Zahlentripel k_x, k_y, k_z charakterisiert ist. Im folgenden bezeichnen wir ein solches Tripel jedoch einfach durch den Index λ:

$$\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} = \frac{1}{L}(k_x x + k_y y + k_z z), \qquad \sigma_\lambda = \frac{1}{L}\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}. \tag{77}$$

Den Wellenvektor, der gerade entgegengesetzt zu $\vec{\sigma}_\lambda$ ist, aber dieselbe Länge besitzt, wollen wir bisweilen durch $\vec{\sigma}_{-\lambda}$ bezeichnen:

$$\vec{\sigma}_\lambda = -\vec{\sigma}_{-\lambda}, \qquad \sigma_\lambda = \sigma_{-\lambda}. \tag{78}$$

Die Anzahl n_λ der möglichen Wellenvektoren $\vec{\sigma}_\lambda$, deren Richtungen innerhalb eines Volumelementes $d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z$ an der Stelle $\vec{\sigma}$ im σ_x, σ_y, σ_z-Raume liegen, ist gegeben durch

$$n_\lambda = \Omega\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z,$$

wo Ω das Volumen L^3 des Würfels bedeutet. Die Summation einer Größe f_λ über alle Wellenvektoren kann daher auf folgende Weise durch ein Integral ersetzt werden:

$$\sum_\lambda f_\lambda = \sum n_\lambda f(\vec{\sigma}) = \Omega \int f(\vec{\sigma})\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z. \tag{79}$$

Die Zerlegung von $\vec{\mathfrak{F}}$ wird nun folgendermaßen angesetzt:

$$\vec{\mathfrak{F}} = \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}} + \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}} + \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}}$$

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_\lambda a_\lambda \vec{c}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}, \qquad \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_\lambda b_\lambda \vec{c}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} \tag{80}$$

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_\lambda c_\lambda \vec{\sigma}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}.$$

Die a_λ, b_λ, c_λ sind komplexe Koeffizienten. Weiter ist $\vec{c}_\lambda$ ein komplexer Vektor senkrecht zu $\vec{\sigma}_\lambda$, dessen Quadrat gleich Null und dessen Absolutquadrat gleich σ_λ^2 ist:

$$\vec{c}_\lambda \cdot \vec{\sigma}_\lambda = 0, \qquad \vec{c}_\lambda^{\,2} = 0 \qquad \vec{c}_\lambda^{\,*} \cdot \vec{c}_\lambda = \sigma_\lambda^2. \tag{81}$$

Wenn $\vec{c}_\lambda$ vorübergehend in der Form $\vec{r}_1 + i\vec{r}_2$ geschrieben wird, wo $\vec{r}_1$, $\vec{r}_2$ zwei reelle Vektoren der Absolutlänge $\sigma_\lambda/\sqrt{2}$ sind, die senkrecht zueinander und zu $\vec{\sigma}_\lambda$ stehen, so soll die Verabredung gelten, daß die relative Lage der Richtungen $\vec{r}_1$ bzw. $\vec{r}_2$ bzw. $\vec{\sigma}_\lambda$ dieselbe ist wie die der Richtungen der positiven x- bzw. y- bzw. z-Achse des zugrunde gelegten Koordinatensystems. Daraus folgt

$$[\vec{c}_\lambda \vec{\sigma}_\lambda] = i\, \sigma_\lambda \vec{c}_\lambda, \qquad [\vec{c}_\lambda^{\,*} \vec{\sigma}_\lambda] = -i\, \sigma_\lambda \vec{c}_\lambda^{\,*}. \tag{82}$$

Die ebenen Wellen $\vec{c}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}$, aus denen $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}}$ aufgebaut ist, nennen wir sodann *rechtszirkular* polarisiert. Der Vektor $\vec{c}_\lambda$ ist bis auf einen komplexen Einheitsfaktor vollkommen definiert; seine Wahl sei für jede $\vec{\sigma}_\lambda$-Richtung ein für allemal getroffen, und zwar so, daß gilt:

$$\vec{c}_\lambda^{\,*} = \vec{c}_{-\lambda}. \tag{83}$$

Der komplex konjugierte Ausdruck einer rechtszirkularen Welle ist wiederum eine solche:

$$(\vec{c}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}})^* = \vec{c}_\lambda^{\,*} e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} = \vec{c}_{-\lambda} e^{2\pi i \vec{\sigma}_{-\lambda} \cdot \vec{r}},$$

der Wellenvektor hat aber sozusagen sein Vorzeichen umgekehrt. Diese Bemerkung ist von Wichtigkeit, wenn wir uns jetzt den *linkszirkularen* Wellen zuwenden. Diese wären sowohl durch die Ausdrücke

$$\vec{\mathfrak{c}}_\lambda^* e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}$$

wie durch

$$\vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}$$

darstellbar. Hat man nun einmal den rechtszirkularen Anteil von $\vec{\mathfrak{F}}$ durch Bestandteile $\vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}$ gekennzeichnet, so bleibt daher eine entsprechende zweifache Wahl für die Bestandteile des linkszirkularen Anteils. Aus später ersichtlichen Gründen haben wir uns für die in (80) getroffene Wahl entschieden.

Beim Ansatze $\vec{\mathfrak{F}}_{\text{III}}$ für die *longitudinalen Wellen* in $\vec{\mathfrak{F}}$ waren ebenfalls zwei Schreibweisen möglich: wir haben in (80) willkürlich die Schreibweise mit $2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}$ im Exponenten gewählt.

Jedes Vektorfeld, das der Periodizitätsbedingung genügt, kann gemäß (80) entwickelt werden. Da der Ausdruck $e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda - \vec{\sigma}_{\lambda'}, \vec{r})}$ über Ω integriert, für $\lambda = \lambda'$ gleich Ω ist, sonst aber Null, bestimmt man die Entwicklungskoeffizienten leicht mittels

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \vec{\mathfrak{F}} \cdot \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^* e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} dV = a_\lambda \sigma_\lambda^2$$

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \vec{\mathfrak{F}} \cdot \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^* e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} dV = b_\lambda \sigma_\lambda^2$$

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \vec{\mathfrak{F}} \cdot \vec{\sigma}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} dV = c_\lambda \sigma_\lambda^2 .$$

Die Energie (74) nimmt, in den a_λ, b_λ ausgedrückt, folgende Form an:

$$H = \frac{1}{8\pi} \sum_\lambda \sigma_\lambda^2 (a_\lambda^* a_\lambda + b_\lambda^* b_\lambda) + \frac{1}{8\pi} \int \vec{\mathfrak{F}}_{\text{III}}^* \vec{\mathfrak{F}}_{\text{III}} dV . \tag{84}$$

Man zeigt leicht [vgl. (82)]:

$$\begin{aligned}
&\text{rot}\,(\vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}) = -2\pi i [\vec{\mathfrak{c}}_\lambda \vec{\sigma}_\lambda] e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} = 2\pi \sigma_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} \\
&\text{rot}\,(\vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}) = -2\pi \sigma_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} \\
&\text{rot}\,(\vec{\sigma}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}) = 0 \\
&\text{div}\,(\vec{\sigma}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}) = 2\pi i \sigma_\lambda^2 e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} .
\end{aligned} \tag{85}$$

Die zwei ersten Gleichungen bringen den Vorteil der Einführung der rechts- und linkszirkularen Wellen ans Licht. Einsetzen von (80) in (72) gibt

$$2\pi \sigma_\lambda a_\lambda = \frac{i}{c} \dot{a}_\lambda , \qquad -2\pi \sigma_\lambda b_\lambda = \frac{i}{c} \dot{b}_\lambda ,$$

$$0 = \frac{i}{c} \dot{c}_\lambda .$$

Die dritte dieser Gl. besagt $c_\lambda = \text{const}$. Nach (73), (85) soll speziell $c_\lambda = 0$, d. h. $\vec{\mathfrak{F}}_{\text{III}} = 0$ gesetzt werden, und es bleibt für die Energie

$$H = \frac{1}{8\pi} \sum_\lambda \sigma_\lambda^2 (a_\lambda^* a_\lambda + b_\lambda^* b_\lambda) \tag{86}$$

und für die Bewegungsgleichungen

$$\begin{aligned} \dot{a}_\lambda &= -2\pi i \nu_\lambda a_\lambda, & \dot{b}_\lambda &= 2\pi i \nu_\lambda b_\lambda, \\ \dot{a}_\lambda^* &= 2\pi i \nu_\lambda a_\lambda^*, & \dot{b}_\lambda^* &= -2\pi i \nu_\lambda b_\lambda^*. \end{aligned} \qquad \nu_\lambda = c\sigma_\lambda. \tag{87}$$

Die Lösung von (87) heißt

$$a_\lambda = a_\lambda^{(0)} e^{-2\pi i \nu_\lambda t}, \qquad b_\lambda = b_\lambda^{(0)} e^{2\pi i \nu_\lambda t},$$

und das elektromagnetische Feld erscheint erwartungsgemäß als eine Superposition von rechtszirkularen und linkszirkularen ebenen Lichtwellen:

$$\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}} = \vec{\mathfrak{F}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_\lambda (a_\lambda^{(0)} \vec{c}_\lambda \, e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} - \nu t)} + b_\lambda^{(0)} \vec{c}_\lambda \, e^{-2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} - \nu t)}). \tag{88}$$

Der Sinn der speziellen Wahl der Entwicklungskoeffizienten in (80) ist jetzt deutlich: durch sie hat $\vec{\sigma}_\lambda$ überall die Bedeutung des Wellenvektors in der Richtung der Lichtfortpflanzung; die Benennung rechts- und linkszirkular ist ebenfalls in Übereinstimmung mit der üblichen Bezeichnung, wenn Licht, das in der positiven z-Richtung fortschreitet, während der $\vec{\mathfrak{E}}$-Vektor sich von der positiven x-Achse zur positiven y-Achse um 90° dreht, *rechtsdrehend* genannt wird.

Die Gl. (87) können als HAMILTONsche kanonische Gleichungen aufgefaßt werden, die zur Energie (86) gehören. Führen wir vorübergehend neue Variablen $p_\lambda, q_\lambda, \bar{p}_\lambda, \bar{q}_\lambda$ ein mittels:

$$a_\lambda = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sigma_\lambda} (p_\lambda - 2\pi i \nu_\lambda q_\lambda), \qquad b_\lambda = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sigma_\lambda} (\bar{p}_\lambda + 2\pi i \nu_\lambda \bar{q}_\lambda), \tag{89}$$

so bekommt man für (86), (87)

$$\begin{aligned} H &= \tfrac{1}{2} \sum_\lambda \{p_\lambda^2 + (2\pi\nu_\lambda)^2 q_\lambda^2 + \bar{p}_\lambda^2 + (2\pi\nu_\lambda)^2 \bar{q}_\lambda^2\}, \\ \dot{p}_\lambda &= -(2\pi\nu_\lambda)^2 q_\lambda = -\frac{\partial H}{\partial q_\lambda}, & \dot{\bar{p}}_\lambda &= -\frac{\partial H}{\partial \bar{q}_\lambda}, \\ \dot{q}_\lambda &= p_\lambda = \frac{\partial H}{\partial p_\lambda}, & \dot{\bar{q}}_\lambda &= \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_\lambda}. \end{aligned} \tag{90}$$

Die Feldgleichungen des leeren Raumes erscheinen so als die kanonischen Gleichungen eines mechanischen Systems mit unendlich vielen Freiheitsgraden. Es gibt zwei unendlich große Gruppen von „Koordinaten", die q_λ und $\bar{q}_\lambda$ und ihre kanonisch Konjugierten p_λ und $\bar{p}_\lambda$. Die Energiefunktion enthält jedes Paar konjugierter Variablen $p_\lambda q_\lambda$ bzw. $\bar{p}_\lambda \bar{q}_\lambda$ in der Form

$$\tfrac{1}{2}(p_\lambda^2 + (2\pi\nu_\lambda) q_\lambda^2) \qquad \text{bzw.} \qquad \tfrac{1}{2}(\bar{p}_\lambda^2 + (2\pi\nu_\lambda)^2 \bar{q}_\lambda^2),$$

einem linearen harmonischen Oszillator der Frequenz ν_λ entsprechend. [Teilchen der Masse 1 in einem linearen Kraftfeld mit der potentiellen Energie $\frac{1}{2}(2\pi\nu_\lambda)^2 q_\lambda^2$.] Wenn man es wünscht, kann man die zwei Oszillatoren, die zu einem gegebenen λ gehören, zu einem zweidimensionalen isotropen Oszillator zusammenfassen.

Die Auffassung des leeren Strahlungsfeldes als einer unendlichen Anzahl von linearen harmonischen Oszillatoren, *den Eigenschwingungen des Hohlraumes*, wurde schon von RAYLEIGH und JEANS bei der Diskussion des nach ihnen benannten Strahlungsgesetzes verwendet. In der Literatur wird sie oft eingeführt mit Hilfe der Gleichung, der das Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ des $\vec{\mathfrak{E}}$, $\vec{\mathfrak{H}}$-Feldes genügt:

$$\Delta\vec{\mathfrak{A}} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{\mathfrak{A}}}{\partial t^2} = 0.$$

Im Hinblick auf die Quantelung haben wir es aber vorgezogen, keine Potentiale einzuführen und nur das $\vec{\mathfrak{E}}$, $\vec{\mathfrak{H}}$-Feld selbst (Vektor $\vec{\mathfrak{F}}$) zu betrachten. Die Spaltung in links- und rechtszirkulare Wellen war dabei eine natürliche. Indem man anstatt der p_λ, q_λ, $\bar{p}_\lambda$, q_λ, die zu einem gegebenen Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ gehören, mittels einer linearen kanonischen Transformation geeignete neue Variable einführt, kann man immer eine Beschreibung geben, die sich an andere Polarisationszustände anschließt. Die Anzahl der Eigenschwingungen, deren Wellenvektoren einem Elemente $d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z$ im $\vec{\sigma}$-Raume entsprechen, ist offenbar [vgl. (426)] gleich $2\Omega\, d\sigma_x\, d\sigma_y\, d\sigma_z$.

§ 87. Die Quantelung der freien Strahlung. Lichtquanten.

Die Quantelung eines Systems von unabhängigen linearen harmonischen Oszillatoren ist eine einfache Angelegenheit (vgl. S. 119, 120 und S. 58), und man kann die diesbezüglichen Methoden der Quantenmechanik formal erweitern auf den Fall, daß die Anzahl der Oszillatoren unendlich groß ist. Die physikalische Situation des Strahlungsraumes wäre etwa durch eine von allen q_λ, $\bar{q}_\lambda$ und von der Zeit abhängige Wellenfunktion $\psi(\ldots q_\lambda \ldots, \ldots \bar{q}_\lambda \ldots, t)$ gekennzeichnet; als Energieoperator haben wir H in (90) anzusehen, aufgefaßt als Operator entsprechend $p = -i\hbar\frac{\partial}{\partial q}$. Die Eigenfunktionen sind gemäß (3. 108) Produkte der Eigenfunktionen der einzelnen Oszillatoren, die Eigenwerte [vgl. (3. 109)] Summen der einzelnen Eigenwerte. Bezeichnen wir die Quantenzahl des zu q_λ bzw. $\bar{q}_\lambda$ zugeordneten Oszillators mit n_λ bzw. $\bar{n}_\lambda$, so sind die Energiewerte also durch eine unendliche Reihe ganzer Zahlen gekennzeichnet. Wir ordnen die Wellenvektoren $\vec{\sigma}_\lambda$ nach irgendeinem Prinzip in eine Reihe an: $\vec{\sigma}_1$, $\vec{\sigma}_2 \ldots \vec{\sigma}_\lambda \ldots$ (wobei also $\vec{\sigma}_\lambda = -\vec{\sigma}_{-\lambda}$ seine alte Bedeutung verliert) und schreiben für die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Strahlungsraumes [vgl. (2. 34)]:

$$E_{n_1 n_2 \ldots} = \sum_\lambda 2\pi\hbar\nu_\lambda[(n_\lambda + \tfrac{1}{2}) + (\bar{n}_\lambda + \tfrac{1}{2})], \tag{91}$$

$$\varphi_{n_1 n_2 \ldots} = \prod_\lambda \varphi_{n_\lambda}(q_\lambda)\,\varphi_{\bar{n}_\lambda}(\bar{q}_\lambda), \tag{92}$$

wo φ_{n_λ} die Eigenfunktion mit der Quantenzahl n_λ des harmonischen Oszillators von der Frequenz ν_λ ist. Die Strahlungsenergie wäre also zusammengesetzt aus einer „Nullpunktsenergie"

$$E_{0,0\ldots} = \sum_\lambda 2\pi\hbar\nu_\lambda \tag{93}$$

und einer Anzahl „Energiequanten" der Strahlung, deren Größe für jeden Strahlungsoszillator (Hohlraumschwingung) gleich $2\pi\hbar\nu_\lambda = h\nu_\lambda$ ist.

Hiermit haben wir die berühmte Formel für die EINSTEINschen *Lichtquanten* gefunden. Von der Vorstellung der „Strahlungskorpuskeln", mit der der Begriff der Lichtquanten verbunden zu werden pflegt, war aber noch nicht die Rede.

An Hand einer abgeänderten Beschreibung des Strahlungsfeldes wollen wir näher untersuchen, inwiefern es einen Sinn hat, von Strahlungskorpuskeln zu reden. Es werde die Beschreibung transformiert von der „q_λ, $\bar{q}_\lambda$-Sprache" auf die „n_λ, $\bar{n}_\lambda$-Sprache", d. h. die Situation des Strahlungsraumes sei beschrieben mittels eines Systems von Zahlen $A(n_1 \ldots n_\lambda \ldots, \ldots \bar{n}_\lambda \ldots, t)$ (abgekürzt $A(n_\lambda, \bar{n}_\lambda, t)$, die die Entwicklungskoeffizienten der Funktion ψ nach den Eigenfunktionen (92) sind:

$$\psi(q_\lambda, \bar{q}_\lambda, t) = \sum_{\ldots n_\lambda \ldots \bar{n}_\lambda \ldots} A(n_\lambda, \bar{n}_\lambda, t)\, \varphi_{n_1 n_2 \ldots}$$

Die A-Koeffizienten bilden die transformierte Wellenfunktion, die von den diskreten Argumenten $\ldots n_\lambda \ldots \bar{n}_\lambda \ldots$ und von t abhängt. Operatoren F_{op}, d. h. Funktionen der q, p, $\bar{q}$, $\bar{p}$, die früher auf ψ wirkten, werden jetzt transformiert auf Operatoren, d. h. Matrizen, die auf diese Argumente n wirken:

$$F_{\text{op}} \longrightarrow F_{n_\lambda, \bar{n}_\lambda;\ n'_\lambda, \bar{n}'_\lambda}.$$

Im besonderen interessieren uns die Matrizen, die in dieser Weise den kanonischen Variablen q, p, $\bar{q}$, $\bar{p}$ zugeordnet sind. Nützlicher ist es aber, sofort die Matrizen zu untersuchen, die die ursprünglichen Größen a_λ, b_λ, a_λ^*, b_λ^* darstellen [vgl. (89)]. Zunächst bestimmen wir ihre Vertauschungsrelationen. Aus

$$p_\lambda q_\lambda - q_\lambda p_\lambda = -i\hbar, \qquad \bar{p}_\lambda \bar{q}_\lambda - \bar{q}_\lambda \bar{p}_\lambda = -i\hbar \qquad \text{(alle anderen Größenpaare vertauschbar)}$$

folgt leicht, daß nur a_λ, a_λ^* und b_λ, b_λ^* nicht-kommutative Paare sind, und zwar so, daß gilt:

$$a_\lambda^* a_\lambda - a_\lambda a_\lambda^* = -(b_\lambda^* b_\lambda - b_\lambda b_\lambda^*) = -\frac{16\pi^2\hbar c}{\sigma_\lambda} \quad \text{(alle anderen Größenpaare vertauschbar).}$$

Führen wir jetzt an Stelle der Größen a_λ, b_λ und ihrer Konjugierten neue Größen α_λ, α_λ^*, β_λ, β_λ^* ein mittels

$$\begin{aligned} \alpha_\lambda &= \tau a_\lambda & \beta_\lambda^* &= \tau b_\lambda \\ \alpha_\lambda^* &= \tau a_\lambda^* & \beta_\lambda &= \tau b_\lambda^* \end{aligned} \qquad \tau = \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{\hbar c}}, \tag{94}$$

so gelten die Vertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned} -[\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \boldsymbol{\alpha}_{\lambda'}]_- &\equiv -\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \boldsymbol{\alpha}_{\lambda'} + \boldsymbol{\alpha}_{\lambda'} \boldsymbol{\alpha}_\lambda^* = \mathbf{1} \cdot \delta_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} \\ -[\boldsymbol{\beta}_\lambda^* \boldsymbol{\beta}_\lambda]_- &\equiv -\boldsymbol{\beta}_\lambda^* \boldsymbol{\beta}_{\lambda'} + \boldsymbol{\beta}_{\lambda'} \boldsymbol{\beta}_\lambda^* = \mathbf{1} \cdot \delta_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'} \end{aligned} \quad \text{(alle anderen Größenpaare vertauschbar).} \tag{95}$$

Das sind genau die Vertauschungsrelationen, die wir früher [vgl. (7. 50)] bei der Beschreibung von Systemen äquivalenter Teilchen kennen gelernt haben, die dem symmetrischen Auswahlprinzip genügen (EINSTEIN-BOSE-Statistik). Auch die Kennzeichnung der Situation durch eine $A(n_\lambda, \bar{n}_\lambda, t)$-Funktion ist jener Beschreibung angepaßt. Analog zu (7. 49) dürfen wir für die $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$ bzw. $\boldsymbol{\beta}_\varrho$ Matrizen ansetzen, die in bezug auf alle Zahlen $n_{\lambda'}$, $\bar{n}_{\lambda'}$ Einheitsmatrizen sind, außer in bezug auf n_λ bzw. $\bar{n}_\lambda$, und zwar soll gelten:

$\boldsymbol{\alpha}_\lambda \rightarrow$

n_λ \ n'_λ	0	1	2	3	–
0	0	$\sqrt{1}$	0	0	–
1	0	0	$\sqrt{2}$	0	–
2	0	0	0	$\sqrt{3}$	–
–	–	–	–	–	–

$\boldsymbol{\beta}_\lambda \rightarrow$

$\bar{n}_\lambda$ \ $\bar{n}'_\lambda$	0	1	2	3	–
0	0	$\sqrt{1}$	0	0	–
1	0	0	$\sqrt{2}$	0	–
2	0	0	0	$\sqrt{3}$	–
–	–	–	–	–	–

(96)

während für $\boldsymbol{\alpha}_\lambda^*$ und $\boldsymbol{\beta}_\lambda^*$ wiederum die adjungierten *und* komplex konjugierten Matrizen anzuschreiben sind[1]):

$\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \rightarrow$

n_λ \ n'_λ	0	1	2	3	–
0	0	0	0	0	–
1	$\sqrt{1}$	0	0	0	–
2	0	$\sqrt{2}$	0	0	–
3	0	0	$\sqrt{3}$	0	–

$\boldsymbol{\beta}_\lambda^* \rightarrow$

$\bar{n}_\lambda$ \ $\bar{n}'_\lambda$	0	1	2	3	–
0	0	0	0	0	–
1	$\sqrt{1}$	0	0	0	–
2	0	$\sqrt{2}$	0	0	–
3	0	0	$\sqrt{3}$	0	–

(97)

Genau zu diesen Matrizen wären wir auch gelangt, wenn wir erst die Matrizen für die $p_\lambda, q_\lambda, \bar{p}_\lambda, \bar{q}_\lambda$ aus dem Oszillatorproblem ermittelt hätten und sodann mittels (89), (94) auf die $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$ und $\boldsymbol{\beta}_\lambda$ übergegangen wären:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\alpha}_\lambda &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\hbar\nu_\lambda}} (p_\lambda - 2\pi i \nu_\lambda q_\lambda) \\ \boldsymbol{\beta}_\lambda &= \frac{1}{\sqrt{4\pi\hbar\nu_\lambda}} (\bar{p}_\lambda - 2\pi i \nu_\lambda \bar{q}_\lambda). \end{aligned} \tag{98}$$

[1]) $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$ und $\boldsymbol{\alpha}_\lambda^*$ und ebenso $\boldsymbol{\beta}_\lambda$ und $\boldsymbol{\beta}_\lambda^*$ entsprechen jeweils zwei Größen, deren Summe und durch i dividierte Differenz hermitesche Operatoren sind; letztere würden reellen klassischen Größen entsprechen. Es sind also $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$ und $\boldsymbol{\alpha}_\lambda^*$ nicht komplex konjugierte Operatoren im gewöhnlichen Sinne, sondern, wie man wohl sagt — *hermitesch konjugierte* (d. h. komplex konjugiert *und* adjungiert). Eine konsequentere Schreibweise für $\boldsymbol{\alpha}_\lambda^*$ und $\boldsymbol{\beta}_\lambda^*$ wäre daher $\boldsymbol{\alpha}_\lambda^{\dagger *}$ und $\boldsymbol{\beta}_\lambda^{\dagger *}$ [vgl. (4. 91)].

Man beweist leicht, daß für einen linearen harmonischen Oszillator mit der Energiefunktion $H = \frac{1}{2}[p^2/m + m(2\pi\nu)^2 q^2]$ die Matrizen von p und q in bezug auf die Eigenfunktion φ_n der Energie die Form

$$q_{nn'} = \int \varphi_n^*(q)\, q\, \varphi_{n'}(q)\, dq \to \begin{bmatrix} n \backslash n' & 0 & 1 & 2 & 3 & - & - \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{1} & 0 & 0 & - & - \\ 1 & \frac{1}{2}\sqrt{1} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 & - & - \\ 2 & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{2} & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{3} & - & - \end{bmatrix} \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{\pi\nu m}}$$

$$p_{nn'} = \int \varphi_n^*(q)\, \frac{\hbar}{i}\, \frac{d}{dq}\, \varphi_{n'}(q)\, dq \to \begin{bmatrix} n \backslash n' & 0 & 1 & 2 & 3 & - & - \\ 0 & 0 & -\frac{i}{2}\sqrt{1} & 0 & 0 & - & - \\ 1 & \frac{i}{2}\sqrt{1} & 0 & -\frac{i}{2}\sqrt{2} & 0 & - & - \\ 2 & 0 & \frac{i}{2}\sqrt{2} & 0 & -\frac{i}{2}\sqrt{3} & - & - \end{bmatrix} \cdot 2\sqrt{\pi\hbar\nu m} \tag{99}$$

besitzen. Die normierten Eigenfunktionen φ_n sind nach (2. 33) gegeben durch

$$\varphi_n = \frac{(-1)^n}{\sqrt{N_n}}\, e^{\frac{1}{2}\xi^2} D^n e^{-\xi^2},$$

$$\xi = q\sqrt{\frac{2\pi\nu m}{\hbar}}, \qquad D = \frac{d}{d\xi}$$

$$N_n = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\xi^2} (D^n e^{-\xi^2})^2\, dq = \sqrt{\frac{2\pi\nu m}{\hbar}} \int_{-\infty}^{\infty} [(-2\xi)^n + \cdots] D^n e^{-\xi^2}\, d\xi = 2^n \cdot n!\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{2\pi\nu m}{\hbar}}.$$

Aus den Eigenschaften von D folgt sofort

$$D^{n+1} e^{-\xi^2} = D^n(-2\xi e^{-\xi^2}) = -2\xi D^n e^{-\xi^2} - 2n D^{n-1} e^{-\xi^2}$$

$$\varphi_{n+1}\sqrt{N_{n+1}} = 2q\sqrt{\frac{2\pi\nu m}{\hbar}}\, \varphi_n \sqrt{N_n} - 2n\, \varphi_{n-1}\sqrt{N_{n-1}}$$

$$q\varphi_n = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\hbar}{\pi\nu m}}\left(\varphi_{n+1}\sqrt{n+1} + \varphi_{n-1}\sqrt{n}\right).$$

Hieraus folgt die Matrix $q_{nn'}$. Für $p_{nn'}$ gilt sodann

$$p_{n,n+1} = \frac{im}{\hbar}\,(Hq - qH)_{n,n+1} = \mp 2\pi i \nu m\, q_{n,n+1}.$$

Setzen wir $m = 1$ und führen wir (99) in (98) ein, so folgt (96).

Von HEISENBERG wurden in seiner ersten Arbeit über Quantenmechanik aus dem Jahre 1925 die Ausdrücke für $q_{nn'}$ und $p_{nn'}$ zum erstenmal abgeleitet, und zwar aus den Vertauschungsrelationen sowie aus der Forderung, daß H Diagonalmatrix sein muß. Sodann hat SCHRÖDINGER sie 1926, wie wir es hier taten, wellenmechanisch gefunden.

Das Strahlungsfeld kann also einerseits aufgefaßt werden als ein System unabhängiger Oszillatoren, andrerseits als eine Gesamtheit unabhängiger Teilchen die der Bose-Einstein-Statistik gehorchen[1]*. Es besteht eine vollkommene mathe-*

[1]) Quantenmechanisch zum erstenmal bei P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243. 1927.

mathische Äquivalenz zwischen beiden Beschreibungsweisen, die in erster Linie die Ausdrucksweise der korpuskularen Auffassung des Lichtes als berechtigt erscheinen läßt. So deutet man den stationären Zustand (91), (92) ungezwungen als eine Situation, in der n_λ rechtszirkulare und $\bar{n}_\lambda$ linkszirkulare Lichtquanten mit dem Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ vorhanden sind ($\lambda = 1, 2, \ldots$). Bei dieser Analogie mit einer BOSE-EINSTEIN-Gesamtheit ist es vorläufig belanglos, ob wir von *einer* Gesamtheit von links- und rechtszirkularen Lichtquanten sprechen, oder ob wir die Rechts- und Linksquanten als zwei verschiedene Arten von Teilchen betrachten, jede mit EINSTEIN-BOSE-Statistik. Die Anzahl der Rechtsquanten im „Zustand" λ (d. h. mit Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$) ist durch den Operator $\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \boldsymbol{\alpha}_\lambda$, die Anzahl der Linksquanten durch den Operator $\boldsymbol{\beta}_\lambda^* \boldsymbol{\beta}_\lambda$ gegeben [vgl. (7. 50)]. Die Eigenwerte dieser Operatoren sind eben die ganzen Zahlen n_λ bzw. $\bar{n}_\lambda$, die die stationären Zustände des leeren Strahlungsfeldes kennzeichnen. Der Gesamtanzahl der Lichtquanten entspricht der Operator [vgl. (7. 40)]

$$N_{\mathrm{op}} = \sum_\lambda (\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \boldsymbol{\alpha}_\lambda + \boldsymbol{\beta}_\lambda^* \boldsymbol{\beta}_\lambda). \tag{100}$$

Ersetzen wir mittels (98) die $p, q, \bar{p}, \bar{q}$ durch die Operatoren $\boldsymbol{\alpha}, \ldots$, so wird der Energieoperator [vgl. (86). (90)]

$$H_{\mathrm{op}} = \tfrac{1}{2} \sum_\lambda 2\pi\hbar\nu_\lambda (\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \boldsymbol{\alpha}_\lambda + \boldsymbol{\alpha}_\lambda \boldsymbol{\alpha}_\lambda^* + \boldsymbol{\beta}_\lambda^* \boldsymbol{\beta}_\lambda + \boldsymbol{\beta}_\lambda \boldsymbol{\beta}_\lambda^*).$$

Wegen (95) unterscheidet sich dieser Ausdruck von dem einfacheren

$$H_{\mathrm{op}} = \sum_\lambda 2\pi\hbar\nu_\lambda (\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \boldsymbol{\alpha}_\lambda + \boldsymbol{\beta}_\lambda^* \boldsymbol{\beta}_\lambda), \quad [\text{Eigenwerte: } \sum_\lambda 2\pi\hbar\nu_\lambda (n_\lambda + \bar{n}_\lambda)] \tag{101}$$

eben um die Nullpunktsenergie (93). Da die Summe (93) unendlich groß ist (in der Integralform $E_{0,0\ldots} = 2\pi\hbar c\Omega \int_0^\infty \sigma\, d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z$) und man im Gegensatz zu den „echten" Oszillatoren der Punktmechanik keine zwingenden Gründe hat, den Ausdruck $\frac{1}{2}(\boldsymbol{\alpha}^* \boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\alpha}\, \boldsymbol{\alpha}^*)$ in der Energie dem Ausdrucke $\boldsymbol{\alpha}^* \boldsymbol{\alpha}$ vorzuziehen, wird bisweilen die Verabredung getroffen, (101) *als den „richtigen" Ausdruck für die Strahlungsenergie anzusehen.*

Kehren wir jetzt zurück zum elektromagnetischen Feld. Die Koeffizienten in der Entwicklung (80) ersetzen wir gemäß (94) durch die $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$ und $\boldsymbol{\beta}_\lambda$. Den rotationslosen Teil $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}}$ lassen wir wieder fort und bekommen so

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{op}}(x, y, z) = 4\pi \sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega}} \sum_\lambda \frac{1}{\sqrt{\sigma_\lambda}} (\boldsymbol{\alpha}_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}} + \boldsymbol{\beta}_\lambda^* \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r}}). \tag{102}$$

Als zeitabhängige Größen betrachtet enthalten alle Matrixelemente von $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$ bzw. $\boldsymbol{\beta}_\lambda^*$ die Zeit in Form eines Faktors $e^{-2\pi i \nu_\lambda t}$ bzw. $e^{2\pi i \nu_\lambda t}$ und befriedigen noch immer die Relationen (95). Man erkennt das z. B. aus der Gleichung:

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\alpha}_\lambda}{dt}\right)_{t=0} = \frac{i}{\hbar}(H_{\mathrm{op}} \boldsymbol{\alpha}_\lambda - \boldsymbol{\alpha}_\lambda H_{\mathrm{op}}) = \frac{i}{\hbar} 2\pi\hbar\nu_\lambda (\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \boldsymbol{\alpha}_\lambda \boldsymbol{\alpha}_\lambda - \boldsymbol{\alpha}_\lambda \boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \boldsymbol{\alpha}_\lambda) = -2\pi i \nu_\lambda \boldsymbol{\alpha}_\lambda,$$

$$\left(\frac{d\boldsymbol{\beta}_\lambda^*}{dt}\right)_{t=0} = 2\pi i \nu_\lambda \boldsymbol{\beta}_\lambda^*; \qquad \boldsymbol{\alpha}_\lambda(t) = \boldsymbol{\alpha}_\lambda e^{-2\pi i \nu_\lambda t}, \qquad \boldsymbol{\beta}_\lambda^*(t) = \boldsymbol{\beta}_\lambda^* e^{2\pi i \nu_\lambda t}.$$

Es liegt also eine vollkommene Analogie mit der klassischen Gl. (88) vor:

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{op}}(x,y,z,t) = 4\pi\sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega}}\sum_{\lambda}\frac{1}{\sqrt{\sigma_\lambda}}\left(\boldsymbol{\alpha}_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda\cdot\vec{r}-\nu_\lambda t)} + \boldsymbol{\beta}_\lambda^* \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda\cdot\vec{r}-\nu_\lambda t)}\right). \tag{103}$$

In dieser Gleichung sind die $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$ und $\boldsymbol{\beta}_\lambda^*$ natürlich wieder zeitunabhängig.

Bei physikalischen Erscheinungen, bei denen die Kastengröße Ω keine Rolle mehr spielt, darf man annehmen, daß die Ersetzung der Summe durch ein Integral über den $\vec{\sigma}$-Raum immer gestattet ist. Teilt man diesen Raum in kleine Elemente $D\sigma_x\, D\sigma_y\, D\sigma_z \equiv D\vec{\sigma}$, die noch immer so groß sind, daß sie viele $\vec{\sigma}_\lambda$-Punkte enthalten, und definiert man für jedes Element zwei Operatoren $\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}$ und $\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^*$ als Summe über die in $D\vec{\sigma}$ enthaltenen $\vec{\sigma}_\lambda$:

$$\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega\sigma}}\sum_{\substack{\lambda\\(D\vec{\sigma})}}\boldsymbol{\alpha}_\lambda; \qquad \frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega\sigma}}\sum_{\substack{\lambda\\(D\vec{\sigma})}}\boldsymbol{\beta}_\lambda \tag{104}$$

$$\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}^* - \boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}} = \boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^* - \boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}} = \left(\frac{\sigma}{D\vec{\sigma}}\right)^2\frac{1}{\Omega\sigma}\sum_{\substack{\lambda\\(D\vec{\sigma})}}(\boldsymbol{\alpha}_\lambda\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* - \boldsymbol{\alpha}_\lambda^*\boldsymbol{\alpha}_\lambda) = \frac{\sigma}{D\vec{\sigma}}, \tag{105}$$

(alle anderen Größenpaare vertauschbar)

so nimmt (103) folgende Form an:

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{op}}(x,y,z,t) = 4\pi\sqrt{\hbar c}\int\left(\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}\vec{\mathfrak{c}}_{\vec{\sigma}}\, e^{2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)} + \boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^*\vec{\mathfrak{c}}_{\vec{\sigma}}\, e^{-2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)}\right)\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}. \tag{106}$$

Der Energieoperator wird:

$$H_{\mathrm{op}} = \frac{1}{8\pi}\int\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{op}}^*\,\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{op}}\,dV = 2\pi\hbar\int\nu\,(\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}} + \boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}})\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma} \tag{107}$$

(+ Nullp.-Energie).

Die feinere, ja allzu feine, Beschreibung der einzelnen Lichtquanten mittels der $\boldsymbol{\alpha}_\lambda, \boldsymbol{\beta}_\lambda^*$ ist jetzt verloren gegangen; für alle physikalischen Zwecke genügt es aber, die Ausdrücke $\boldsymbol{A}^*\boldsymbol{A}\,D\vec{\sigma}/\sigma$ bzw. $\boldsymbol{B}^*\boldsymbol{B}\,D\vec{\sigma}/\sigma$ als die Anzahl der Rechtsquanten bzw. Linksquanten innerhalb $D\vec{\sigma}$ anzusehen:

$$N_{\mathrm{op}} = \int(\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}} + \boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}})\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}.$$

In Übereinstimmung damit steht folgende mit den Vertauschungsrelationen (105) verträgliche Darstellung von $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B}$ und $\boldsymbol{A}^*\boldsymbol{B}^*$ als Matrizen [vgl. (96)]:

$$\begin{matrix}\boldsymbol{A}\\ \boldsymbol{B}\end{matrix} \to \sqrt{\frac{\sigma}{D\vec{\sigma}}}\begin{vmatrix} 0 & \sqrt{1} & & \\ & 0 & \sqrt{2} & \\ & & \ddots & \end{vmatrix} \qquad \begin{matrix}\boldsymbol{B}^*\\ \boldsymbol{A}^*\end{matrix} \to \sqrt{\frac{\sigma}{D\vec{\sigma}}}\begin{vmatrix} 0 & & \\ \sqrt{1} & 0 & \\ & \sqrt{2} & \ddots \end{vmatrix}$$

$$\begin{matrix}\boldsymbol{A}^*\boldsymbol{A}\,\dfrac{D\vec{\sigma}}{\sigma}\\ \boldsymbol{B}^*\boldsymbol{B}\,\dfrac{D\vec{\sigma}}{\sigma}\end{matrix} \to \begin{vmatrix} 0 & & & \\ & 1 & & \\ & & 2 & \\ & & & \ddots \end{vmatrix}. \tag{108}$$

Die physikalische Situation wäre jetzt zu beschreiben durch eine Funktion $\psi(N_1 N_2 \ldots \bar{N}_1 \bar{N}_2 \ldots t)$, wo $N_1 N_2 \ldots$ bzw. $\bar{N}_1 \bar{N}_2 \ldots$ die Anzahl der Rechts- bzw. Linksquanten in den Elementen $(D\vec{\sigma})_1, (D\vec{\sigma})_2 \ldots$ des $\vec{\sigma}$-Raumes sind.

Damit haben wir *eine vom Bild des Kastens befreite Beschreibung des Strahlungsfeldes gewonnen*, die in bezug auf alle Anwendungen voraussichtlich logisch zusammenhängend, im besonderen unabhängig von der speziell gewählten Aufteilung des $\vec{\sigma}$-Raumes in Elemente $D\vec{\sigma}$ ist. Wir verzichten auf den strengen Beweis[1]) und machen nur darauf aufmerksam, daß aus den Formeln (105), (106), (108) sofort *die Invarianz der Beschreibung in bezug auf Lorentz-Transformationen* folgt.

Beweis der relativistischen Invarianz. Bei einer LORENTZ-Transformation (die kontinuierlich aus der identischen Transformation hervorgegangen ist) $x, y, z, t \to x', y', z', t'$ geht der Nullvierervektor $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \nu/c^2$ in einen ebensolchen über: $\sigma_x', \sigma_y', \sigma_z', \nu'/c^2$. Man beweist leicht die Invarianz:

$$\frac{d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z}{\sigma} \equiv \frac{d\vec{\sigma}}{\sigma} = \frac{d\vec{\sigma}'}{\sigma'},$$

denn aus der speziellen Transformation

$$z' = \beta(z - vt), \qquad t' = \beta\left(t - \frac{v}{c^2} z\right), \qquad \beta = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$$

$$x' = x, \qquad y' = y$$

folgt:

$$\sigma_z' = \beta\left(\sigma_z - \frac{v}{c}\sigma\right), \qquad \sigma' = \beta\left(\sigma - \frac{v}{c}\sigma_z\right), \qquad \sigma_x' = \sigma_x, \qquad \sigma_y' = \sigma_y$$

$$\frac{d\sigma_x' d\sigma_y' d\sigma_z'}{\sigma'} = d\sigma_x d\sigma_y \frac{d\sigma_z - \frac{v}{c}\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_z} d\sigma_z}{\sigma - \frac{v}{c}\sigma_z} = \frac{d\sigma_x d\sigma_y d\sigma_z}{\sigma} \qquad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma_z} = \frac{\sigma_z}{\sigma}\right).$$

[1]) Will man sich von dem Umstande befreien, daß in der oben befolgten Rechenweise die $D\vec{\sigma}$ endliche Elemente im $\vec{\sigma}$-Raum sind, und (106), (107) als echte Integrale auffassen, so betrachte man den Operator

$$\boldsymbol{A}_{\Sigma} = \int_{\Sigma} \boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}} \frac{D\vec{\sigma}}{\sigma} \quad \left(\to \int_{\Sigma} \boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}} \frac{d\vec{\sigma}}{\sigma}\right), \tag{109}$$

wobei summiert wird über ein beliebiges endliches Gebiet Σ im $\vec{\sigma}$-Raum, das aus vielen $D\vec{\sigma}$-Elementen besteht. Aus (105) folgt sodann

$$\boldsymbol{A}_{\Sigma}\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}^* - \boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{A}_{\Sigma} = \delta(\Sigma, \vec{\sigma}) = \int_{\Sigma} \delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}')\, d\vec{\sigma}',$$

worin $\delta(\Sigma, \vec{\sigma})$ gleich Eins oder Null ist, je nachdem $\vec{\sigma}$ innerhalb oder außerhalb Σ liegt. Formal kann diese Funktion — wie angegeben — betrachtet werden als das Integral über Σ mit einem Integranden $\delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}')$, der die Eigenschaften der DIRACschen δ-Funktion zweier Punkte $\vec{\sigma}, \vec{\sigma}'$ im $\vec{\sigma}$-Raum besitzt. Man kann jetzt ungestraft (106), (107) als echte Integrale ansehen, in denen der von $\vec{\sigma}$ abhängige Operator $\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}$ der Vertauschungsrelation:

$$\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}'}\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}^* - \boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}'} = \sigma\delta(\vec{\sigma} - \vec{\sigma}') \; (= \boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}'}\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^* - \boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^*\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}'}) \tag{110}$$

genügt. Die Beschreibung der physikalischen Situation mittels einer Funktion $\psi(N_1, N_2, \ldots, t)$ ist jetzt aber nicht mehr zweckmäßig; die Ausdrücke (108) haben ja ihren mathematischen Sinn verloren. Für die Anwendungen haben die Summendarstellungen (103), (106) sich als praktisch sehr brauchbar erwiesen; erst bei der Interpretation der Resultate geht man gegebenenfalls zu Aussagen über, die echte Integrale über den σ-Raum enthalten.

Nun entspricht der LORENTZ-Transformation eine komplexe orthogonale Transformation, bei der $\vec{\mathfrak{F}} = \vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$ in $\vec{\mathfrak{F}}' = \vec{\mathfrak{E}}' + i\vec{\mathfrak{H}}'$ übergeht, während der Nullvektor $\vec{c}$, senkrecht zu $\vec{\sigma}$ und vom Absolutbetrag σ, gerade in einen Nullvektor $\vec{c}'$ übergeht, der senkrecht zu $\vec{\sigma}'$ steht und den Absolutbetrag σ' hat (vgl. § 63). Es müssen die $\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}$ und $\boldsymbol{B}_{\vec{\sigma}}^*$ in (106) also lorentzinvariante Operatoren sein, in vollem Einklang damit, daß in (105) und (108) nur der lorentzinvariante Faktor $D\vec{\sigma}/\sigma$ auftritt; sie besitzen die Dimension einer Länge.

Die sechs Komponenten von $\vec{\mathfrak{E}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}$ sind nach (103) oder (106) gewisse hermitesche Operatoren, q-Zahlen. Jede ist eine lineare Funktion der $\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}^*, \boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{\beta}^*$ oder — wenn man will — der $p, q, \bar{p}, \bar{q}$ [vgl. (98)]. Daraus folgt erwartungsgemäß, daß die Eigenwerte jeder Komponente alle Zahlen zwischen $-\infty$ und $+\infty$ sind. Wegen der Vertauschungsrelationen (95) sind nun aber je zwei dieser Komponenten nicht immer miteinander vertauschbar, und zwar findet man[1]): *Eine Feldkomponente an einem Raumzeitpunkt $P(x,y,z,t)$ ist im allgemeinen dann nicht vertauschbar mit einer Komponente in einem anderen Raumzeitpunkte $P'(x',y',z',t')$, wenn P' sich auf dem Lichtkegel mit P als Mittelpunkt befindet, d. h. wenn die Relation*

$$D^2 \equiv (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2 - c^2(t-t')^2 = (\vec{r}-\vec{r}')^2 - c^2(t-t')^2 = 0 \tag{111}$$

erfüllt ist. In allen anderen Fällen liegt Vertauschbarkeit vor.

Den mathematischen Ausdruck für die Vertauschungsrelationen des elektromagnetischen Feldes findet man leicht aus (103). Hieraus folgt erstens, daß die Komponenten von $\vec{\mathfrak{F}}$ alle untereinander vertauschbar sind. Bezeichnen wir die x,y,z-Komponenten eines Vektors $\vec{V}$ vorübergehend mit V_1, V_2, V_3, und ist V_k eine Komponente in P, V_k' eine Komponente in P', so gilt also:

$$\begin{gathered} 0 = [\mathfrak{F}_k\, \mathfrak{F}_l']_- = [\mathfrak{E}_k + i\mathfrak{H}_k,\, \mathfrak{E}_l' + i\mathfrak{H}_l']_- \\ [\mathfrak{E}_k \mathfrak{E}_l']_- = [\mathfrak{H}_k \mathfrak{H}_l']_-; \quad [\mathfrak{H}_k \mathfrak{E}_l']_- = -[\mathfrak{E}_k \mathfrak{H}_l']_-. \end{gathered} \tag{112}$$

Für die Komponenten von $\vec{\mathfrak{F}}$ und $\vec{\mathfrak{F}}^*$ gilt aber, wegen (95):

$$\begin{aligned} [\mathfrak{E}_k - i\mathfrak{H}_k,\, \mathfrak{E}_l' + i\mathfrak{H}_l']_- &= [\mathfrak{F}_k^*\, \mathfrak{F}_l']_- \\ &= -\frac{16\pi^2\hbar c}{\Omega} \sum_\lambda \frac{1}{\sigma_\lambda} \mathfrak{c}_{\lambda k}^* \cdot \mathfrak{c}_{\lambda l} \left(e^{2\pi i((\vec{\sigma}_\lambda, \vec{r}'-\vec{r}) - \nu_\lambda(t'-t))} - e^{-2\pi i((\vec{\sigma}_\lambda, \vec{r}'-\vec{r}) - \nu_\lambda(t'-t))}\right) \\ &= -16\pi^2\hbar c \int \frac{d\vec{\sigma}}{\sigma} (\delta_{kl}\sigma^2 - \sigma_k\sigma_l + i\sigma\sigma_{kl})\, i \sin 2\pi[(\vec{\sigma}, \vec{r}'-\vec{r}) - c\sigma(t'-t)] \\ &= 2i\hbar c \left(\delta_{kl} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l} - \frac{i}{c} \frac{\partial^2}{\partial t\, \partial x_{kl}}\right) \Delta \end{aligned} \tag{113}$$

$$\begin{aligned} \Delta &= 2 \int \frac{\sin 2\pi\{(\vec{\sigma}, \vec{r}'-\vec{r}) - c\sigma(t'-t)\}}{\sigma} d\vec{\sigma} \\ &= \operatorname*{Lim}_{M\to\infty} \frac{1}{|\vec{r}'-\vec{r}|} \left(\frac{\sin 2\pi M[|\vec{r}'-\vec{r}| + c(t'-t)]}{\pi[|\vec{r}'-\vec{r}| + c(t'-t)]} - \frac{\sin 2\pi M[|\vec{r}'-\vec{r}| - c(t'-t)]}{\pi[|\vec{r}'-\vec{r}| - c(t'-t)]} \right). \end{aligned}$$

[1]) P. JORDAN u. W. PAULI, Z. Physik **47**, 151. 1927.

Dabei sind σ_{kl}, x_k, x_{kl} definiert durch

$$\begin{aligned} &\sigma_{11}=\sigma_{22}=\sigma_{33}=0, && \sigma_{12}=-\sigma_{21}=\sigma_3, \text{ cycl.},\\ &\frac{\partial}{\partial x_{11}}=\frac{\partial}{\partial x_{22}}=\frac{\partial}{\partial x_{33}}=0, && \frac{\partial}{\partial x_{12}}=-\frac{\partial}{\partial x_{21}}=\frac{\partial}{\partial x_3}, \text{ cycl.}\\ &x=x_1, \quad y=x_2, \quad z=x_3. \end{aligned} \tag{114}$$

Δ ist eine relativistisch invariante Funktion von $|\vec{r}\,'-\vec{r}\,|$ und $t'-t$, die sich als ein uneigentliches mathematisches Gebilde herausstellt[1]), das folgendermaßen mittels DIRACscher δ-Funktionen ausgedrückt werden kann:

$$\Delta=\frac{\delta[|\vec{r}\,'-\vec{r}\,|+c(t'-t)]-\delta[|\vec{r}\,'-\vec{r}\,|-c(t'-t)]}{|\vec{r}\,'-\vec{r}\,|}. \tag{115}$$

Die Bedeutung dieser Funktion tritt klarer hervor durch die Betrachtung des Integrals

$$J=\int_G f(x',y',z',t')\,\Delta\,dx'\,dy'\,dz'\,dt', \tag{116}$$

in dem f irgendeine im Raumzeitkontinuum gegebene Funktion ist, und wo das Integrationsgebiet irgendein Gebiet G in diesem Kontinuum ist. J wird nur abhängen von den Funktionswerten f in den Punkten von G, die auf dem Lichtkegel (111) des Punktes $P(x,y,z,t)$ liegen, und stellt sich also als ein dreifaches Integral heraus. Denkt man sich in jedem Punkte x', y', z' erst über t' integriert, so bekommt man

$$J(x,y,z,t)=\int_G \frac{1}{|\vec{r}\,'-\vec{r}\,|}\left\{f\left(x',y',z',t-\frac{|\vec{r}\,'-\vec{r}\,|}{c}\right)-f\left(x',y',z',t+\frac{|\vec{r}\,'-\vec{r}\,|}{c}\right)\right\}dx'\,dy'\,dz', \tag{117}$$

dem Unterschiede des retardierten und des beschleunigten Potentials (Lösungen der Wellengleichung $\Delta J-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 J}{\partial t^2}=-4\pi f$) entsprechend. Die Bedeutung einer Funktion wie $\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\Delta$ [vgl. (113)] ist sodann gegeben durch

$$\int_G f(x',y',z',t')\,\frac{\partial^2}{\partial x\,\partial y}\Delta\,dx'\,dy'\,dz'\,dt'=\frac{\partial^2 J}{\partial x\,\partial y}.$$

Aus (112) und (113) folgen *die Vertauschungsrelationen für das* $\vec{\mathfrak{E}},\vec{\mathfrak{H}}$*-Feld* (man beachte, daß $i[\mathfrak{E}_k\mathfrak{E}'_l]_-$, $i[\mathfrak{E}_k\mathfrak{H}'_l]_-$ hermitesche Operatoren sind)

$$[\mathfrak{E}_k\mathfrak{E}'_l]_-=[\mathfrak{H}_k\mathfrak{H}'_l]_-=i\hbar c\left(\delta_{kl}\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}-\frac{\partial^2}{\partial x_k\,\partial x_l}\right)\Delta \tag{118}$$

$$[\mathfrak{E}_k\mathfrak{H}'_l]_-=-[\mathfrak{H}_k\mathfrak{E}'_l]_-=-i\hbar\frac{\partial^2}{\partial t\,\partial x_{kl}}\Delta. \tag{119}$$

---

[1]) Der zweite Ausdruck für Δ in (113) entsteht, wenn man das Integral des ersten Ausdrucks über eine Kugel mit dem Radius M im $\vec{\sigma}$-Raume erstreckt. Die δ-Funktionen in (115) erscheinen infolge $\lim\limits_{M\to\infty}\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\frac{\sin 2\pi Ma}{\pi a}f(a)\,da=f(0)$.

Die Komponenten von $\vec{\mathfrak{E}}$ und $\vec{\mathfrak{H}}'$ in derselben Raumrichtung sind nach (119) immer vertauschbar; alle anderen Paare von Komponenten sind es nicht. Um ein Beispiel zu geben, wie man aus (118) Formeln bekommt, welche die uneigentliche Funktion Δ nicht mehr enthalten, führen wir den Operator

$$\overline{f\mathfrak{E}_l} = \int_G f\mathfrak{E}'_l\, dx'\, dy'\, dz'\, dt' \tag{120}$$

ein, wo die Integration genau so wie in (116) gemeint ist, und wo f, wie dort, eine willkürliche Funktion von x', y', z', t' ist. Es folgt speziell

$$[\mathfrak{E}_k \cdot \overline{f\mathfrak{E}_l}]_- = \int f[\mathfrak{E}_k \mathfrak{E}'_l]_-\, dx'\, dy'\, dz'\, dt' = i\hbar c\left(\delta_{kl}\frac{1}{c^2}\frac{\partial J}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 J}{\partial x_k \partial x_l}\right),$$

wo J gemäß (117) von f abhängt.

Die *physikalische Bedeutung der Vertauschungsrelationen* ist zunächst folgende: Ist eine physikalische Situation so beschaffen, daß eine Komponente $\mathfrak{E}_k$ an der Raumzeitstelle P einen wohldefinierten Wert besitzt, so sind — eventuell mit Ausnahme von $\mathfrak{H}_k$ — die Werte der Feldkomponenten in einem Punkte P' auf dem Lichtkegel (111) von P sicherlich nicht definiert. Will man aber nähere Einsicht in die Natur des gequantelten elektromagnetischen Feldes gewinnen, so erhebt sich die Frage: Welche Konsequenzen haben (118), (119), wenn man mit Hilfe physikalischer Apparate die Werte von $\mathfrak{E}_k$, $\mathfrak{H}_k$ an verschiedenen Stellen möglichst genau zu messen versucht. Diese Frage ist sehr genau in einer eingehenden Untersuchung von BOHR und ROSENFELD aus dem Jahre 1933 behandelt worden[1]). Wir wollen hier nur einige Punkte aus ihren Resultaten hervorheben.

Die Messung verlangt die Verwendung eines geladenen Probekörpers; es soll ihr ein gewisser Raum und ein gewisses Zeitintervall zur Verfügung stehen. Eine Messung bezieht sich daher nicht auf ein $\mathfrak{E}_k$ oder $\mathfrak{H}_k$ in einem einzigen Punkte, sondern auf ein Raumzeitgebiet G, d. h. auf eine Größe, deren Operator durch (120) gegeben ist. Da es sich nur um eine Kontrolle der Gl. (118), (119) handelt, in denen die atomistische Struktur der Materie nicht zum Ausdruck kommt, ist es gestattet, die Existenz von Elementarteilchen mit ganz bestimmten Ladungen und Massen außer acht zu lassen. Über die Ladungen darf man willkürlich verfügen, und nur die rein mechanischen Begriffe der Orte und Impulse der Teile des Probekörpers stehen zur Diskussion: für diese Größen sollen aber die Aussagen der Quantenmechanik gelten. Das zentrale Interesse hat sich nun immer auf das Feld zu richten, das während der Messung vom Probekörper selbst erzeugt wird; wegen der HEISENBERGschen Unbestimmtheitsrelationen ist es selbst mit einer Unbestimmtheit behaftet. Zunächst kann gezeigt werden, weshalb trotz dieser Unbestimmtheit an und für sich die Möglichkeit, eine $\mathfrak{E}_k$- oder $\mathfrak{H}_k$-Komponente beliebig scharf zu messen, nicht verloren geht. Sobald es sich aber um zwei Messungen handelt, in zwei Gebieten G_1, G_2, die durch „Lichtsignale" miteinander „korrespondieren" können (d. h. Punkte in G_1 liegen auf dem Lichtkegel von Punkten in G_2), kann etwa die Messung in G_1 dem zu messenden Feld in G_2 ein prinzipiell unbestimmtes $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$-Feld überlagern; eine Folge davon ist die Gültigkeit gewisser *Unbestimmtheitsrelationen des Strahlungsfeldes*, welche die Ungenauigkeiten der Messungen in G_1 und G_2 miteinander koppeln, in einer Weise, die den HEISEN-

[1]) N. BOHR u. L. ROSENFELD, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. XII, 8 (1933).

BERGschen Unbestimmtheitsrelationen analog ist. In den Ausdrücken für die komplementären Ungenauigkeiten tritt neben dem Abstand und den Dimensionen der Gebiete das Wirkungsquantum auf. Infolgedessen können die relativen Messungsgenauigkeiten, allgemein gesprochen, nur dann beträchtlich werden, wenn es sich um „schwache" Felder handelt. Das Auftreten des Faktors $1/|\vec{r}' - \vec{r}|$ in (115) und (117) hat die Konsequenz, daß diese Ungenauigkeiten mit wachsendem Abstand der Gebiete abnehmen. BOHR und ROSENFELD konnten bis in Einzelheiten nachweisen, daß die HEISENBERGschen Relationen und die Konsequenzen von (118), (119) einander gegenseitig bedingen.

Bei allen diesen Betrachtungen handelte es sich um das ladungs- und stromfreie Feld; insbesondere war $\mathfrak{F}_{\mathrm{III}}$ in (80) gleich Null gesetzt. Beim jetzigen Stande der Theorie empfiehlt es sich aber oft, keine Änderung an den Vertauschungsrelationen (118), (119) vorzunehmen, wenn geladene Teilchen vorhanden sind (vgl. S. 461).

Wir wollen kurz *die Eigenschaften des Strahlungsfeldes* untersuchen, *wenn nur ein Lichtquant anwesend ist.* Bezeichnen wir mit (λ) [bzw. $(\bar{\lambda})$] diejenige Funktion der Zahlen $(n_1 n_2 \ldots, \bar{n}_1 \bar{n}_2 \ldots)$, die gleich 1 ist, wenn $n_\lambda = 1$ (bzw. $\bar{n}_\lambda = 1$) und jedes andere $n_{\lambda'} = 0$, für alle anderen Wertekombinationen der n aber verschwindet, so wird die physikalische Situation zur Zeit $t = 0$ in diesem Falle beschrieben durch:

$$\Phi = \sum_\lambda [a_\lambda \cdot (\lambda) + b_\lambda \cdot (\bar{\lambda})], \tag{121}$$

$$\sum_\lambda \{|a_\lambda|^2 + |b_\lambda|^2\} = 1, \tag{122}$$

wo die a_λ und b_λ eine Reihe komplexer Zahlenkoeffizienten darstellen.

Der Wert irgendeiner elektromagnetischen Größe — dargestellt durch einen Operator O, der in irgendeiner Weise aus den Operatoren $\mathfrak{E}_{\mathrm{op}}(x,y,z,t)$, $\mathfrak{H}_{\mathrm{op}}(x,y,z,t)$ aufgebaut ist — wird im allgemeinen nicht definiert sein, sondern ist nach einem gewissen Wahrscheinlichkeitsgesetz verteilt. Der Mittelwert der n-ten Potenz ist gegeben durch

$$\overline{O^n} = \int \Phi^* O^n \Phi = \sum_{\lambda,\lambda'} (a_\lambda^* (O^n)_{\lambda\lambda'} a_\lambda + \cdots),$$

wo $(O^n)_{\lambda\lambda'}$ das Matrixelement von O^n ist, das sich auf den Übergang $(\lambda) \to (\lambda')$ bezieht. Der Kürze halber haben wir die Glieder, in denen $\bar{\lambda}$ vorkommt, nicht hingeschrieben.

Die Eigenschaften des Strahlungsfeldes in der Situation (121) besitzen nun große Ähnlichkeit mit denen eines klassischen Strahlungsfeldes [vgl. (103)]

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{klass}} = 4\pi \sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega}} \sum_\lambda \frac{1}{\sqrt{\sigma_\lambda}} \{a_\lambda \vec{c}_\lambda e^{2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda \vec{r} - \nu_\lambda t)} + b_\lambda^* \vec{c}_\lambda e^{-2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda \vec{r} - \nu_\lambda t)}\}. \tag{123}$$

Letzteres würde offenbar die Energie

$$\frac{1}{8\pi} \int (\vec{\mathfrak{F}}^*_{\mathrm{klass}} \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{klass}})\, dV = 2\pi\hbar c \sum_\lambda \sigma_\lambda \{|a_\lambda|^2 + |b_\lambda|^2\}$$

besitzen; dieser Wert ist gleich dem quantenmechanischen Mittelwert der Energie (101) in der Situation (121). Wären die a_λ und b_λ praktisch nur von Null verschieden für Wellenzahlen $\vec{\sigma}_\lambda$, die ganz nahe an einem Wert $\vec{\sigma}_0$, liegen, so wäre diese Energie nach (122) gerade die eines Lichtquantes mit der Frequenz $c\sigma_0 = \nu_0$.

Wir wollen speziell das elektrische Feld betrachten (für das magnetische Feld kann man analoge Rechnungen durchführen); der zugeordnete Operator heißt (vgl. S. 424)

$$\vec{\mathfrak{E}}(x,y,z,t) = 2\pi\sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega}}\sum_\lambda \frac{1}{\sqrt{\sigma_\lambda}}\{\boldsymbol{\alpha}_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda + \boldsymbol{\beta}_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^*)\, e^{i\omega_\lambda} + (\boldsymbol{\alpha}_\lambda^* \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^* + \boldsymbol{\beta}_\lambda^* \vec{\mathfrak{c}}_\lambda)\, e^{-i\omega_\lambda}\}$$
$$\omega_\lambda = 2\pi(\vec{\sigma}_\lambda \cdot \vec{r} - \nu t) \tag{124}$$

Der Kürze halber schreiben wir das so:

$$\vec{\mathfrak{E}}_{\text{op}} = \frac{1}{2\sqrt{\Omega}}\sum_\mu (\boldsymbol{\gamma}_\mu \vec{\mathfrak{k}}_\mu + \boldsymbol{\gamma}_\mu^* \vec{\mathfrak{k}}_\mu^*) \begin{cases} \boldsymbol{\gamma}_\mu = \boldsymbol{\alpha}_\lambda \text{ oder } \boldsymbol{\beta}_\lambda \\ \vec{\mathfrak{k}}_\mu = 4\pi\sqrt{\frac{\hbar c}{\sigma_\lambda}}\,\vec{\mathfrak{c}}_\lambda\, e^{i\omega_\lambda} \text{ oder } 4\pi\sqrt{\frac{\hbar c}{\sigma_\lambda}}\,\vec{\mathfrak{c}}_\lambda^*\, e^{i\omega_\lambda} \end{cases} \tag{125}$$

wo $\sum_\mu$ sich jetzt sowohl auf Links- wie auf Rechtsquanten bezieht, und wo $\boldsymbol{\gamma}_\lambda$ mit allen $\boldsymbol{\gamma}$ und $\boldsymbol{\gamma}^*$ kommutiert außer mit $\boldsymbol{\gamma}_\lambda^*$ gemäß

$$[\boldsymbol{\gamma}_\mu \boldsymbol{\gamma}_\mu^*]_- = 1, \quad \boldsymbol{\gamma}_\mu \to \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & - & - \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & - & - \\ - & - & - & - & - \end{vmatrix}, \quad \boldsymbol{\gamma}_\mu^* \to \begin{vmatrix} 0 & 0 & - & - \\ \sqrt{1} & 0 & - & - \\ 0 & \sqrt{2} & - & - \\ - & - & - & - \end{vmatrix}.$$

Analog schreiben wir für (121), (122)

$$\Phi = \sum_\mu c_\mu \cdot (\mu), \qquad \sum_\mu |c_\mu|^2 = 1. \tag{126}$$

Aus (123) bekommen wir

$$\vec{\mathfrak{E}}_{\text{klass}} = \frac{1}{2\sqrt{\Omega}}\Big(\sum_\mu c_\mu \vec{\mathfrak{k}}_\mu + \sum_\mu c_\mu^* \vec{\mathfrak{k}}_\mu^*\Big). \tag{127}$$

Der quantenmechanische Mittelwert von $\mathfrak{E}_{\text{op}}$ verschwindet an jedem Raumzeitpunkt; man drückt das oft so aus, daß im Lichtquant *die Phase des Lichtvektors völlig unbestimmt ist.* Zwar gilt das nicht für das klassische Feld (127); wir wissen aber, daß die Eigenschaften einer Situation (126) sich nicht ändern, wenn alle c_μ mit demselben Phasenfaktor multipliziert werden, so daß gewissermaßen auch die Phase in (127) unbestimmt ist.

Für den quantenmechanischen Mittelwert von $(\vec{\mathfrak{E}}_{\text{op}})^2$ findet man nach kurzer Rechnung:

$$\overline{(\vec{\mathfrak{E}}_{\text{op}})^2} = \frac{1}{2\Omega}\,|\sum_\mu c_\mu \vec{\mathfrak{k}}_\mu|^2 + \frac{1}{4\Omega}\sum_\mu |\vec{\mathfrak{k}}_\mu|^2. \tag{128}$$

Der zweite Term divergiert, ist aber formal genau gleich dem Mittelwerte von $\overline{(\vec{\mathfrak{E}}_{\text{op}})^2}$ in einer Situation des Strahlungsfeldes, wo überhaupt kein Lichtquant vorhanden ist. Das Auftreten dieses Termes hängt eng mit der Nullpunkts-

energie zusammen. In der Schreibweise (101) für die Gesamtenergie H_{op} trat diese zwar nicht mehr auf; H_{op} war aber nicht gleich dem klassischen Ausdruck $\frac{1}{8\pi}\int(\mathfrak{E}^2+\mathfrak{H}^2)\,dV$. Der erste Term in (128) hängt eng mit $(\vec{\mathfrak{E}}_{klass})^2$ zusammen, und zwar entspricht er dem doppelten Produkte, wenn man (127) quadriert. Es fehlen also, sozusagen, in (128) die Quadrate

$$\frac{1}{4\Omega}(\Sigma c_\mu \vec{\mathfrak{k}}_\mu)^2 \quad \text{und} \quad \frac{1}{4\Omega}(\Sigma c_\mu^* \vec{\mathfrak{k}}_\mu^*)^2,$$

die — wie man durch Vergleich mit (124), (125) sieht — klassisch den periodischen Zitterbewegungen mit den Frequenzen $2\nu_\mu$ in $(\mathfrak{E}_{klass})^2$ entsprechen. Sind alle in (127) auftretenden Frequenzen ungefähr gleich groß ($\approx \nu_0$) und sind die c_μ so gewählt, daß (127) nur in einem endlichen Raumgebiete merklich von Null verschieden ist (jedenfalls während eines gewissen endlichen Zeitintervalls), so haben wir in (127) ein *klassisches Wellenpaket* mit näherungsweise definierter Frequenz und Wellenzahl vor uns. Die vorstehende Rechnung zeigt, daß die Eigenschaften eines solchen Paketes in gewissem Umfang die Eigenschaften eines quantenmechanischen Lichtquants illustrieren. Die Verteilungsfunktion des Operators $(\vec{\mathfrak{E}}_{op})^2$ ist derart, daß — wie die Rechnung zeigt — die Mittelwerte der höheren Potenzen von $(\vec{\mathfrak{E}}_{op})^2 - \frac{1}{4\Omega}\sum_\mu |\vec{\mathfrak{k}}_\mu|^2$ divergieren. Wenn man aber statt des Wertes von $\vec{\mathfrak{E}}_{op}$ oder von $(\vec{\mathfrak{E}}_{op})^2$ in einem scharfdefinierten Raumzeitpunkt das Integral dieser Operatoren über ein kleines Raumzeitgebiet betrachtet (wie es einer tatsächlichen Messung entsprechen würde), so treten im allgemeinen solche Divergenzen nicht mehr auf.

Ist die Wellenfunktion (121) einfach die Summe zweier Terme, die der Anregung eines Rechtsquantes und eines Linksquantes mit demselben Wellenvektor entsprechen:

$$\Phi = a_\lambda \cdot (\lambda) + b_\lambda \cdot (\bar{\lambda}), \qquad |a_\lambda|^2 + |b_\lambda|^2 = 1,$$

so hat man eine Situation vor sich, die man als die Anwesenheit eines (ebenen) *elliptisch* ($|a_\lambda| \neq |b_\lambda|$) oder *linear* ($|a_\lambda| = |b_\lambda|$) polarisierten Lichtquantes deuten kann.

Ein Lichtquant, das „senkrecht" zum soeben betrachteten polarisiert ist, wird dargestellt durch die zu Φ orthogonale Funktion

$$\Phi' = -b_\lambda^* \cdot (\lambda) + a_\lambda^* \cdot (\bar{\lambda}).$$

Wünscht man eine Beschreibung des Strahlungsfeldes, die dem Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ eben dieser Art von Lichtquanten — an Stelle der zirkularen Quanten — angepaßt ist, so führt man passend statt der α_λ, β_λ und ihrer hermitesch Konjugierten neue Operatoren ein gemäß

$$\delta_\lambda = a_\lambda^* \alpha_\lambda + b_\lambda^* \beta_\lambda \qquad \delta_\lambda^* = a_\lambda \alpha_\lambda^* + b_\lambda \beta_\lambda^*$$

$$\epsilon_\lambda = -b_\lambda \alpha_\lambda + a_\lambda \beta_\lambda \qquad \epsilon_\lambda^* = -b_\lambda^* \alpha_\lambda^* + a_\lambda^* \beta_\lambda^*$$

$$[\delta_\lambda \delta_\lambda^*]_- = [\epsilon_\lambda \epsilon_\lambda^*]_- = 1, \qquad [\delta_\lambda \epsilon_\lambda^*]_- = [\epsilon_\lambda \delta_\lambda^*]_- = \ldots = 0$$

$$\delta_\lambda^* \delta_\lambda + \epsilon_\lambda^* \epsilon_\lambda = \alpha_\lambda^* \alpha_\lambda + \beta_\lambda^* \beta_\lambda$$

und beschreibt die $\delta_\lambda, \epsilon_\lambda, \delta_\lambda^*, \epsilon_\lambda^*$ durch dieselben Matrizen wie früher die $\alpha_\lambda, \beta_\lambda \ldots$ Dem entspricht eine gewisse unitäre Transformation der alten Wellenfunktion $A(\ldots n_\lambda \ldots \bar{n}_\lambda \ldots t)$ in eine neue $A'(n_1 \ldots m_\lambda \ldots \bar{n}_1 \ldots \bar{m}_\lambda \ldots t)$, wobei die Quantenzahlen $m_\lambda, \bar{m}_\lambda$ für den Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ sich auf Quanten der beiden neuen Polarisationsrichtungen beziehen. Ersetzt man in (103) α_λ und β_λ durch ihre Ausdrücke in $\delta_\lambda, \epsilon_\lambda, \delta_\lambda^*, \epsilon_\lambda^*$, so wird der neue Ausdruck für den Operator des Feldes $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{op}}$ offenbar weniger einfach als im Falle zirkularer Quanten. Man könnte ähnliche Transformationen auch auf Lichtquanten anderer Wellenzahlen ausdehnen; ja man könnte überhaupt durch Transformation Lichtquanten mit verschiedenen Richtungen des Wellenvektors miteinander „mischen" und dementsprechend allgemeine lineare Transformationen der α, β-Operatoren vornehmen. Für gewisse Probleme (z. B. kugelförmige Ausbreitung von Strahlung von einem Punkte aus) können solche transformierten Darstellungen des Problems ihren Nutzen haben. Zur Deutung der spektroskopischen Messungen an einem strahlenden System ist die Beschreibung durch ebene Wellen jedoch gewöhnlich vorzuziehen.

Nehmen wir, als Beispiel eines linear polarisierten Lichtquants, den Fall

$$a_\lambda = b_\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}},$$

so würde im zugeordneten klassischen Strahlungsfelde (123) der elektrische Vektor immer die Richtung $\vec{\mathfrak{c}}_\lambda + \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^*$ haben. Auch beim gequantelten Strahlungsfelde trifft das in gewissem Sinne zu. Die Rechnung lehrt z. B., daß der Mittelwert des Quadrates der Komponente von $\vec{\mathfrak{E}}$ in einer Richtung $\vec{l}$ $(l^2 = 1)$ jetzt gegeben ist durch

$$\overline{\mathfrak{E}_l^2} = \frac{4\pi^2\hbar c}{\Omega\sigma_\lambda}(\vec{\mathfrak{c}}_\lambda + \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^*, \vec{l})^2 + \frac{8\pi^2\hbar c}{\Omega}\sum_{\lambda'}\frac{|(\vec{\mathfrak{c}}_\lambda^*, \vec{l})|^2}{\sigma_\lambda'}.$$

Der zweite Term divergiert, ist aber formal gleich dem Mittelwert von $\mathfrak{E}_l^2$ in einem Strahlungsfeld ohne Lichtquanten (Nullpunktsenergie!); der erste Term verschwindet für alle Richtungen, die senkrecht zur klassischen Richtung des elektrischen Vektors stehen.

Überhaupt besitzen alle klassischen Eigenschaften des Strahlungsfeldes ihr korrespondenzmäßiges Analogon in der Quantentheorie der Strahlung. Sind viele Lichtquanten vorhanden, so verbürgt der ganze Aufbau dieser Theorie, daß einem klassischen Zustande des Strahlungsfeldes eine quantentheoretische Situation an die Seite gestellt werden kann, die für alle praktischen Zwecke dieselben Eigenschaften bezüglich der Messungsergebnisse besitzt, und in der das Wirkungsquantum fast keine Rolle spielt. Man könnte das formelmäßig nachrechnen und z. B. zeigen, weshalb bei elektromagnetischen Wellenvorgängen, an denen viele Lichtquanten beteiligt sind (z. B. bei Radiowellen), die Phase gemessen werden kann, ohne daß eine quantenmäßige Rückwirkung des Meßapparates explizite in Betracht zu ziehen wäre, und daher für alle praktischen Zwecke vollkommen definiert ist. Bei dem oben diskutierten Fall eines einzigen Lichtquantes sind aber die quantentheoretischen Züge des Strahlungsfeldes keineswegs zu vernachlässigen; zwar gibt es auch hier Verhältnisse, die man als

Polarisationszustand, Interferenzfähigkeit, räumliche Fortpflanzung usw. deuten kann; die feineren Züge der Sachlage können aber nicht aus einem klassischen Ersatzfelde wie (127) abgeleitet werden.

§ 88. Feldtheorie und Korpuskulartheorie der Strahlung.

Wie weit und wie genau kann der Vergleich des Strahlungsfeldes mit einer Gesamtheit unabhängiger Korpuskeln durchgeführt werden?

Als DE BROGLIE im Jahre 1924 seinen Ansatz für die Wellennatur materieller Teilchen aufstellte (vgl. § 1), hatte ein solcher Vergleich große heuristische Bedeutung. Ist es nun, da heute die Wellenmechanik zu einem zusammenhängenden Formalismus ausgebaut ist, auch möglich, die MAXWELL-Gleichungen etwa als eine Art SCHRÖDINGER-Gleichung der Lichtkorpuskeln aufzufassen, statt sie — wie in unserer bisherigen Rechnung — als klassische Bewegungsgleichungen anzusehen, die formal die Gestalt einer Wellengleichung besitzen und erst nachträglich zu quanteln sind; oder wären beide Auffassungen etwa gleichberechtigt?

Zu dieser Frage ist allerdings folgendes zu bemerken. Nach den neuesten Untersuchungen über die Eigenschaften des „Vakuums" ist *die Quantentheorie des ladungsfreien Strahlungsfeldes in ihrer bisherigen Ausbildung sicherlich als eine Approximation anzusehen.* Es können ja Paare von positiven und negativen Elektronen erscheinen und verschwinden, und selbst wenn solche Prozesse nicht stattfinden, verlangt der konsequente Formalismus Abweichungen vom Prinzip der Superponierbarkeit von Strahlungsfeldern (zwei einander treffende Lichtstrahlen erleiden beide eine kleine Streuung[1])). Diese Sachlage läßt die physikalische Bedeutung der aufgeworfenen Frage in etwas geändertem Lichte erscheinen.

Zunächst skizzieren wir — unter vollkommener Beiseitelassung von Fragen der relativistischen Invarianz — einen formalen Gesichtspunkt, nach dem die Quantenmechanik eines Systems unabhängiger Teilchen, die dem symmetrischen Auswahlprinzip genügen, immer äquivalent wäre mit einer gequantelten Feldtheorie. Ein System der genannten Art wird charakterisiert durch eine Operator-Wellenfunktion $\boldsymbol{\varphi}$ [vgl. (7. 36)]:

$$\boldsymbol{\varphi} = \sum_k \boldsymbol{\alpha}_k \varphi_k(x,y,z,s), \tag{129}$$

wo die φ_k die orthogonalen normierten Eigenfunktionen der Energie G_{op} des Einteilchenproblems sind. Die Variable s sei eine eventuell auftretende Spinvariable; wir setzen jedoch ausdrücklich voraus, daß die Spinquantenzahl ganzzahlig ist, so daß von einer Definition von φ_k bis auf einen Faktor ± 1 keine Rede ist. Für die Spinquantenzahl 1 kann φ_k als ein Vektorfeld angesehen werden.

---

[1]) W. HEISENBERG, Z. Physik **90**, 209. 1934; H. EULER u. B. KOCKEL, Naturw. **23**. 246. 1935; H. EULER, Ann. Physik (V) **26**, 398. 1935; W. HEISENBERG u. H. EULER, Z. Physik **38**, 714. 1936; V. WEISSKOPFF, Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. XIV, **6** (1936).

Sind $E_k = 2\pi\hbar\nu_k$ die Eigenwerte des Einteilchenproblems, so lautet der Energieoperator

$$H_{\text{op}} = 2\pi\hbar \sum_k \nu_k \alpha_k^* \alpha_k .$$

Erweitern wir φ in (129) zu einem zeitabhängigen Operator, so kann man schreiben

$$\psi(x,y,z,s,t) = \sum_k \alpha_k \varphi_k(x,y,z,s)\, e^{-2\pi i \nu_k t} = \sum_k \alpha_k \psi_k(x,y,z,s,t). \tag{130}$$

Dieser Operator befriedigt die SCHRÖDINGER-Gleichung des Einteilchenproblems. Man kann ihn gemäß

$$\psi = \psi_1 + i\psi_2$$

in zwei hermitesche Bestandteile aufspalten; beide können, in erweitertem Sinne, als mechanische Größen gedeutet werden. Sie sind weder miteinander, noch mit der Teilchenanzahl $\sum_k \alpha_k^* \alpha_k$ vertauschbar. Damit sie wirklich meßbar wären, müßten Meßapparate existieren, deren Wirkung eben durch solche Operatoren ausgedrückt wird.

Formal kann man dem Felde ψ ein Feld $\mathfrak{F}$ an die Seite stellen, dessen Absolutquadrat $\sum_s \mathfrak{F}^*\mathfrak{F}$ als Energiedichte aufgefaßt werden kann:

$$\mathfrak{F} = \sqrt{2\pi\hbar} \sum_k \sqrt{\nu_k}\, \alpha_k \psi_k ; \quad \int \sum_s \mathfrak{F}^*\mathfrak{F}\, dV = H_{\text{op}}. \tag{131}$$

Dieses „*Energiefeld*“ $\mathfrak{F}$ genügt, ebenso wie ψ, der SCHRÖDINGER-Gleichung des Einteilchenproblems und ist ebenfalls aus zwei mechanischen Größen zusammengesetzt gemäß

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_1 + i\mathfrak{F}_2 .$$

Nehmen wir an, $\mathfrak{F}_1$ und $\mathfrak{F}_2$ seien meßbare Größen, so werden die Eigenschaften einer Situation, an der viele Teilchen beteiligt sind, mit guter Annäherung durch ein rein klassisches Feld darstellbar:

$$\mathfrak{F}_{\text{klass}} = \sum_k c_k \psi_k , \qquad H_{\text{klass}} = \sum_k |c_k|^2 , \tag{132}$$

wo die c_k gewöhnliche komplexe Zahlen sind, die den $\sqrt{2\pi\hbar\nu_k}\,\alpha_k$ entsprechen. Die quantenmäßige Darstellung (131) des Feldes könnte man durch „Quantelung“ von (132) zurückbekommen.

Die Analogie der vorstehenden formalen Theorie mit der des elektromagnetischen Feldes ist offensichtlich. Vergleicht man (131) mit (103), so fällt jedoch der prinzipielle Unterschied ins Auge, daß *im elektromagnetischen Energiefelde neben einer Reihe von Operatoren* α *die hermitesch-konjugierten einer zweiten Reihe von Operatoren* β *auftreten.* Diese Komplikation ist sehr wesentlich. Sie ermöglicht einerseits *relativistische Invarianz unter Beibehaltung ausschließlich positiver Energieeigenwerte*, andrerseits die Existenz eines Feldes, das in seinen raumzeitlichen Eigenschaften durch eine *Differentialgleichung* gekennzeichnet ist. Diesen Vorteilen steht — wenn man so sagen will — der Nachteil gegenüber,

daß — im Gegensatz zu den Verhältnissen beim einfachen punktmechanischen Problem (130) — die *Definitionsmöglichkeit von einfachen Operatoren, die Teilchendichte und Teilchenstrom repräsentieren*, verloren gegangen ist. Auch der Nachteil der unendlich großen Nullpunktsenergie wäre hier zu nennen.

Um diese Punkte näher zu erörtern, empfiehlt es sich, im Strahlungsfelde zwei Arten von Teilchen zu unterscheiden, die rechtszirkularen und die linkszirkularen. Ihnen sind beziehungsweise die Operatorwellenfunktionen Ψ_{I} und Ψ_{II} zugeordnet.

$$\Psi_{\mathrm{I}} = \sum_{\lambda} \alpha_\lambda \vec{\psi}_{\mathrm{I}_\lambda}, \qquad \vec{\psi}_{\mathrm{I}_\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \frac{\vec{c}_\lambda}{\sigma_\lambda} e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \vec{r} - \nu_\lambda t)}$$

$$\Psi_{\mathrm{II}} = \sum_{\lambda} \beta_\lambda \vec{\psi}_{\mathrm{II}_\lambda}, \qquad \vec{\psi}_{\mathrm{II}_\lambda} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \frac{\vec{c}^*_\lambda}{\sigma_\lambda} e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \vec{r} - \nu_\lambda t)}.$$

Rechts stehen die normierten Wellenfunktionen $\vec{\psi}_{\mathrm{I}_\lambda}$ und $\vec{\psi}_{\mathrm{II}_\lambda}$, die den stationären Zuständen der zugehörigen Einteilchenprobleme zuzuordnen wären; jede von ihnen entspricht einem wohldefinierten Werte $2\pi\hbar\vec{\sigma}_\lambda$ des Impulsvektors des Lichtquantes. Die Energien in diesen Zuständen sind alle positiv:

$$E_{\mathrm{I}_\lambda} = E_{\mathrm{II}_\lambda} = 2\pi\hbar c\,|\vec{\sigma}_\lambda| = 2\pi\hbar\nu_\lambda.$$

Aus diesem Grunde sind die $\vec{\psi}_{\mathrm{I}_\lambda}$ und $\vec{\psi}_{\mathrm{II}_\lambda}$ aber eben nicht eindeutig als Lösungen einer Differentialgleichung gekennzeichnet; die einfachste Differentialgleichung, der sie genügen:

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right)\psi = 0$$

besitzt ja auch noch Lösungen, die $e^{2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda \vec{r} + \nu_\lambda t)}$ proportional sind. Zwar sind die $\vec{\psi}_{\mathrm{I}_\lambda}$ und $\vec{\psi}_{\mathrm{II}_\lambda}$, wenn man sie mit σ_λ multipliziert, in einfacher Weise relativistisch invariant gekennzeichnet; bei einer LORENTZ-Transformation behalten die links- (bzw. rechts-) zirkularen $\vec{\psi}$ ihren Drehungssinn bei. Es soll nur die Verabredung gelten: das Sechservektorfeld $\sigma_\lambda \vec{\psi}_{\mathrm{I}_\lambda}$ transformiert sich wie $\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$, das Feld $\sigma_\lambda \vec{\psi}_{\mathrm{II}_\lambda}$ wie $\vec{\mathfrak{E}} - i\vec{\mathfrak{H}}$. Man beachte aber, daß Ψ_{I} und Ψ_{II} selbst sich durchaus nicht einfach verhalten bei einer LORENTZ-Transformation: man kann sie keineswegs mit einem $\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$-Feld bzw. mit einem $\vec{\mathfrak{E}} - i\vec{\mathfrak{H}}$-Feld vergleichen.

Wie ein $\vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$-Feld (Sechservektorfeld) verhält sich eben nur diejenige Kombination der Einteilchen-Lösungen, bei denen jedes $\vec{\psi}_{\mathrm{I}_\lambda}$ und $\vec{\psi}^*_{\mathrm{II}_\lambda}$ mit $\sqrt{\sigma_\lambda}$ (oder $\sqrt{\nu_\lambda}$) multipliziert erscheint [vgl. (103) und die relativistisch invariante Schreibweise (106)], d. h. eben das „Energiefeld“

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{op}} = \sqrt{8\pi} \sum_{\lambda} \sqrt{2\pi\hbar\nu_\lambda}\,(\alpha_\lambda \vec{\psi}_{\mathrm{I}_\lambda} + \beta^*_\lambda \vec{\psi}^*_{\mathrm{II}_\lambda}). \tag{133}$$

Dieses Feld ist eindeutig durch die Differentialgleichungen (72), (73) gekennzeichnet. Ihre allgemeinste Lösung spaltet in natürlicher Weise in zwei Bestandteile I und II auf; diese Spaltung ist invariant in bezug auf die ganze Gruppe aller räumlichen und zeitlichen Translationen einschließlich aller (kontinuierlich aus der Identität hervorgehenden) LORENTZ-Transformationen.

Die Differentialgleichungen (72), (73) des Energiefeldes bilden also nicht einfach die SCHRÖDINGER-Gleichung eines Einteilchenproblems; letztere existiert sozusagen nicht (als Differentialgleichung), ihre Rolle wird durch die Gl. (72), (73) — man könnte sie die *quasi-Schrödinger-Gleichungen* nennen — übernommen.

Bezeichnet man die Anzahl der Teilchen im Volumen dV mit $I_{op}\,dV$ und die Anzahl der Lichtteilchen, die pro Zeiteinheit das Flächenelement $\vec{df}$ durchqueren, mit $(\vec{S}_{op}\,\vec{df})$, so würde man nach den Methoden der Punktmechanik zwar folgenden Ausdruck für I ansetzen können:

$$I_{op} = \psi_I^* \psi_I + \psi_{II}^* \psi_{II}.$$

Tatsächlich gibt $\int I_{op}\,dV$, über das ganze Volumen integriert, die totale Anzahl von Links- und Rechtsquanten. Es ist aber nicht möglich, einen Ausdruck für $\vec{S}_{op}$ aufzustellen, der der Kontinuitätsgleichung (1. 50) genügt und der nur von den Werten von ψ_I bzw. ψ_{II} und ihren Differentialquotienten am betrachteten Raumzeitpunkte abhängt (vgl. S. 34). Verlangen möchte man eigentlich, daß Operatoren, die I_{op} und $\vec{S}_{op}$ in einem Raumzeitpunkte darstellen können, aus dem meßbaren Energiefelde (133) an diesem Orte ableitbar wären; mit dieser Forderung ist, wegen des Auftretens der Faktoren $\sqrt{\nu_\lambda}$ in (133), nicht einmal obiger Ansatz für I_{op} vereinbar. Damit hängt zusammen, daß I_{op} sich im allgemeinen gar nicht wie die Zeitkomponente eines Vierervektors benimmt. Die Antwort auf die im Anfang dieses Paragraphen gestellte Frage muß also lauten, *daß man beim Strahlungsfelde nicht in demselben Sinne von Korpuskeln reden kann wie in der (nicht streng relativistischen*[1]*) Quantenmechanik von Punktsystemen.*

Von dem Operator der Energiedichte im Strahlungsfelde war früher schon die Rede. Stellt man sie dar durch $\frac{1}{8\pi}\vec{\mathfrak{F}}_{op}^*\vec{\mathfrak{F}}_{op} = \frac{1}{8\pi}\vec{\mathfrak{F}}_{op}\vec{\mathfrak{F}}_{op}^* = \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{E}_{op}^2 + \mathfrak{H}_{op}^2)$, wo $\vec{\mathfrak{F}}_{op}$ durch (133) gegeben ist, so bekommt man — bei Integration über den ganzen Raum —

$$H_{op} = \sum_\lambda 2\pi\hbar\nu_\lambda(\alpha_\lambda^*\alpha_\lambda + \beta_\lambda\beta_\lambda^*) = \sum_\lambda 2\pi\hbar\nu_\lambda[\alpha_\lambda^*\alpha_\lambda + \beta_\lambda^*\beta_\lambda(+1)]. \quad (134)$$

[1]) Diese Einschränkung ist notwendig, weil beim Ausbau der DIRACschen Theorie des Elektrons, wie die auf S. 300 erwähnten neuen Untersuchungen (Löchertheorie) gezeigt haben, auch für Elektronen die strenge Definitionsmöglichkeit von Teilchendichte und Teilchenstrom aufgegeben werden muß.

Die Eins innerhalb der Klammern des dritten Gliedes entspricht der unendlichen Nullpunktsenergie, deren Beseitigung durch einfaches Wegstreichen [vgl. (101)] ohne Einfluß auf die Diskussion physikalischer Messungen ist.

Zu Energiedichte und Totalenergie gesellen sich die Operatoren der *Impulsdichte* $\frac{1}{4\pi c}[\vec{\mathfrak{E}}_{op}\vec{\mathfrak{H}}_{op}] = \frac{-i}{8\pi c}[\vec{\mathfrak{F}}^*_{op}\vec{\mathfrak{F}}_{op}]$ und des *Gesamtimpulses* $\vec{P}_{op}$:

$$\begin{aligned}\vec{P}_{op} &= \frac{-i}{8\pi c}\int[\vec{\mathfrak{F}}^*_{op}\vec{\mathfrak{F}}_{op}]dV = \sum_\lambda 2\pi\hbar\vec{\sigma}_\lambda(\boldsymbol{\alpha}^*_\lambda\boldsymbol{\alpha} + {}_\lambda\boldsymbol{\beta}_\lambda\boldsymbol{\beta}^*_\lambda)\\ &= \sum_\lambda 2\pi\hbar\vec{\sigma}_\lambda[\boldsymbol{\alpha}^*_\lambda\boldsymbol{\alpha}_\lambda + \boldsymbol{\beta}^*_\lambda\boldsymbol{\beta}_\lambda(+1)].\end{aligned} \tag{135}$$

Auch hier kann man die eingeklammerte Eins, die dem Nullpunktsimpulse entspricht, fortlassen. Der Wert der unendlichen Summe $\sum_\lambda 2\pi\hbar\vec{\sigma}_\lambda$ ist unbestimmt. Unter Benutzung der kontinuierlichen Schreibweise (106), (107) hätte man

$$\vec{P}_{op} = 2\pi\int\hbar\vec{\sigma}(\boldsymbol{A}^*\boldsymbol{A} + \boldsymbol{B}^*\boldsymbol{B})\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}\ (+\text{ Nullp.-Impuls}). \tag{136}$$

Man erkennt sofort, daß, wie es sein muß, der Vektor $\vec{P}_{op}$ zusammen mit $\frac{1}{c^2}H_{op}$ aus (107) einen Vierervektor bildet.

Bis auf einen Faktor $i\hbar$ soll $\vec{P}_{op}$ den Operator einer infinitesimalen Translation darstellen (vgl. S. 270). Unter Benutzung von (105) findet man in der Tat leicht

$$\begin{aligned}&P_{x\,op}\vec{\mathfrak{F}}_{op} - \vec{\mathfrak{F}}_{op}P_{x\,op}\\ &\quad= 4\pi\sqrt{\hbar c}\int(-2\pi\hbar\sigma_x\boldsymbol{A}\vec{\mathfrak{C}}e^{2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)} + 2\pi\hbar\sigma_x\boldsymbol{B}^*\vec{\mathfrak{C}}e^{-2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)})\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}\\ &\quad= i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\vec{\mathfrak{F}}_{op}.\end{aligned}$$

Schließlich wäre der Operator der *Dichte des Impulsmomentes* bezogen auf den Ursprung gegeben durch $\frac{1}{4\pi c}[\vec{r}[\vec{\mathfrak{E}}_{op}\vec{\mathfrak{H}}_{op}]] = \frac{-i}{8\pi c}[\vec{r}[\vec{\mathfrak{F}}^*_{op}\vec{\mathfrak{F}}_{op}]]$. Ihr Integral über den ganzen Raum, das *totale Impulsmoment*, kann man — unter Benutzung der kontinuierlichen Schreibweise — umformen und formal mittels eines Integrals ausdrücken, das die Operatoren $\boldsymbol{A}, \boldsymbol{B}$ und ihre Ableitungen nach den Argumenten $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ enthält. Man findet[1])

$$\vec{J}_{op} = \frac{-i}{8\pi c}\int[\vec{r}[\vec{\mathfrak{F}}^*_{op}\vec{\mathfrak{F}}_{op}]]dV = -i\hbar\int(\boldsymbol{A}^*\cdot[\vec{\sigma}\nabla_\sigma]\boldsymbol{A} + \boldsymbol{B}^*\cdot[\vec{\sigma}\nabla_\sigma]\boldsymbol{B})\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}, \tag{137}$$

wo ∇_σ für den Vektoroperator mit Komponenten $\frac{\partial}{\partial\sigma_x}, \frac{\partial}{\partial\sigma_y}, \frac{\partial}{\partial\sigma_z}$ geschrieben ist.

[1]) Durch formale partielle Integration erhält man

$$\int\boldsymbol{A}^*\cdot[\vec{\sigma}\nabla_\sigma]\boldsymbol{A}\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma} = \int-[\vec{\sigma}\nabla_\sigma]\boldsymbol{A}^*\cdot\boldsymbol{A}\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}.$$

Hieraus erkennt man, daß der Operator (137) hermitesch ist, d. h. bei Adjunktion und komplexer Konjugation in sich selbst übergeht.

Der Zusammenhang von $\vec{J}_{op}$ mit den Operatoren der infinitesimalen Drehungen ist klar, wenn man bedenkt, daß die Wirkung einer solchen Drehung auf $\vec{\mathfrak{F}}_{op}$ darin besteht, daß eine Welle $e^{2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)}$, die in (106) ursprünglich mit dem Operator $\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}$ multipliziert ist, nach der Drehung mit dem Operator $\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}'}$ multipliziert erscheinen soll, wobei $\vec{\sigma}'$ aus $\vec{\sigma}$ durch die infinitesimale Transformation $\vec{\sigma}' = \vec{\sigma} + [\vec{\omega}\vec{\sigma}]$ hervorgeht. Es ist dann aber

$$\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}'} = \boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}} + (\vec{\omega}[\vec{\sigma}\nabla_\sigma])\boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}, \quad \text{analog für } \boldsymbol{B}^*_{\vec{\sigma}'}.$$

Es soll also gelten

$$J_{x\,op}\,\vec{\mathfrak{F}}_{op} - \vec{\mathfrak{F}}_{op}\,J_{x\,op} =$$
$$= i\hbar \cdot 4\pi\sqrt{\hbar c}\int\{[\vec{\sigma}\nabla_\sigma]_x \boldsymbol{A}_{\vec{\sigma}}\cdot\vec{\mathfrak{c}}_{\vec{\sigma}}e^{2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)} + [\vec{\sigma}\nabla_\sigma]_x\boldsymbol{B}^*_{\vec{\sigma}}\cdot\vec{\mathfrak{c}}_{\vec{\sigma}}\cdot e^{-2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)}\}\frac{D\vec{\sigma}}{\sigma}.$$

Dieser Forderung wird, wie man leicht nachrechnet, durch den Ausdruck (137) Genüge geleistet. Die kontinuierliche Schreibweise ist zur Beschreibung der Verhältnisse beim Impulsmoment offenbar viel besser geeignet als die Darstellung mittels diskreter Summen $\sum_\lambda$. Auf die Frage, was genauer unter Operatoren des Typus $\partial\boldsymbol{A}/\partial\sigma_x$ zu verstehen ist, gehen wir hier nicht weiter ein: sie hängt zusammen mit der Frage, wie man im Falle der kontinuierlichen Beschreibung die Wellenfunktion am besten definiert.

Die Eigenwerte des Impulsmomentes in einer bestimmten Richtung sind $m\hbar$, die des Quadrates des totalen Impulsmomentes $l(l+1)\hbar^2$, so wie es die allgemeine Analyse in § 76 verlangt. Dabei sind m und l ganzzahlig, weil bei der Darstellung einer Situation des Strahlungsfeldes die Wellenfunktion ihren alten Wert wieder annimmt, wenn das zugrunde gelegte Koordinatensystem kontinuierlich um 2π gedreht wird. Die Eigenfunktionen des Impulsmomentes kann man so schreiben, daß sie auch Eigenfunktionen der Energie und der Teilchenzahl sind (weil $\vec{J}_{op}$ mit H_{op} und N_{op} — nicht mit $\vec{P}_{op}$ — vertauschbar ist); jede Situation, die durch eine bestimmte Anzahl von Lichtquanten definierter Energie gekennzeichnet ist, kann sogar nach Eigenfunktionen von $J_{z\,op}$ und J^2_{op} entwickelt werden. Diese Eigenfunktionen entsprechen dem, was man klassisch nennen würde: Superposition von einlaufender und auslaufender Multipolstrahlung. Wir verzichten auf ihre genaue Angabe.

§ 89. Die Gleichungen der klassischen Elektronentheorie als kanonisches System.

Die Gleichungen der klassischen Elektronentheorie

$$\text{rot}\,\vec{\mathfrak{H}} = \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{E}}}{\partial t} + \frac{4\pi\varrho\vec{v}}{c}, \quad \text{div}\,\vec{\mathfrak{E}} = 4\pi\varrho$$

$$\text{rot}\,\vec{\mathfrak{E}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{H}}}{\partial t}, \qquad \text{div}\,\vec{\mathfrak{H}} = 0$$

nehmen unter Einführung des komplexen Vektors $\vec{\mathfrak{F}} = \vec{\mathfrak{E}} + i\vec{\mathfrak{H}}$ folgende Form an:

$$\operatorname{rot}\vec{\mathfrak{F}} - \frac{i}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{F}}}{\partial t} = \frac{4\pi i\varrho\vec{v}}{c}, \qquad \operatorname{div}\vec{\mathfrak{F}} = 4\pi\varrho. \tag{138}$$

Wir zerlegen $\vec{\mathfrak{F}}$ wiederum [vgl. (80)] in einen rechtszirkularen (I), linkszirkularen (II) (beide divergenzfrei) und longitudinalen (rotorfreien) Anteil (III). Die analoge Zerlegung nehmen wir jetzt auch an dem Felde $\varrho\vec{v}$ des Stromvektors vor:

$$\begin{aligned} \vec{\mathfrak{F}} &= \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}} + \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}} + \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}} \\ \varrho\vec{v} &= (\varrho\vec{v})_{\mathrm{I}} + (\varrho\vec{v})_{\mathrm{II}} + (\varrho\vec{v})_{\mathrm{III}} \\ &\quad \text{rechtszirk.} \quad \text{linkszirk.} \quad \text{rotorfrei} \end{aligned} \tag{139}$$

Diese Zerlegungen sind unabhängig von der Lage des Koordinatensystems im Raume definiert; geht man jedoch, mittels einer LORENTZ-Transformation, zu einem bewegten Bezugssystem über, so hat die entsprechende Zerlegung im neuen System im allgemeinen keinen einfachen Zusammenhang mit der Zerlegung im alten. Das *Strahlungsfeld* $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}} + \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}}$ ist somit mathematisch ganz präzis, aber nicht lorentzinvariant definiert.

Setzt man (139) in (138) ein, so zerfallen die Gl. (138) in

$$\operatorname{rot}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}} - \frac{i}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}}}{\partial t} = \frac{4\pi i}{c}(\varrho\vec{v})_{\mathrm{I}}, \qquad \operatorname{div}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}} = 0 \tag{140}$$

$$\operatorname{rot}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}} - \frac{i}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}}}{\partial t} = \frac{4\pi i}{c}(\varrho\vec{v})_{\mathrm{II}}, \qquad \operatorname{div}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}} = 0 \tag{141}$$

$$-\frac{i}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}}}{\partial t} = \frac{4\pi i}{c}(\varrho\vec{v})_{\mathrm{III}}, \qquad \operatorname{div}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}} = 4\pi\varrho, \quad (\operatorname{rot}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}} = 0). \tag{142}$$

Nach (142) ist $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}}$ eindeutig durch die reelle Ladungsverteilung ϱ als reelles Feld bestimmt. Es ist gerade das elektrostatische Feld, das die Ladungen ϱ erzeugen würden und das sich einfach durch ein COULOMBsches Potential Φ' ausdrücken läßt:

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}} = \vec{\mathfrak{E}}_{\mathrm{III}} = -\operatorname{grad}\Phi', \qquad \Phi'_P = \int \frac{\varrho_Q}{r_{PQ}}\, dV_Q. \tag{143}$$

Die Zeitabhängigkeit von $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}}$ ist somit durch die Zeitabhängigkeit von ϱ bestimmt: die erste der Gl. (142) ist nichts anderes als das Gesetz der Erhaltung der Ladung:

$$\operatorname{div}(\varrho\vec{v})_{\mathrm{III}} = \operatorname{div}\varrho\vec{v} = -\frac{\partial\varrho}{\partial t},$$

und auch $(\varrho\vec{v})_{\mathrm{III}}$ ist eindeutig durch $\partial\varrho/\partial t$ bestimmt.

Als eigentliche Bewegungsgleichungen des $\vec{\mathfrak{E}},\vec{\mathfrak{H}}$-Feldes bleiben also nur (140), (141). Um sie auf kanonische Form zu bringen, zerlegen wir $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}}$ und $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}}$

wiederum gemäß (80) in ebene Wellen:

$$\operatorname{rot}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}}-\frac{i}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}}}{\partial t}=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\lambda}\left(2\pi\sigma_\lambda a_\lambda-\frac{i}{c}\dot{a}_\lambda\right)\vec{c}_\lambda\, e^{2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}}=\frac{4\pi i}{c}(\varrho\vec{v})_{\mathrm{I}}$$

$$\operatorname{rot}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}}-\frac{i}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}}}{\partial t}=\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_{\lambda}\left(-2\pi\sigma_\lambda b_\lambda-\frac{i}{c}\dot{b}_\lambda\right)\vec{c}_\lambda\, e^{-2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}}=\frac{4\pi i}{c}(\varrho\vec{v})_{\mathrm{II}}.$$

Multiplikation dieser Gleichungen mit $\vec{c}_\lambda^{\,*}e^{-2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}}$ bzw. mit $\vec{c}_\lambda^{\,*}e^{2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}}$ und Integration über den Kastenraum mit dem Volumen Ω liefert sofort

$$\begin{aligned}\dot{a}_\lambda&=-2\pi i\nu_\lambda a_\lambda-\frac{4\pi}{\sigma_\lambda^2\sqrt{\Omega}}\int(\varrho\vec{v},\vec{c}_\lambda^{\,*})\,e^{-2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}}\,dV,\\ \dot{b}_\lambda&=+2\pi i\nu_\lambda b_\lambda-\frac{4\pi}{\sigma_\lambda^2\sqrt{\Omega}}\int(\varrho\vec{v},\vec{c}_\lambda^{\,*})\,e^{2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}}\,dV.\end{aligned}\tag{144}$$

Die Indizes bei den $(\varrho\vec{v})$ konnten in diesen Gleichungen fortgelassen werden. Diese inhomogenen Gleichungen (144) (und ihre komplex konjugierten) treten an Stelle der homogenen Gleichungen (87) und bringen den Einfluß der Materie auf das Strahlungsfeld zum Ausdruck. Ist $\varrho\vec{v}$ als Funktion von x,y,z,t bekannt, so kann man (144) leicht mittels Quadraturen lösen; substituiert man

$$a_\lambda(t)=a_\lambda^0(t)\,e^{-2\pi i\nu_\lambda t},\qquad b_\lambda(t)=b_\lambda^0(t)\,e^{2\pi i\nu_\lambda t},$$

so erhält man nämlich

$$\dot{a}_\lambda^0=-\frac{4\pi}{\sigma_\lambda^2\sqrt{\Omega}}\int(\varrho\vec{v},\vec{c}_\lambda^{\,*})\,e^{-2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}-\nu_\lambda t)}\,dV,$$

$$a_\lambda^0(t)-a_\lambda^0(0)=-\frac{4\pi}{\sigma_\lambda^2\sqrt{\Omega}}\int_{t_0}^{t}\left\{\int(\varrho\vec{v},\vec{c}_\lambda^{\,*})\,e^{-2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}-\nu_\lambda t)}\,dV\right\}dt.$$

Für die $b^0(t)$ gelten entsprechende Gleichungen.

Die letzte Gleichung besagt, daß die Amplituden der Eigenschwingungen des Hohlraumes sich unter dem Einfluß einer nichtrotorfreien Stromverteilung allmählich ändern; je nachdem der Absolutwert von a_λ wächst oder abnimmt, gibt es Emission oder Absorption von rechtszirkularem Licht des Wellenvektors $\vec{\sigma}_\lambda$[1]). Der Inhalt dieser Gleichung ist mathematisch äquivalent mit der Beschreibung der Strahlung mittels retardierter (oder beschleunigter) Potentiale (vgl. § 83); sie ist speziell der Aufgabe angepaßt, das Feld zur Zeit t zu bestimmen, wenn es zur Zeit t_0 vorgegeben war, und verlangt die Kenntnis von $\varrho\vec{v}$ im Intervall $t_0\to t$.

[1]) Ist das $\varrho\vec{v}$-Feld zeitlich konstant, so besitzt (144) die einfache Lösung, bei der die a_λ und b_λ zeitlich konstant sind und einem stationären Magnetfeld entsprechen. Dieses gehört, in der jetzigen Terminologie, ebenfalls zum Strahlungsfeld.

Die Gleichungen (144) sollen jetzt mit kanonischen Gleichungen identifiziert werden, die zu einer Energie [vgl. (86)]

$$H = \frac{1}{8\pi} \sum_{\lambda} \sigma_\lambda^2 (a_\lambda^* a_\lambda + b_\lambda^* b_\lambda) + \frac{1}{8\pi} \int \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}}^* \cdot \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}} \, dV + H' \tag{145}$$

gehören. Der erste Term entspricht dem Beitrag der transversalen Wellen zur Energie des elektromagnetischen Feldes, der zweite Term dem Beitrag des „longitudinalen" Feldes oder „Coulombfeldes" (143). Der Zusatzterm H' soll in geeigneter Weise der Wechselwirkung zwischen dem Strahlungsfelde und dem divergenzfreien Teil der Stromdichte Rechnung tragen.

Um zur kanonischen Form zu gelangen, ziehen wir zunächst wieder die durch Gl. (89) definierten Variablen p_λ, q_λ, $\bar{p}_\lambda$, $\bar{q}_\lambda$ heran und nehmen an: Ebenso wie im Falle des ladungs- und stromlosen Feldes sollen auch jetzt diese Größen die Rolle kanonisch konjugierter Variablen spielen[1]). Im Hinblick auf die Gl. (144) ist es dann aber einfacher, die a_λ, a_λ^* und b_λ, b_λ^* nicht in Real- und Imaginärteil aufzuspalten, sondern mittels konstanter Faktoren sofort kanonisch konjugierte Variablenpaare aus ihnen zu bilden. Da zeigt sich nun einfach, daß sich die Paare

$$\frac{i}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, a_\lambda^*, \qquad \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, a_\lambda \qquad \text{und} \qquad \frac{i}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, b_\lambda, \qquad \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, b_\lambda^*,$$

formal zueinander verhalten müssen wie p und q, d. h. es soll gelten:

$$\begin{aligned}
\frac{i}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, \dot{a}_\lambda^* &= -\frac{\partial H}{\partial\left(\frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, a_\lambda\right)}, & \frac{i}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, \dot{b}_\lambda &= -\frac{\partial H}{\partial\left(\frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, b_\lambda^*\right)} \\
\frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, \dot{a}_\lambda &= +\frac{\partial H}{\partial\left(\frac{i}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, a_\lambda^*\right)}, & \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, \dot{b}_\lambda^* &= +\frac{\partial H}{\partial\left(\frac{i}{4\pi} \sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{c}}\, b_\lambda\right)}
\end{aligned} \tag{146}$$

Setzt man für H den Ausdruck (145) ein, so ergibt der erste Term in der Tat die Bewegungsgleichung für das leere Feld [$\varrho \vec{v} = 0$ in (144)].

Wir nehmen nun zunächst an, Ladungs- und Stromdichte seien vorgegebene Funktionen von x, y, z, t, d. h. wir behandeln sie als äußere Parameter; ihre Beeinflussung durch das $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$-Feld steht nicht in Rede. Dann hängt der zweite Term in (145), die Coulombenergie, gar nicht von den a, a^* und b, b^* ab; der dritte Term H' schließlich soll einfach linear in diesen Variablen sein, damit bei der Differentiation (146) die $\varrho \vec{v}$ enthaltenden Terme auf der rechten Seite von (144) zum Vorschein kommen:

$$H' = \sum_{\lambda} (R_\lambda a_\lambda + R_\lambda^* a_\lambda^* + S_\lambda b_\lambda + S_\lambda^* b_\lambda^*).$$

[1]) Die Möglichkeit, diesen Ansatz durchzuführen, ist keineswegs selbstverständlich. So verlieren z. B. in der Punktmechanik eines Einteilchensystems die Koordinaten und Komponenten des (kinetischen) Impulses die Eigenschaft kanonisch konjugiert zu sein, sobald ein äußeres Magnetfeld vorhanden ist. Vgl. S. 86.

Vergleich von (144) und (146) lehrt uns:

$$R_\lambda = \frac{i}{4\pi c\sigma_\lambda \sqrt{\Omega}} \int (\varrho\vec{v}, \vec{\mathfrak{c}}_\lambda)\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}\, dV$$

$$S_\lambda = \frac{-i}{4\pi c\sigma_\lambda \sqrt{\Omega}} \int (\varrho\vec{v}, \vec{\mathfrak{c}}_\lambda)\, e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}\, dV.$$

$$H' = \mathfrak{Re}\, \frac{i}{\sqrt{\Omega}} \int \Big(\frac{\varrho\vec{v}}{c},\ \sum_\lambda{}' \frac{1}{2\pi\sigma_\lambda} \{a_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} - b_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}\}\Big) dV. \quad (147)$$

Die Reihe innerhalb der Klammern hängt offenbar aufs engste mit den Reihen (80) für $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}}$ und $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}}$ zusammen. Berechnet man durch gliedweise Differentiation die Rotation des durch sie bestimmten Vektors, so erkennt man aus (85) sofort, daß man genau die Summe von $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}}$ und $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}}$ bekommt. Wir haben also

$$H' = \frac{i}{2} \int \Big(\varrho \frac{\vec{v}}{c},\ \vec{\mathfrak{B}} - \vec{\mathfrak{B}}^*\Big)\, dV; \qquad \mathrm{rot}\, \vec{\mathfrak{B}} = \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I}} + \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{II}} = \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I,\,II}}, \qquad \mathrm{div}\, \vec{\mathfrak{B}} = 0.$$

Es gilt nun aber, wegen der Bedeutung von $\vec{\mathfrak{F}}$ [man beachte $\vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{III}} = 0$ wegen (143)]

$$\mathrm{rot}\, (\vec{\mathfrak{B}} - \vec{\mathfrak{B}}^*) = 2i\, (\vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{I}} + \vec{\mathfrak{H}}_{\mathrm{II}}) = 2i\, \vec{\mathfrak{H}}.$$

Deshalb schreiben wir noch kürzer

$$H' = -\frac{1}{c} \int (\varrho\vec{v}, \vec{\mathfrak{A}}')\, dV; \qquad \mathrm{rot}\, \vec{\mathfrak{A}}' = \vec{\mathfrak{H}}, \quad \mathrm{div}\, \vec{\mathfrak{A}}' = 0, \quad (148)$$

worin das reelle Vektorfeld $\vec{\mathfrak{A}}'$ das divergenzfreie Vektorpotential des magnetischen Feldes ist:

$$\vec{\mathfrak{A}}' = \frac{i}{2\sqrt{\Omega}} \sum_\lambda \frac{1}{2\pi\sigma_\lambda} (-a_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} + a_\lambda^* \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^* e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} + b_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} - b_\lambda^* \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^* e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}). \quad (149)$$

Damit haben wir mühelos die Gleichungen der klassischen Elektronentheorie als ein System kanonischer Bewegungsgleichungen mit unendlich vielen Variablen geschrieben. Diese Variablen beziehen sich ausschließlich auf das „Strahlungsfeld", d. h. auf den divergenzfreien Teil des $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$-Feldes; ihre Beeinflussung durch die Ladungen der Materie werden durch den Term (148) in der Energiefunktion (145) beschrieben.

Es hat wenig Sinn, jetzt schon zu einer Quantelung des Strahlungsfeldes zu schreiten. Im Hinblick auf die Anwendungen auf die Atomtheorie soll ja zunächst die atomistische Struktur der Elektrizität zum Ausdruck gebracht werden. Man möchte gern einer Formulierung zustreben, bei der die zeitliche Veränderung des Gesamtsystems: Feld + elektrisch geladene Elementarteilchen, mittels kanonischer Bewegungsgleichungen beschrieben wird; nachher kann man dann ruhig zur Quantelung übergehen. *Eine präzise Lösung dieser Aufgabe ist nun aber nicht möglich*; das hängt mit den bekannten Schwierigkeiten zusammen, die

der Dualismus: Feld-diskrete Teilchen, der klassischen Elektronentheorie überhaupt bereitet. Es ist aber nicht schwierig, im Rahmen der nicht streng relativistischen Punktmechanik zu einer approximativen Lösung zu gelangen, wobei man nur die *säkularen Strahlungseffekte* in Betracht zieht. Aus dieser erhält man durch Quantelung die in § 81 erwähnte DIRACsche Strahlungstheorie. Auch der strenge relativistisch invariante Ansatz, der von der heutigen Quantenelektrodynamik vorgeschlagen wird, ist eine approximative Theorie, und zwar in derselben Beziehung wie die DIRACsche Theorie.

Wir richten unsere Aufmerksamkeit wieder auf die Gl. (144) und bemerken, daß nur im Innern eines geladenen Teilchens das $\varrho\vec{v}$-Feld von Null verschieden ist, so daß die in (144) vorkommenden Integrale sich in Summen über die einzelnen im Raume anwesenden geladenen Teilchen verwandeln;

$$\dot{a}_\lambda = -2\pi i \nu_\lambda a_\lambda - \frac{4\pi}{\sigma_\lambda^2 \sqrt{\Omega}} \sum_i e_i (\vec{v}_i \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^*) e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i}, \text{ ähnlich für } \dot{b}_\lambda, \qquad (150)$$

wo e_i die Ladung und $\vec{v}_i$ die Geschwindigkeit des i-ten Teilchens sind.

Will man dem Teilchen eine endliche Ausdehnung der Größenordnung R beilegen, so wäre diese Formel nur richtig für Wellenvektoren, deren Wellenzahl der Ungleichung

$$\sigma_\lambda \ll \frac{1}{R}$$

genügt. Wenn, im Anschluß an die klassische Theorie der elektromagnetischen Masse, für ein Elektron z. B. $R \approx 10^{-13}$ cm angenommen würde, so wäre Resultaten, bei denen Wellenzahlen σ_λ von der Größenordnung 10^{13} oder größer wesentlich auftreten, kein Vertrauen zu schenken. Wir werden aber sehen, daß bei vielen Anwendungen derart große Wellenzahlen nicht in Betracht kommen.

Die Geschwindigkeit eines Teilchens wird nun nach der Punktmechanik durch die Formel

$$v_{x_i} = \frac{\partial H^{(\mathrm{mat})}}{\partial p_{x_i}}, \quad \left(v_{x_i} \approx \frac{1}{m_i} \left(p_{x_i} - \frac{e_i}{c} \mathfrak{A}_{x_i}^{(\mathrm{äuss})} \right) \right) \text{ cycl.} \qquad (151)$$

als Funktion der Koordinaten und kanonisch konjugierten Impulskomponenten der Teilchen ausgedrückt. $H^{(\mathrm{mat})}$ ist die HAMILTONsche Energiefunktion, die den materiellen Teilchen zugeordnet ist. Der Ausdruck $\frac{1}{m_i}\left(p_{x_i} - \frac{e_i}{c} \mathfrak{A}_{x_i}^{(\mathrm{äuss})}\right)$ kommt speziell zum Vorschein, wenn wir von relativistischen Verfeinerungen absehen [vgl. (2. 102), (3. 76)]. Unabhängig von der Form von $H^{(\mathrm{mat})}$ wissen wir (Eichinvarianz: vgl. § 62), daß $H^{(\mathrm{mat})}$ die Impulskomponente p_{x_i} immer als Funktion der entsprechenden Komponente des kinetischen Impulsmomentes $\pi_{x_i} = p_{x_i} - \frac{e_i}{c} \mathfrak{A}_{x_i}^{(\mathrm{äuss})}$ enthält, wobei $\mathfrak{A}_{x_i}^{(\mathrm{äuss})}$ die x-Komponente des (im allgemeinen nicht divergenzfreien) Vektorpotentials des *äußeren* elektromagnetischen Feldes am Orte des i-ten Teilchens darstellt. (151) kann daher auch so geschrieben werden:

$$v_{x_i} = -\frac{c}{e_i} \frac{\partial H^{(\mathrm{mat})}}{\partial \mathfrak{A}_{x_i}^{(\mathrm{äuss})}}. \qquad (152)$$

Jetzt erhebt sich die wichtige Frage, welcher Teil des *gesamten* elektromagnetischen Feldes — dessen (divergenzfreies) Vektorpotential durch (149) gegeben war — dem äußeren Felde zuzuschreiben ist. Dazu wollen wir das *Eigenfeld* oder *mitgeschleppte Feld* des i-ten Teilchens zu einem Zeitpunkte t, in eindeutiger Weise, als dasjenige Feld definieren, das beim Übergang zu einem Bezugssystem, in dem das Teilchen ruht, einfach in das elektrostatische Feld der ruhenden Punktladung übergeht. Unter dem *Eigenfeld des ganzen Systems* werden wir die Superposition der Eigenfelder der vorhandenen Teilchen verstehen. Nun definieren wir das *äußere Strahlungsfeld* $\vec{\mathfrak{F}}^{\text{äuss}}$

$$\vec{\mathfrak{F}}^{\text{äuss}} = \vec{\mathfrak{F}}^{\text{total}} - \vec{\mathfrak{F}}^{\text{eigen}} \tag{153}$$

und schreiben für die (divergenzfreien) Vektorpotentiale

$$\vec{\mathfrak{A}}'^{\text{äuss}} = \vec{\mathfrak{A}}'^{\text{total}} - \vec{\mathfrak{A}}'^{\text{eigen}}.$$

Gesamtfeld und Eigenfeld werden beide unendlich groß am Ort der Teilchen, wenn wir diese einfach als mathematische Punktladungen betrachten; ihre Differenz bleibt aber endlich. Der rotorfreie Bestandteil des äußeren Feldes ist streng Null, denn es ist $\operatorname{div} \vec{\mathfrak{F}}_{\text{III}}^{\text{total}} = \operatorname{div} \vec{\mathfrak{F}}_{\text{III}}^{\text{eigen}}$. Die Reihenentwicklungen für die divergenzfreien Teile von $\vec{\mathfrak{F}}^{\text{äuss}}$, $\vec{\mathfrak{A}}^{\text{äuss}}$ und $\vec{\mathfrak{F}}^{\text{eigen}}$, $\vec{\mathfrak{A}}^{\text{eigen}}$ schreiben wir folgendermaßen [vgl. (80), (149)]:

$$\begin{aligned}
\vec{\mathfrak{F}}_{\text{I, II}}^{\text{äuss}} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\lambda} (a'_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} + b'_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}) \\
\vec{\mathfrak{A}}'^{\text{äuss}} &= \frac{i}{2\sqrt{\Omega}} \sum_{\lambda} \frac{1}{2\pi\sigma_\lambda} (- a'_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} + \cdots)
\end{aligned} \tag{154}$$

$$\begin{aligned}
\vec{\mathfrak{F}}_{\text{I, II}}^{\text{eigen}} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\lambda} (a''_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} + b''_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}) \\
\vec{\mathfrak{A}}'^{\text{eigen}} &= \frac{i}{2\sqrt{\Omega}} \sum_{\lambda} \frac{1}{2\pi\sigma_\lambda} (- a''_\lambda \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} + \cdots).
\end{aligned} \tag{155}$$

Die $a''(t)$ erhält man durch Lösung der Differentialgleichungen [vgl. (150)]

$$\begin{aligned}
&\frac{da''_\lambda(\tau)}{d\tau} = - 2\pi i \nu_\lambda a''_\lambda(\tau) - \frac{4\pi}{\sigma_\lambda^2 \sqrt{\Omega}} \sum_i (e_i \vec{v}_i, \vec{\mathfrak{c}}^*_\lambda) e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i}, \text{ ähnlich für } b''_\lambda, \\
&\vec{v}_i = \vec{v}_i(t) = \text{const}, \quad \vec{r}_i = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(\tau - t)
\end{aligned} \tag{156}$$

Diese Gleichungen sind leicht zu integrieren: das Eigenfeld entspricht offenbar folgender Lösung:

$$a''_\lambda = \frac{2i}{c\sigma_\lambda^2 \sqrt{\Omega}} \sum_i \frac{e_i (\vec{v}_i \vec{\mathfrak{c}}^*_\lambda) e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i}}{\sigma_\lambda - \frac{1}{c}(\vec{v}_i \vec{\sigma}_\lambda)}, \quad b''_\lambda = - \frac{2i}{c\sigma_\lambda^2 \sqrt{\Omega}} \sum_i \frac{e_i (\vec{v}_i \vec{\mathfrak{c}}^*_\lambda) e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i}}{\sigma_\lambda - \frac{1}{c}(\vec{v}_i \vec{\sigma}_\lambda)}. \tag{157}$$

Die Reihen (155) divergieren eben am Ort der Teilchen.

Aus (154) folgt:

$$(\vec{c}_\lambda^{\,*})_x\, e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} = -i\,4\pi\sigma_\lambda \sqrt{\Omega}\, \frac{\partial \mathfrak{A}_x'^{\,\text{äuss}}}{\partial a_\lambda'^{*}} = -i\,4\pi\sigma_\lambda \sqrt{\Omega}\, \frac{\partial \mathfrak{A}_x^{\,\text{äuss}}}{\partial a_\lambda'^{*}},\ \text{cycl.}$$

$$(\vec{c}_\lambda^{\,*})_x\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} = i\,4\pi\sigma_\lambda \sqrt{\Omega}\, \frac{\partial \mathfrak{A}_x^{\,\text{äuss}}}{\partial b_\lambda'^{*}},\ \text{cycl.}$$

Man darf in der angegebenen Weise $\vec{\mathfrak{A}}'^{\text{äuss}}$ durch das nichtdivergenzfreie Vektorpotential ersetzen, weil ihr Unterschied von den Koeffizienten a' und b' gänzlich unabhängig ist.

Für die in Gl. (150) auftretende Summe kann man daher wegen (152) schreiben

$$\sum_i e_i\,(\vec{v}_i\,\vec{c}_\lambda^{\,*})\, e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i} = ic\,4\pi\sigma_\lambda \sqrt{\Omega} \sum_i \left(\frac{\partial H^{(\text{mat})}}{\partial \mathfrak{A}_{x_i}^{\,\text{äuss}}} \frac{\partial \mathfrak{A}_{x_i}^{\,\text{äuss}}}{\partial a_\lambda'^{*}} + (y) + (z) \right)$$

$$= 4\pi i c \sigma_\lambda \sqrt{\Omega}\, \frac{\partial H^{(\text{mat})}}{\partial a_\lambda'^{*}}$$

$$\sum_i e_i\,(\vec{v}_i\,\vec{c}_\lambda^{\,*})\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i} = -4\pi i c \sigma_\lambda \sqrt{\Omega}\, \frac{\partial H^{(\text{mat})}}{\partial b_\lambda'^{*}}.$$

Die Differentialgleichung (150) für das totale $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$-Feld kann man jetzt als Differentialgleichung für das äußere Feld schreiben:

$$\begin{aligned} \dot{a}_\lambda' &= -2\pi i \nu_\lambda a_\lambda' - i\,\frac{16\pi^2 c}{\sigma_\lambda}\,\frac{\partial H^{(\text{mat})}}{\partial a_\lambda'^{*}} - (\dot{a}_\lambda'' + 2\pi i \nu_\lambda a_\lambda'') \\ \dot{b}_\lambda' &= \quad 2\pi i \nu_\lambda b_\lambda' + i\,\frac{16\pi^2 c}{\sigma_\lambda}\,\frac{\partial H^{(\text{mat})}}{\partial b_\lambda'^{*}} - (\dot{b}_\lambda'' - 2\pi i \nu_\lambda b_\lambda''). \end{aligned} \tag{158}$$

Nun würde der Ausdruck $\dot{a}_\lambda'' + 2\pi i \nu_\lambda a_\lambda''$ genau gleich $-i\,\frac{16\pi^2 c}{\sigma_\lambda}\,\frac{\partial H^{(\text{mat})}}{\partial a_\lambda'^{*}}$ sein (analog für b), wenn die Beschleunigungen der Teilchen Null wären. Es gilt daher

$$\dot{a}_\lambda' + 2\pi i \nu_\lambda a_\lambda' = -\sum_i \left(\frac{\partial a_\lambda''}{\partial v_{x_i}}\,\dot{v}_{x_i} + \frac{\partial a_\lambda''}{\partial v_{y_i}}\,\dot{v}_{y_i} + \frac{\partial a_\lambda''}{\partial v_{z_i}}\,\dot{v}_{z_i} \right) \tag{159}$$

$$= -\frac{2i}{c\,\sigma_\lambda^2 \sqrt{\Omega}} \sum_i e_i \left\{ \frac{(\vec{v}_i\,\vec{c}_\lambda^{\,*})}{\sigma_\lambda - \frac{1}{c}(\vec{v}_i \vec{\sigma}_\lambda)} + \frac{(\vec{v}_i\,\vec{c}_\lambda^{\,*})(\vec{v}_i \vec{\sigma}_\lambda)}{c\left(\sigma_\lambda - \frac{1}{c}(\vec{v}_i \vec{\sigma}_\lambda)\right)^2} \right\} e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i}$$

$$\approx -\frac{2i}{c\,\sigma_\lambda^3 \sqrt{\Omega}} \sum_i e_i\,(\vec{v}\,\vec{c}_\lambda^{\,*})\, e^{-2\pi i \sigma_\lambda r_i};\ \text{analog für } b.$$

In (159) kommt das bekannte klassische Resultat zum Ausdruck, daß das Strahlungsfeld durch die Beschleunigungen der Teilchen erzeugt wird. Man kann die vollständige Äquivalenz mit den Gl. (40), (41) nachweisen, wenn man letztere auf diskrete Teilchen spezialisiert.

Die Gl. (159) ist nun aber für den Übergang zu kanonischen Gleichungen ungeeignet. Zwar wäre es ein leichtes, mit ihrer Hilfe kanonische Gleichungen für das Strahlungsfeld selbst anzuschreiben: diese würden sich aber nur auf eine vorgegebene zeitliche Bewegung der Teilchen beziehen, und man könnte sie nicht in brauchbarer Weise zu einem System kanonischer Gleichungen für das Gesamtsystem erweitern, in denen die ponderomotorische Wirkung des Strahlungsfeldes auf die Teilchen enthalten ist. Um ein solches System zu erhalten, gehen wir auf (158) zurück und fragen nach den *säkularen* Änderungen des Strahlungsfeldes. Schreiben wir (158) in folgender Form:

$$\frac{d}{dt}(a_\lambda' e^{2\pi i \nu_\lambda t}) = -i\frac{16\pi^2 c}{\sigma_\lambda}\frac{\partial H^{(\mathrm{mat})}}{\partial a_\lambda'^*} e^{2\pi i \nu_\lambda t} - \frac{d}{dt}(a_\lambda'' e^{2\pi i \nu_\lambda t}) \tag{160}$$

und können wir annehmen, daß die Geschwindigkeiten der Teilchen im Laufe der Zeit nicht beliebig anwachsen, so bleibt der Wert von $a_\lambda'' e^{2\pi i \nu_\lambda t}$ immer innerhalb endlicher Grenzen. Interessiert man sich nur für die säkulare Änderung von a_λ', so darf das Glied $\frac{d}{dt}(a_\lambda'' e^{2\pi i \nu_\lambda t})$ auf der rechten Seite somit gestrichen werden; sein Mittelwert ist sozusagen Null[1]). Die schnellperiodischen Änderungen in $a_\lambda' e^{2\pi i \nu_\lambda t}$ werden jetzt allerdings falsch beschrieben: eine Folge davon ist, daß auch unrichtige Terme in der Beschreibung der Teilchenbewegung auftreten (diese hängt ja von $\mathfrak{Q}^{(\mathrm{äuss})}$ ab). Diese Terme wirken wieder auf die Ermittelung von $a_\lambda(t)$ zurück usw. Wegen des Umstandes, daß die Wechselwirkung zwischen Strahlungsfeld und Materie „schwach" ist, dürfen wir diese Effekte jedoch vernachlässigen. Mit Rücksicht auf den häufig auftretenden Fall, daß ein zeitlich konstantes oder langsam veränderliches Magnetfeld vorhanden ist (wir rechnen dieses mit zum Eigenfelde, vgl. S. 450) empfiehlt es sich oft, den letzten Term in (160) nicht ganz zu streichen, sondern durch

$$\frac{d}{dt}\bar{a}_\lambda'' e^{2\pi i \nu_\lambda t}$$

zu ersetzen, wo $\bar{a}_\lambda''$ der zeitliche Mittelwert von a_λ'' ist.

Die säkularen Strahlungsgleichungen erhalten somit die Form:

$$\begin{aligned} \dot{a}_\lambda' &= -2\pi i \nu_\lambda a_\lambda' - i\frac{16\pi^2 c}{\sigma_\lambda}\frac{\partial H^{(\mathrm{mat})}}{\partial a_\lambda'^*} - 2\pi i \nu_\lambda \bar{a}_\lambda'' \\ \dot{b}_\lambda' &= \quad 2\pi i \nu_\lambda b_\lambda' + i\frac{16\pi^2 c}{\sigma_\lambda}\frac{\partial H^{(\mathrm{mat})}}{\partial b_\lambda'^*} - 2\pi i \nu_\lambda b_\lambda''. \end{aligned} \tag{161}$$

Für kurze Zeiträume sind sie unrichtig; in längeren Zeiten geben sie aber die Gesamtänderung von $a_\lambda' e^{2\pi i \nu_\lambda t}$, $b_\lambda' e^{-2\pi i \nu_\lambda t}$ richtig wieder.

---

[1]) Der Übergang zu den Säkulargleichungen ist einigermaßen dem bei der klassischen nicht streng relativistischen Spinbehandlung auf S. 235 vergleichbar. So wie dort wird voraussichtlich auch hier eine strengere relativistisch invariante Behandlung nur im Rahmen eines neuen, rein quantentheoretischen Formalismus möglich sein.

Die Gl. (161) lassen sich sofort auf die kanonische Form (146) bringen, wenn unter der Energiefunktion verstanden wird

$$H = \frac{1}{8\pi}\sum_\lambda \sigma_\lambda^2 (a'_\lambda a'^*_\lambda + b'^*_\lambda b'_\lambda) + \frac{1}{8\pi}\sum_\lambda \sigma_\lambda^2 (a'^*_\lambda a''_\lambda + a''^*_\lambda a'_\lambda + b'^*_\lambda b''_\lambda + b''^*_\lambda b'_\lambda) + H^{(\mathrm{mat})} \tag{162}$$

$$= \frac{1}{8\pi}\int \vec{\mathfrak{H}}^{*\mathrm{äuss}} \cdot \vec{\mathfrak{H}}^{\mathrm{äuss}}\, dV + \frac{1}{8\pi}\int (\vec{\mathfrak{H}}^{*\mathrm{äuss}} \cdot \bar{\vec{\mathfrak{H}}}^{\mathrm{eigen}} + \bar{\vec{\mathfrak{H}}}^{*\mathrm{eigen}} \cdot \vec{\mathfrak{H}}^{\mathrm{äuss}})\, dV + H^{(\mathrm{mat})}.$$

Der erste Term entspricht der Energie des äußeren Strahlungsfeldes; der zweite stammt sozusagen von der Interferenz zwischen äußerem Feld und Eigenfeld. In praktischen Fällen wird für $\bar{\vec{\mathfrak{H}}}^{\mathrm{eigen}}$ gewöhnlich nur das mit i multiplizierte mittlere Magnetfeld des Systems in Betracht kommen. In den langen Zeiten, in denen ein merklicher Energieaustausch zwischen Strahlung und Materie stattgefunden hat, wird das $\bar{\vec{\mathfrak{H}}}^{\mathrm{eigen}}$-Feld sich ändern können. Diese Änderung kann man nun zwar an Hand der kanonischen Gleichungen berechnen, aber man sieht doch, daß diese kein System mit konstanter Energie im gewöhnlichen Sinne bilden. Die Mittelwertbildung erinnert daran, daß man die feineren Züge der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie außer acht gelassen hat. Gewöhnlich wird der in Rede stehende Term ganz weggelassen, was auf eine praktisch konstante Verschiebung der a'_λ, b'_λ-Werte hinauskommt.

Der letzte Term in (162) enthält einerseits, durch Vermittlung der Vektorpotentiale des äußeren Feldes, die a'_λ und b'_λ, andrerseits die Koordinaten und Impulse der materiellen Teilchen, und zwar so, daß nach der Punktmechanik die Bewegung dieser Teilchen durch ein von $H^{(\mathrm{mat})}$ abgeleitetes System kanonischer Gleichungen gegeben wird. Die Wirkung des Strahlungsfeldes auf die Teilchen wird durch dieses System nicht in allen Einzelheiten beschrieben, weil die Beschreibung des Strahlungsfeldes selbst nur in säkularer Hinsicht richtig ist[1]).

Den Ausdruck (162) *wollen wir der nicht streng relativistischen Behandlung der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie zugrunde legen.* Bei dieser Behandlung darf man den rotorfreien Teil des Vektorpotentials des äußeren Strahlungsfeldes, von dem bisher kaum die Rede war, und ebenso das Skalarpotential dieses Feldes gleich Null setzen. Gewöhnlich ist das in der Punktmechanik auftretende Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}$ ja so definiert, daß es zu-

[1]) Das Strahlungsfeld, nach (161) oder (162) berechnet, erleidet ja, wie erwähnt, schnell periodische Zitterbewegungen, die im einzelnen ganz andere sind als die wirklichen, die sich aus (159) berechnen lassen. An einem einfachen Beispiel rechnet man leicht nach, daß die entsprechenden Zitterbewegungen in der Energie des Strahlungsfeldes eine unendlich große Amplitude besitzen würden; nach (159) aber nicht. Bei der Ermittlung der Teilchenbewegung muß man jedoch formal so verfahren, als ob der Einfluß der Strahlung auf die Teilchen klein sei (z. B. indem man in den Reihen $\sum_\lambda$ für das Strahlungsfeld alle Terme wegläßt, für die σ_λ größer als ein in geeigneter Weise zu wählender Maximalwert ist).

sammen mit dem skalaren Potential Φ einen divergenzfreien Vierervektor bildet und daher [vgl. (2. 100)] der Gleichung:

$$\operatorname{div} \vec{\mathfrak{A}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

genügt. In der Strahlungstheorie empfiehlt es sich aber, die Rechnungen konsequent mittels des divergenzfreien Vektorpotentials $\vec{\mathfrak{A}}'$ und des zugehörigen Skalarpotentials Φ' durchzuführen. Die Gl. (2. 100) sind sodann zu ersetzen durch

$$\Delta\Phi' = -4\pi\varrho, \qquad \Delta\vec{\mathfrak{A}}' - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{\mathfrak{A}}'}{\partial t^2} = -\frac{4\pi\varrho\vec{v}}{c} + \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{grad}\Phi',$$

und es gilt

$$\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I,II}} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{A}}'}{\partial t} + i\operatorname{rot}\vec{\mathfrak{A}}', \qquad \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}} = -\operatorname{grad}\Phi'.$$

Bei unserer auf S. 454 erklärten Aufspaltung in äußeres Strahlungsfeld und Eigenfeld ist diese Behandlungsweise um so mehr angezeigt, weil die Aufspaltung nicht lorentzinvariant ist. Die beiden Teilfelder für sich genügen nicht einmal den MAXWELLschen Gleichungen; ihre rotorfreien Bestandteile sind aber genau gleich.

Für ein *Einteilchenproblem* besitzt $H^{(\mathrm{mat})}$ die Form [vgl. z. B. (6. 23)]

$$H^{(\mathrm{mat})} = m_1c^2(+e_1\Phi'^{\mathrm{äuss}}) + \frac{1}{2m_1}\left(p_1 - \frac{e_1}{c}\vec{\mathfrak{A}}_1'^{\mathrm{äuss}}\right)^2 - \frac{1}{8m_1{}^3c^2}\left(\vec{p}_1 - \frac{e_1}{c}\vec{\mathfrak{A}}_1'^{\mathrm{äuss}}\right)^4 + \cdots, \tag{163}$$

wobei wir, aus formalen Gründen, den Ausdruck durch die Ruheenergie m_1c^2 vervollständigt haben. Nach unserer Definition des äußeren Feldes wäre jetzt kein Platz mehr für einen Beitrag zu $\vec{\mathfrak{A}}_1'^{\mathrm{äuss}}$, der etwa von einem konstanten oder langsam veränderlichen äußeren Magnetfelde stammen würde. An und für sich dürfte $\vec{\mathfrak{A}}_1'^{\mathrm{äuss}}$ einen solchen Beitrag enthalten; wir ziehen es hier aber vor, dieses Magnetfeld als von anderen Teilchen herrührend anzusehen und seine Diskussion also bis zur Behandlung des Mehrteilchenproblems aufzuschieben. Aus demselben Grunde gibt es beim strengen Einteilchenproblem kein skalares Potential des äußeren Feldes; der betreffende Term wurde daher in Klammern gesetzt.

Gl. (163) bringt ja zum Ausdruck, daß $H^{(\mathrm{mat})}$ die Summe von Ruheenergie und kinetischer Energie ist und daher, in der formalen Terminologie einer gedachten rein elektromagnetischen Theorie der Elementarteilchen, gleich der Gesamtenergie des Eigenfeldes. Diese würde sich additiv aus der Energie des rotorfreien und des divergenzfreien Teiles von $\vec{\mathfrak{F}}^{\mathrm{eigen}}$ zusammensetzen. Ersterer stammt nur vom elektrischen Felde und entspricht hauptsächlich dem Term m_1c^2 (er ist bei verschwindender Geschwindigkeit genau gleich m_1c^2), der zweite Teil ist in der kinetischen Energie enthalten und vertritt sozusagen den in (162) fehlenden Ausdruck

$$\frac{1}{8\pi}\sum\sigma_\lambda^2(a_\lambda''^*a_\lambda'' + b_\lambda''^*b_\lambda'') = \frac{1}{8\pi}\int\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I,II}}^{*\mathrm{eigen}}\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I,II}}^{\mathrm{eigen}}\,dV.$$

Die Energie des Eigenfeldes, die für Punktladungen unendlich groß wäre, ist in Wirklichkeit endlich (endlicher Wert der „Masse"). (Nach klassischen Anschauungen sind aus diesem Grunde endliche Dimensionen für die Teilchen anzunehmen.)

Man sieht so, daß (162), in dieser formalen Ausdrucksweise, gerade der Totalenergie des Feldes entspricht. Wegen der Eigentümlichkeit des zweiten Termes in (162) (vgl. S. 456) ist — wenn man den Term hier schon mitnehmen will — diese Totalenergie in langen Zeiten nicht notwendig genau konstant: das hängt natürlich mit dem approximativen Charakter der Theorie zusammen.

Um den genauen Ausdruck von $H^{(\mathrm{mat})}$ beim *Zweiteilchenproblem* zu ermitteln, hat man offenbar ein System kanonischer Bewegungsgleichungen aufzustellen, das die Bewegung jedes Teilchens unter dem Einfluß des Eigenfeldes, d. h. des mitgeschleppten Feldes, des andern richtig wiedergibt. Geht man nicht weiter als bis zu Termen von der Größenordnung v^2/c^2, so wird eben das geleistet von der folgenden Energiefunktion [vgl. (3. 76)] — für den Beweis vgl. die Überlegungen auf S. 301:

$$H^{(\mathrm{mat})} = \frac{\pi_1^2}{2m_1} + \frac{\pi_2^2}{2m_2} - \frac{\pi_1^4}{8m_1^3c^2} - \frac{\pi_2^4}{8m_2^3c^2} + \frac{e_1e_2}{r_{12}} - \frac{e_1e_2}{2m_1m_2c^2}\,\frac{(\vec{\pi}_1\vec{\pi}_2)\,r_{12}^2 + (\vec{\pi}_1\vec{r}_{12})\,(\vec{\pi}_2\vec{r}_{12})}{r_{12}^3}. \tag{164}$$

Mit $\vec{\pi}_1, \vec{\pi}_2$ sind hier die Ausdrücke $\vec{p}_1 - \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}_1'^{\mathrm{äuss}}$, $\vec{p}_2 - \frac{e}{c}\vec{\mathfrak{A}}_2'^{\mathrm{äuss}}$ bezeichnet.

Die vier ersten Terme beziehen sich hauptsächlich auf die kinetischen Energien der beiden Teilchen: Zu einem kleinen Teil stammen sie, ebenso wie die folgenden Terme, sozusagen von der „Interferenz" der Eigenfelder. Der fünfte Term, die COULOMBsche Energie, ist die „Interferenzenergie" des rotorfreien Teiles, der sechste Term stammt vom divergenzfreien Teil und stimmt gerade mit den DARWINschen Termen überein [vgl. (3. 76)]. Ihre anschauliche Bedeutung ist also die, daß sie die gegenseitige magnetische Wirkung der mitgeschleppten Felder richtig bis zu Gliedern v^2/c^2 einschließlich darstellen.

Die „Interferenz"energie des rotorfreien elektrischen Feldes ist offenbar

$$\frac{1}{2}\int(\varrho_1\Phi_2' + \varrho_2\Phi_1')\,dV = \frac{1}{2}\left(e_1\frac{e_2}{r_{12}} + e_2\frac{e_1}{r_{12}}\right) = \frac{e_1e_2}{r_{12}},$$

wo im ersten Gliede die ϱ die Ladungsverteilungen der Teilchen und die Φ' [vgl. (143)] die Potentiale der zugehörigen Eigenfelder sind.

Die Interferenzenergie des divergenzfreien Eigenfeldes bekommen wir sofort aus (157); dabei vereinfachen sich die Nenner in diesen Formeln zu σ_λ. Für den Interferenzteil in $\frac{1}{8\pi}\sum_\lambda \sigma_\lambda^2\,(|a_\lambda''|^2 + |b_\lambda''|^2)$ bekommen wir so

$$\frac{4e_1e_2}{8\pi c^2\Omega}\sum_\lambda \frac{1}{\sigma_\lambda^4}\left((\vec{v}_1\vec{c}_\lambda)(\vec{v}_2\vec{c}_\lambda^{\,*}) + (\vec{v}_1\vec{c}_\lambda^{\,*})(\vec{v}_2\vec{c}_\lambda)\right)\left(e^{2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}_{12}} + e^{-2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}_{12}}\right) =$$

$$= \frac{e_1e_2}{\pi c^2}\int \frac{\sigma^2(\vec{v}_1\vec{v}_2) - (\vec{v}_1\vec{\sigma})(\vec{v}_2\vec{\sigma})}{\sigma^4}\cos 2\pi(\vec{\sigma}\vec{r}_{12})\,d\vec{\sigma} = \frac{e_1e_2}{2c^2}\,\frac{(\vec{v}_1\vec{v}_2)\,r_{12}^2 + (\vec{v}_1\vec{r}_{12})\,(\vec{v}_2\vec{r}_{12})}{r_{12}^3}$$

In Übereinstimmung damit erhält (164) die Form

$$H^{(\mathrm{mat})} = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \frac{3}{8}\left(\frac{m_1 v_1^4}{c^2} + \frac{m_2 v_2^4}{c^2}\right) + \frac{e_1 e_2}{r_{12}} + \frac{e_1 e_2}{2c^2} \frac{(\vec{v}_1 \vec{v}_2) r_{12}^2 + (\vec{v}_1 \vec{r}_{12})(\vec{v}_2 \vec{r}_{12})}{r_{12}^3},$$

wenn man mittels

$$v_{1_x} = \frac{\partial H}{\partial p_{1_x}} = \frac{\partial H}{\partial \pi_{1_x}}, \text{ usw.},$$

die $\vec{\pi}$ durch die $\vec{v}$ ersetzt. Die DARWINschen Terme sind also, ihrem Werte nach, dem von den $\vec{v}$ abhängigen Zusatzterm in der Interferenzenergie der Eigenfelder entgegengesetzt gleich.

Man verallgemeinert (164) leicht auf das Vielteilchenproblem. Dabei kann man die DARWINschen Terme benutzen, um die magnetische Wirkung äußerer Ströme in Rechnung zu ziehen. Wenn eine große Anzahl von Teilchen (Index k), um deren Beeinflussung seitens des Systems man sich nicht kümmert, ein praktisch kontinuierliches Stromfeld liefern, das sich aus einzelnen Beiträgen $e_k \vec{v}_k \approx \frac{e_k \vec{\pi}_k}{m_k}$ zusammensetzt, dann liefern die DARWINschen Terme einen Beitrag zur HAMILTONschen Energie, der in bezug auf das erste Teilchen dargestellt wird durch

$$-\frac{e_1}{2m_1 c^2}\left(\vec{\pi}_1, \sum_k \frac{e_k}{m_k} \frac{\vec{\pi}_k r_{1k}^2 + \vec{r}_{1k}(\vec{\pi}_k \vec{r}_{1k})}{r_{1k}^3}\right) = -\frac{e_1}{m_1 c}(\vec{\pi}_1 \vec{A}_1)$$
$$\vec{A}_1 \approx \int \frac{\varrho \vec{v} r_1^2 + \vec{r}_1(\varrho \vec{v} \vec{r}_1)}{2c r_1^3} dV = \int \frac{\varrho \vec{v}}{c r_1} dV. \tag{165}$$

Dabei sind wir zu einem Integral über das stromführende Gebiet übergegangen; der Radiusvektor vom ersten Teilchen nach einem willkürlichen Punkt dieses Gebietes ist mit $\vec{r}_1$ bezeichnet. Die Gleichheit der zwei letzten Integrale folgt aus der Divergenzfreiheit des kontinuierlichen Stromfeldes, und (165) ist in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Term in (2. 102).

In ähnlicher Weise kann man die elektrische Wirkung äußerer Ladungen aus dem Potential

$$\Phi = \sum_k \frac{e_k}{r_{1k}} \approx \int \frac{\varrho}{r_1} dV$$

ableiten, das erhalten wird durch Summation der Coulombwechselwirkungen des Teilchens 1 mit anderen Teilchen k, um deren Beeinflussung durch das System man sich nicht explizite kümmert.

§ 90. Quantentheorie der Wechselwirkung Strahlung—Materie.

Die DIRACsche Strahlungstheorie erhalten wir, indem wir die in dem HAMILTONschen Energieausdruck (162) auftretenden Koeffizienten $a'_\lambda, a'^*_\lambda, b'_\lambda, b'^*_\lambda$ des äußeren Strahlungsfeldes genau so quanteln wie im Falle des leeren Raumes

(vgl. § 87) die Koeffizienten $a_\lambda, a_\lambda^*, b_\lambda, b_\lambda^*$. Das heißt, wir schreiben [vgl. (94)]

$$\alpha_\lambda = \tau a'_\lambda, \qquad \beta_\lambda^* = \tau b'_\lambda, \qquad \tau = \frac{1}{4\pi}\sqrt{\frac{\sigma_\lambda}{\hbar c}}$$
$$\alpha_\lambda^* = \tau a_\lambda'^*, \qquad \beta_\lambda = \tau b_\lambda'^*,$$

und setzen zwischen den α_λ usw. wiederum die Vertauschungsrelationen an

$$[\alpha_\lambda \alpha_\lambda^*]_- = 1, \quad [\beta_\lambda \beta_\lambda^*]_- = 1, \text{ (alle anderen Paare vertauschbar).}$$

Gleichzeitig sollen die in dem materiellen Teil $H^{(\mathrm{mat})}$ der Energiefunktion auftretenden Koordinaten und Impulse, in der aus der Punktmechanik bekannten Weise, durch Operatoren ersetzt werden:

$$H^{(\mathrm{mat})} \to H_{\mathrm{op}}^{(\mathrm{mat})}.$$

Wir erhalten so als Energieoperator des Gesamtsystems: Strahlung — Teilchen:

$$H_{\mathrm{op}} = 2\pi\hbar \sum_\lambda \nu_\lambda (\alpha_\lambda^* \alpha_\lambda + \beta_\lambda^* \beta_\lambda) + H_{\mathrm{op}}^{(\mathrm{mat})}. \tag{166}$$

$H_{\mathrm{op}}^{(\mathrm{mat})}$ enthält ebenfalls die α, β, da es vom Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}'^{\mathrm{äuss}}$ des äußeren Strahlungsfeldes abhängt [vgl. (149), (154)]:

$$\vec{\mathfrak{A}}_{\mathrm{op}}'^{\mathrm{äuss}} = \sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega}} \sum_\lambda \frac{1}{\sqrt{\sigma_\lambda^3}} (-i\alpha_\lambda \vec{c}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} + i\alpha_\lambda^* \vec{c}_\lambda^* e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} - i\beta_\lambda \vec{c}_\lambda^* e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} + i\beta_\lambda^* \vec{c}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}). \tag{167}$$

In (166) ließen wir der Einfachheit halber die Wechselenergie zwischen mittlerem äußeren Feld und Eigenfeld weg. Der rotorfreie Teil $\vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}}^{\mathrm{eigen}}$ dieses Eigenfeldes ist nichts anderes als das Coulombfeld der vorhandenen Ladungen[1]) und enthält daher nur die räumlichen Koordinaten der vorhandenen Teilchen. Für den divergenzfreien Teil haben wir in (155), (157) die genauen klassischen Ausdrücke angegeben. Man kann diese durch die entsprechenden quantenmechanischen Operatoren ersetzen; abgesehen von ihren Zeitmittelwerten $(a_\lambda'')_{\mathrm{op}}$ und $(b_\lambda'')_{\mathrm{op}}$, die das mittlere Magnetfeld der Teilchen[2]) liefern, hat ihre Betrachtung aber wenig Sinn, und zwar wegen des approximativen Charakters unserer kanonischen Strahlungsbeschreibung. Als Eigenfeld wollen wir gegebenenfalls daher nur den Mittelwert $\vec{\mathfrak{F}}^{\mathrm{eigen}} = \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{I,II}}^{\mathrm{eigen}} + \vec{\mathfrak{F}}_{\mathrm{III}}^{\mathrm{eigen}}$ betrachten; alle Komponenten dieses Feldes sind als miteinander vertauschbar anzusehen, und es gelten für das uns interessierende totale $\vec{\mathfrak{E}}, \vec{\mathfrak{H}}$-Feld ($\vec{\mathfrak{F}}^{\mathrm{total}} = \vec{\mathfrak{F}}^{\mathrm{äuss}} + \vec{\mathfrak{F}}^{\mathrm{eigen}}$) genau dieselben Vertauschungsregeln, die wir für den leeren Raum kennengelernt und diskutiert haben (vgl. S. 437).

[1]) Ein „äußeres" elektrisches und magnetisches Feld gehört nach der jetzigen Terminologie ebenfalls zu dem Eigenfeld. Vgl. S. 458. Damit aber keine Verwirrung entsteht, haben wir hier und im folgenden das äußere Feld stets als „äußeres Strahlungsfeld" bezeichnet.

[2]) Vgl. Fußnote auf S. 450.

Enthält das System Teilchen mit Spineigenschaften, im besondern Elektronen, so liegt es nahe, in $H_{op}^{(mat)}$ einfach die auf die Spins bezüglichen Operatoren aufzunehmen in der Weise, wie es im sechsten Abschnitt ausführlich diskutiert worden ist. Bei der nicht streng relativistischen Behandlung würde es sich um die Ausdrücke (6. 33) für H_s handeln; für das Einelektronenproblem kann man versuchen, die DIRACsche Theorie heranzuziehen.

Um nun zu einer Diskussion der Strahlungserscheinungen zu gelangen, muß die zu (166) gehörige SCHRÖDINGER-Gleichung gelöst werden. Dieses Problem wird immer mittels der Methoden der *Störungsrechnung* behandelt, denn die Wechselwirkung zwischen Strahlungsfeld und Materie wird als eine kleine Störung betrachtet. Diese Behandlungsweise ist um so mehr angezeigt, als die Kleinheit der Wechselwirkung ja eine Voraussetzung bei der Aufstellung der kanonischen Energiefunktion in § 89 war. Wegen der dort eingeführten Vernachlässigungen ist offenbar Vorsicht geboten bei der Diskussion der Resultate, besonders wenn die Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung durchgeführt wird.

Die physikalische Situation des Systems: Teilchen + Strahlung wird beschrieben durch eine normierte Wellenfunktion:

$$\Psi(n_1 \ldots n_\lambda \ldots;\ \bar{n}_1 \ldots \bar{n}_\lambda \ldots;\ q_1\, q_2 \ldots; t).$$
$$\int |\Psi|^2 = 1.$$

Die ganzen Zahlen n_λ bzw. $\bar{n}_\lambda$ beziehen sich auf die Anzahlen der Rechts- bzw. Linksquanten, die zum Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ gehören. Die $q_1, q_2 \ldots$ seien etwa die räumlichen Koordinaten und Spinkoordinaten der Teilchen; wir können aber durch Transformation zu anderen Argumenten übergehen, mit deren Hilfe die punktmechanische Situation beschrieben werden kann. Als solche wählen wir eine Gruppe von Parametern $k_1, k_2 \ldots$, die die stationären Zustände des punktmechanischen Systems beschreiben würden, wenn gar kein äußeres Strahlungsfeld vorhanden wäre. Wir wollen sie die „Quantenzahlen" nennen, obgleich sie mitunter auch ganz oder teilweise kontinuierliche Parameter sein können, und fassen sie zusammen in dem Symbol k. Ist φ_k die normierte Wellenfunktion, die zur Quantenzahl k gehört — sie hängt von den Orts- und Spinkoordinaten der Teilchen ab —, so kann man also schreiben

$$\Psi(\ldots n_\lambda \ldots; \ldots \bar{n}_\lambda \ldots; q_1, q_2 \ldots; t) = \sum_k \chi_k(\ldots n_\lambda \ldots; \ldots \bar{n}_\lambda \ldots; t)\ \varphi_k(q_1, q_2 \ldots) \quad (168)$$
$$\sum_{n_\lambda, \bar{n}_\lambda, k} |\chi_k|^2 = 1.$$

Die transformierte Funktion χ wird also durch eine Reihe von zeitabhängigen Koeffizienten dargestellt, von denen jeder zu bestimmten Werten der Quantenzahlen n_λ, $\bar{n}_\lambda$ des Strahlungsfeldes und der Quantenzahlen k des Teilchensystems gehört.

Wäre die Wechselwirkung Strahlung — Teilchen zu vernachlässigen, so könnte man einen stationären Zustand des Gesamtsystems kennzeichnen durch eine Funktion χ, die für alle Wertekombinationen der $n_\lambda, \bar{n}_\lambda, k$ gleich Null ist außer für eine bestimmte ins Auge gefaßte Kombination

$$n_1 = n_1^0; \quad \ldots; \quad n_\lambda = n_\lambda^0; \quad \ldots; \quad \bar{n}_\lambda = \bar{n}_\lambda^0; \quad \ldots; \quad k = k_0,$$

und zwar soll dann gelten

$$\chi_{k_0}(n_\lambda^0, \bar{n}_\lambda^0, t) = e^{-\frac{i E_0}{\hbar} t}, \qquad E_0 = 2\pi \sum_\lambda \hbar \nu_\lambda (n_\lambda^0 + \bar{n}_\lambda^0) + E_{k_0}, \tag{169}$$

wo E_{k_0} die Energie des Teilchens ist, die zu φ_{k_0} gehört. In diesem Zustand ist der Erwartungswert $\vec{\mathfrak{F}}^* \cdot \vec{\mathfrak{F}}$ der Energiedichte der Strahlung in jedem Raumpunkt derselbe. Die allgemeinste Situation des ungestörten Systems ergibt sich aus einer Superposition der Zustände (169):

$$\chi = \sum_{n_\lambda, \bar{n}_\lambda, k} \gamma_k(n_\lambda, \bar{n}_\lambda) e^{-t \frac{E_k(n_\lambda, \bar{n}_\lambda)}{\hbar} t}, \qquad \sum_{n_\lambda, \bar{n}_\lambda, k} |\gamma|^2 = 1. \tag{170}$$

Die Wechselwirkung kommt nun dadurch zum Ausdruck, daß die Koeffizienten $\gamma_k(n_\lambda, \bar{n}_\lambda)$ nicht mehr konstant sind, sondern zeitlich variabel; ihre Änderung wird durch die Formeln aus § 53 (Variation der Konstanten) beschrieben [vgl. (5. 74)]:

$$i\hbar \dot{\gamma}_k(n_\lambda, \bar{n}_\lambda) = \sum_{k' n_\lambda' \bar{n}_\lambda'} G(k\, n_\lambda \bar{n}_\lambda;\ k' n_\lambda' \bar{n}_\lambda')\, \gamma_{k'}(n_\lambda', \bar{n}_\lambda')\, e^{\frac{i}{\hbar}(E - E')t}. \tag{171}$$

Das Absolutquadrat von $\gamma_k(n_\lambda \bar{n}_\lambda)$ zur Zeit t ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß man zu dieser Zeit das Teilchensystem im Zustande k antrifft, und daß gerade n_λ Rechts- und $\bar{n}_\lambda$ Linksquanten da sind, die dem Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ zugeordnet sind.

Die $G(k\, n_\lambda \bar{n}_\lambda;\ k' n_\lambda' \bar{n}_\lambda')$ sind die Matrixelemente der Störungsenergie G_{op}; diese ist durch diejenigen Terme in $H_{\text{op}}^{(\text{mat})}$ gegeben, die die Amplituden des äußeren Strahlungsfeldes enthalten. Allgemein können wir schreiben

$$G_{\text{op}} = \sum_\lambda (g_\lambda \alpha_\lambda + g_{\bar{\lambda}} \beta_\lambda + g_\lambda^* \alpha_\lambda^* + g_{\bar{\lambda}}^* \beta_\lambda^*) + \sum_{\lambda\lambda'} (g_{\lambda\lambda'} \alpha_\lambda \alpha_{\lambda'} + \cdots). \tag{172}$$

Die in den $\alpha_\lambda \ldots$ linearen Terme sind als klein von erster Ordnung, die in den $\alpha_\lambda \ldots$ quadratischen als klein von zweiter Ordnung anzusehen. Weiter als bis zu diesen zu gehen, hat kaum einen Sinn. Weil die linearen Terme sicherlich nicht mit dem Operator (100) der Gesamtzahl der Lichtquanten vertauschbar sind, wird diese Anzahl sich also im allgemeinen im Laufe der Zeit ändern (vgl. § 72).

Für das nicht streng relativistische spinlose Einteilchenproblem kann man schreiben

$$G_{\text{op}} = -\frac{e_1}{m_1 c} (\vec{p}_1 \vec{\mathfrak{A}}_1'^{\text{äuss}}) + \frac{e_1^2}{2 m_1 c^2} \mathfrak{A}_1'^{2\,\text{äuss}} + \cdots, \tag{173}$$

wobei wir die Glieder, die vom relativistischen Korrektionsterm in der kinetischen Energie herrühren, vernachlässigt haben. Ist noch ein konstantes äußeres Magnetfeld vorhanden mit dem Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}'_H$, so darf $\vec{p}_1$ durch $\vec{p}_1 - \frac{e_1}{c}\vec{\mathfrak{A}}'_{H_1}$ ersetzt werden.

Für ein Mehrteilchenproblem, bei dem auch die Spins in Betracht gezogen werden, bekommen wir (vgl. S. 408)

$$G_{\text{op}} = \underbrace{-\sum_i \frac{e_i}{m_i c}\left(\vec{p}_i - \frac{e_i}{c}\vec{\mathfrak{A}}'_{H_i}\cdot\vec{\mathfrak{A}}'^{\text{äuss}}_i\right) - i\sum_i \frac{e_i}{\hbar\, m_i c}\{([\vec{S}_i\vec{p}_i]\vec{\mathfrak{A}}'^{\text{äuss}}_i) - (\vec{\mathfrak{A}}'^{\text{äuss}}_i[\vec{S}_i\vec{p}_i])\}}_{\text{Elektronen}} + \sum_i \frac{e_i^2}{2m_i c^2}\mathfrak{A}'^{2\,\text{äuss}}_i - \frac{1}{c}\left(\sum_i e_i \vec{v}^0_i \vec{\mathfrak{A}}'^{\text{äuss}}_i\right). \quad (174)$$

Den Beitrag der DARWINschen Terme zu G_{op} [vgl. (164)] haben wir dabei als vernachlässigbar klein angesehen (außer wenn man $\vec{\mathfrak{A}}_H$ als von diesen Termen herrührend ansehen will); ebenso haben wir den Beitrag der Wechselwirkung zwischen Spin und $\vec{\mathfrak{E}}^{\text{äuss}}$ weggelassen. Die Form des auf die Spins bezüglichen Termes in (174) gilt im allgemeinen nur für die Elektronen. Den ersten Term kann man, in der angegebenen Weise, einfach darstellen durch die Operatoren der Geschwindigkeiten $\vec{v}^0_i$; sie beziehen sich auf das ungestörte System der Teilchen.

Legt man bei einem Einelektronenproblem die DIRACsche Behandlung zugrunde, so würde man für G_{op} den äußerst einfachen Ausdruck

$$G_{\text{op}} = e(\vec{\alpha}\vec{\mathfrak{A}}'^{\text{äuss}}) \quad (175)$$

bekommen, in dem $-e$ die Elektronenladung und $c\vec{\alpha}$ der Geschwindigkeitsoperator der DIRAC-Theorie ist. Hier kommen also gar keine in den $\alpha_\lambda \ldots$ quadratischen Ausdrücke vor. Man kann diesen Ausdruck sofort mit H' in (148) vergleichen; diese Größe war das Zusatzglied zur HAMILTON-Funktion des Strahlungsfeldes, wenn man das Stromfeld als vorgegeben ansieht. Der Unterschied zwischen (175) und (148) ist sozusagen „nur" der, daß in (148) das Vektorpotential des totalen Feldes auftrat.

§ 91. Theorie der Emission und Absorption.

Die Quantentheorie der Wechselwirkung Strahlung — Materie wenden wir zunächst auf jene Probleme an, die zu Beginn dieses Abschnittes vom Standpunkte einer nicht gequantelten Strahlung diskutiert wurden, d. h. auf Absorption und Emission.

Zur Zeit $t = 0$ möge eine Situation vorliegen, die einem Zustand (169) des ungestörten Systems entspricht, d. h. zu dieser Zeit befinde sich das Teilchen-

system — das Atom, wollen wir kurzweg sagen — im stationären Zustand k_0, und es gibt im Raume genau n_λ^0 Rechts- und $\bar{n}_\lambda^0$ Linksquanten, die zum Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ gehören. Anfänglich sind alle Koeffizienten γ gleich Null, bis auf $\gamma_{k_0}(n_\lambda^0, \bar{n}_\lambda^0)$, das gleich Eins ist. Im Laufe der Zeit werden aber die übrigen γ infolge der Gl. (171) von Null verschiedene Werte annehmen, auf Kosten des Absolutwertes von $\gamma_{k_0}(n_\lambda^0, \bar{n}_\lambda^0)$. Während eines Zeitintervalls, innerhalb dessen $|\gamma_{k_0}(n_\lambda^0, \bar{n}_\lambda^0)|^2$ nur wenig unter den Anfangswert 1 gesunken ist, gilt dann in erster Näherung

$$i\hbar\dot{\gamma}_k(n_\lambda, \bar{n}_\lambda) = G(k\, n_\lambda \bar{n}_\lambda;\, k_0 n_\lambda^0 \bar{n}_\lambda^0)\, e^{\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t}$$

$$E_0 = E_{k_0} + 2\pi \sum_\lambda \hbar \nu_\lambda (n_\lambda^0 + \bar{n}_\lambda^0); \quad E = E_k + 2\pi \sum_\lambda \hbar \nu_\lambda (n_\lambda + \bar{n}_\lambda)$$

$$\gamma_k(n_\lambda, \bar{n}_\lambda) = G(k\, n_\lambda \bar{n}_\lambda;\, k_0 n_\lambda^0 \bar{n}_\lambda^0)\, \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E-E_0)t}}{E - E_0}. \tag{176}$$

In dieser ersten Näherung brauchen nur die in den $\alpha_\lambda \ldots$ linearen Terme in G_{op} in Betracht gezogen zu werden. Aus den Matrixdarstellungen (96), (97) für die $\alpha_\lambda, \beta_\lambda, \alpha_\lambda^*, \beta_\lambda^*$ folgt nun sofort: Nur diejenigen Matrixelemente $G(k\, n_\lambda \bar{n}_\lambda, k_0 n_\lambda^0 \bar{n}_\lambda^0)$ der betrachteten Störungsenergie sind von Null verschieden, für die die Lichtquantenanzahl n_λ oder $\bar{n}_\lambda$ einer einzigen Sorte (bestimmtes λ und bestimmte Zirkularpolarisation) ihren Wert um Eins vermehrt oder vermindert hat. Physikalisch bedeutet das einen *Strahlungssprung*: *Nach einer kurzen Zeit ist eine Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß das Teilchensystem ein einziges Lichtquant entweder emittiert oder absorbiert hat.* Aus dem Auftreten des Resonanznenners $E - E_0$ in (176) (diese Gleichung bringt das „Aufschaukeln" der Koeffizienten γ zum Ausdruck) folgt, daß diese Wahrscheinlichkeit nur dann merkbar von Null verschieden ist, wenn die Totalenergie des Systems bei dem Sprung praktisch dieselbe geblieben ist; d. h. *praktisch treten nur solche Strahlungssprünge auf, bei denen das Atom einen Sprung nach einem anderen stationären Zustand ausführt und wobei die verlorene oder gewonnene Energie gerade der des emittierten oder absorbierten Lichtquantes gleich ist.* Hiermit haben wir also die *quantentheoretische Deutung der Bohrschen Frequenzregel* (S. 60) gewonnen. Wäre der Anfangszustand durch eine große Anzahl von von Null verschiedenen Koeffizienten γ gekennzeichnet, für die aber sämtlich k denselben Wert k_0 besitzt (Atom in einem bestimmten stationären Zustand, Strahlungsfeld beliebig), so sieht man leicht ein, daß das soeben formulierte Resultat in vollem Umfang erhalten bleibt.

Um die Wahrscheinlichkeit der Strahlungssprünge zu bestimmen, berechnen wir die Matrixelemente G des in den α_λ linearen Bestandteils $G_{\text{op}}^{(1)}$. Es gibt deren vier Sorten, je nachdem ein n_λ oder ein $\bar{n}_\lambda$ sich um ± 1 geändert hat. Vorübergehend lassen wir die Spinterme aus (174) weg, d. h. wir schreiben für $G_{\text{op}}^{(1)}$

$$G_{\text{op}}^{(1)} = -\frac{1}{c}\left(\sum_i e_i \vec{v}_i^0,\ \vec{\mathfrak{A}}_i'^{\text{äuss}}\right).$$

Dann finden wir mit Hilfe von (167) und (96), (97):

$$G(k, n_\lambda^0 - 1;\ k_0, n_\lambda^0) = \frac{i}{c}\sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega \sigma_\lambda^3}}\sqrt{n_\lambda^0}\,[\sum_i (e_i \vec{v}_i^{\,0},\ \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i})]_{kk_0} \quad (\text{aus } \boldsymbol{\alpha}_\lambda)$$
$$G(k, \bar{n}_\lambda^0 - 1;\ k_0, \bar{n}_\lambda^0) = \frac{i}{c}\sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega \sigma_\lambda^3}}\sqrt{\bar{n}_\lambda^0}\,[\sum_i (e_i \vec{v}_i^{\,0},\ \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^* e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i})]_{kk_0} \quad (\text{aus } \boldsymbol{\beta}_\lambda) \tag{177}$$

$$G(k, n_\lambda^0 + 1;\ k_0, n_\lambda^0) = -\frac{i}{c}\sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega \sigma_\lambda^3}}\sqrt{n_\lambda^0 + 1}\,[\sum_i (e_i \vec{v}_i^{\,0},\ \vec{\mathfrak{c}}_\lambda^* e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i})]_{kk_0} \quad (\text{aus } \boldsymbol{\alpha}_\lambda^*)$$
$$G(k, \bar{n}_\lambda^0 + 1;\ k_0, \bar{n}_\lambda^0) = -\frac{i}{c}\sqrt{\frac{\hbar c}{\Omega \sigma_\lambda^3}}\sqrt{\bar{n}_\lambda^0 + 1}\,[\sum_i (e_i \vec{v}_i^{\,0},\ \vec{\mathfrak{c}}_\lambda e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i})]_{kk_0} \quad (\text{aus } \boldsymbol{\beta}_\lambda^*). \tag{178}$$

Die linken Seiten sind so gemeint, daß alle nicht angeschriebenen Lichtquantenzahlen sich beim Strahlungssprung nicht geändert haben. Die Matrixelemente auf der rechten Seite beziehen sich auf das ungestörte Atom und können unmittelbar mit Hilfe des in § 82 ausführlich diskutierten *Matrix-Vektorfeldes der elektrischen Stromdichte* dargestellt werden [vgl. (8), (9)]. So hat man, wenn $\sigma_\lambda \vec{\mathfrak{a}}_\lambda$ einen der beiden Vektoren $\mathfrak{c}_\lambda$, $\mathfrak{c}_\lambda^*$ bezeichnet,

$$(\sum_i e_i \vec{v}_i^{\,0},\ \sigma_\lambda \vec{\mathfrak{a}}_\lambda e^{\pm 2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i})_{kk_0} = \sigma_\lambda (\vec{\mathfrak{a}}_\lambda,\ \int e^{\pm 2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} (\varrho \vec{v})_{kk_0}\, dV);\quad |\vec{\mathfrak{a}}_\lambda|^2 = 1. \tag{179}$$

Auch die weitere Rechnung verläuft nun ganz analog der alten Absorptionsberechnung; es fällt vor allem die formale Ähnlichkeit zwischen (176) und (18) auf, trotz des Unterschiedes in der Bedeutung der Größen γ in diesen Formeln.

Im Falle der *Absorption* gilt

$$E_k > E_{k_0}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß zur Zeit t das Atom sich im Zustande k befindet, und daß gleichzeitig ein rechtszirkulares Lichtquant absorbiert wird, dessen Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ eine Richtung ω innerhalb des kleinen Raumwinkelelementes $d\omega$ hat, ist gegeben durch eine Summe von Absolutquadraten von Koeffizienten $\gamma_k(n_\lambda^0 - 1, \bar{n}_\lambda^0)$. Die Summation soll über diejenigen Wellenvektoren $\vec{\sigma}_\lambda$ erstreckt werden, deren Richtungen innerhalb $d\omega$ liegen und deren Absolutwerte näherungsweise der Relation

$$E_k - E_{k_0} \approx h\nu_\lambda = 2\pi\hbar c \sigma_\lambda$$

genügen. Wenn Ω groß genug ist, liegen die verschiedenen Vektoren $\vec{\sigma}_\lambda$ äußerst dicht beieinander. Wir nehmen an, daß die Zahlen n_λ^0 so beschaffen sind, daß für jeden Vektor $\vec{\sigma}$ in ungezwungener Weise ein kontinuierlich mit $\vec{\sigma}$ variierender Mittelwert $\widetilde{n_0(\vec{\sigma})}$ derjenigen Quantenzahlen n_λ^0 definiert werden kann, deren $\vec{\sigma}_\lambda$ ganz nahe an $\vec{\sigma}$ liegt[1]). Die in Rede stehende Summation kann dann durch ein

[1]) $\widetilde{n_0(\vec{\sigma})}$ kann sehr wohl klein verglichen mit Eins sein.

mit Ω multipliziertes Integral über den $\vec{\sigma}$-Raum ersetzt werden; als Resultat erhält man

$$\sum_{\substack{\lambda \\ (d\omega)}} |\gamma_k(n_\lambda^0 - 1, \bar{n}_\lambda^0)|^2 = \sum_{\substack{\lambda \\ (d\omega)}} |G(k, n_\lambda^0 - 1; k_0, n_\lambda^0)|^2 \left| \frac{1 - e^{\frac{i}{\hbar}(E_k - E_{k_0} - 2\pi\hbar\nu_\lambda)t}}{E_k - E_{k_0} - 2\pi\hbar\nu_\lambda} \right|^2 \tag{180}$$

$$= \frac{\tilde{n}_0}{\hbar c \sigma} \left| \left(\vec{\mathfrak{a}}, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}\vec{r}} (\varrho \vec{v})_{k k_0} dV\right) \right|^2 \sigma^2 d\omega \int \left| \frac{1 - e^{i\Delta t}}{\Delta} \right|^2 \frac{d\Delta}{2\pi c}$$

$$= \tilde{n}_0 \frac{\sigma}{\hbar c^2} \left| \left(\vec{\mathfrak{a}}, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}\vec{r}} (\varrho \vec{v})_{k k_0} dV\right) \right|^2 t \, d\omega .$$

Wir setzen für diese Anzahl mit EINSTEIN [vgl. (20)]

$$\sum_{\substack{\lambda \\ (d\omega)}} |\gamma|^2 = B_{k_0 \to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) \frac{I(\nu_{k k_0}, \omega)}{c} t \, d\omega , \tag{181}$$

wo $\frac{I(\nu, \omega)}{c} d\omega d\nu$ die räumliche Dichte der rechtszirkularen Strahlungsenergie am Orte des Atoms ist, deren Strahlrichtung eine Richtung ω innerhalb $d\omega$ und eine Frequenz innerhalb ν und $\nu + d\nu$ besitzt. Dann findet man leicht den Koeffizienten B, wenn man bedenkt, daß bei unserem Ansatze für den anfänglichen Strahlungszustand die totale (rechtszirkulare) Strahlungsenergie

$$2\pi \sum_\lambda n_\lambda^0 \hbar \nu_\lambda = \Omega \, 2\pi\hbar c \int \tilde{n}_0 \sigma^3 d\omega \, d\sigma$$

gleichmäßig über den Raum Ω verteilt war[1]), so daß gilt

$$I(\nu, \omega) = 2\pi\hbar c \sigma^3 \tilde{n}_0 .$$

Vergleich mit (180), (181) *ergibt genau den früher gefundenen Wert für B* [vgl. (21)]:

$$B_{k_0 \to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) = \frac{1}{2\pi\hbar^2 \nu_{k k_0}^2} \left| \left(\vec{\mathfrak{a}}, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}\vec{r}} (\varrho \vec{v})_{k k_0} dV\right) \right|^2 ; \quad \nu_{k k_0} > 0, \quad \sigma = \frac{\nu_{k k_0}}{c} . \tag{182}$$

Diese Gleichung ist hier nur abgeleitet für rechtszirkulares Licht, d. h. $\vec{\mathfrak{a}} = \vec{\mathfrak{c}}/\sigma$, und bei der Zerlegung der Energie des Strahlungsfeldes hatte man sich vorzustellen, daß diese sich explizite auf eine Trennung von links- und rechtszirkular bezog. Man sieht zunächst einfach ein, daß die Gl. (182) auch zu Recht bestehen würde, wenn nach der Absorption des linkszirkularen Lichtes gefragt wird; es braucht nur $\vec{\mathfrak{a}} = \vec{\mathfrak{c}}^*/\sigma$ gesetzt zu werden. Sodann kann man aber *die Gültigkeit von (182) auch für eine beliebige Polarisationsrichtung* nachweisen. Am einfachsten wird die Rechnung, wenn man sich vorstellt, daß man gemäß den Angaben auf S. 441 das Strahlungsfeld mittels transformierter Operatoren $\mathfrak{d}_\lambda$, $\mathfrak{e}_\lambda$, $\mathfrak{d}_\lambda^*$, $\mathfrak{e}_\lambda^*$ beschreibt, die an Stelle der alten $\mathfrak{a}_\lambda \ldots$ treten, und die für jedes $\vec{\sigma}_\lambda$ zwei ins Auge gefaßten untereinander senkrechten Polarisationsrichtungen $\vec{\mathfrak{a}}$ und $\vec{\mathfrak{b}}$ angepaßt sind. Zwar wird der allgemeine Ausdruck für $\vec{\mathfrak{F}}_{\text{op}}$ dadurch

[1]) Der Erwartungswert der entsprechenden Terme in der Energiedichte ist derselbe an jedem Ort.

verwickelter; der Ausdruck für das elektrische Feld und damit auch der Ausdruck für das in der Störung auftretende Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}_{op}^{äuss}$ bleiben aber genau so einfach; in (167) hat man ja nur $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$, $\boldsymbol{\alpha}_\lambda^*$ durch $\boldsymbol{\delta}_\lambda$, $\boldsymbol{\delta}_\lambda^*$, und $\vec{c}_\lambda$, $\vec{c}_\lambda^*$ durch $\sigma_\lambda \vec{a}_\lambda$, $\sigma_\lambda \vec{a}_\lambda^*$ zu ersetzen; ähnlich für die $\boldsymbol{\beta}$. Dann kann man die im vorstehenden gegebene Rechnung genau wiederholen; nur sollen die Zahlen n_λ, $\bar{n}_\lambda$ sich überall auf die beiden neuen Polarisationsrichtungen beziehen.

Der Grund dafür, daß bei den Rechnungen in diesem Paragraphen die Sonderstellung von links- und rechtszirkularen Quanten[1]) gar nicht auftritt, liegt darin, daß die Störung durch das Vektorpotential $\vec{\mathfrak{A}}_{op}^{äuss}$ beschrieben wird, das die $\boldsymbol{\alpha}$ und $\boldsymbol{\beta}$ immer in der Verbindung $\boldsymbol{\alpha}\vec{c} + \boldsymbol{\beta}\vec{c}^*$ enthält. Dieser Sachverhalt bleibt bestehen, wenn wir jetzt den *Einfluß des Elektronenspins* mit in Betracht ziehen. Dieser Einfluß wird durch den zweiten Term in (174) beschrieben; wir haben ihn dort gleich in der Form angeschrieben, bei der das Vektorpotential explizite in ihm auftritt (vgl. S. 408). Als Folge davon können seine kk_0-Matrixelemente unmittelbar mit Hilfe des Matrix-Vektorfeldes des Spinstroms beschrieben werden. Man bestätigt leicht, daß — in Übereinstimmung mit § 82 — der Ausdruck für B richtig bleibt, wenn man das Feld vervollständigt durch den Spinstrom

$$(\varrho\vec{v})_{kk_0} \to (\varrho\vec{v})_{kk_0} + \underset{\text{spin}}{(\varrho\vec{v})_{kk_0}}.$$

In zwei Richtungen könnte vorstehende Rechnung für die Absorption noch erheblich vervollständigt werden. Erstens haben wir über das Strahlungsfeld im Anfangszustand eine sehr spezielle Annahme gemacht. Verallgemeinert man sie dahin, daß im Anfangszustand sehr viele der Koeffizienten γ in (170) von Null verschieden sind (allgemeines Strahlungsfeld), so wird man an und für sich erwarten, daß die EINSTEINsche Beschreibung der Absorptionssprünge ihren Wert im großen und ganzen behält, und daß auch an (182) nichts zu ändern ist. Die Sachlage wird aber sehr kompliziert, weil jetzt das Strahlungsfeld an verschiedenen Raumstellen verschiedene Intensität haben kann, und weil diese Intensität am Orte des Atoms eventuell schnellperiodischen Schwankungen unterworfen sein kann, vielleicht nur unsystematischer, vielleicht aber auch systematischer Art (Atom in intermittierendem Strahlungsfeld). Dies alles würde im Prinzip in den Werten der γ-Koeffizienten seinen Ausdruck finden, mitunter aber in sehr undurchsichtiger Weise. Die Frage z. B., inwiefern systematische und unsystematische Relationen zwischen den verschiedenen Anfangswerten der γ vorhanden sind, müßte genau untersucht werden. Sogar im Grenzfall,

[1]) Diese kam zum Vorschein bei der einfachsten lorentzinvarianten Formulierung (ohne Potentiale) der Feldgleichungen. Sie würde auch jetzt noch eine Rolle spielen, wenn eine genaue Diskussion der Eigenschaften der magnetischen Komponente $\vec{\mathfrak{H}}$ des Strahlungsfeldes verlangt wird, denn $\vec{\mathfrak{H}}$ enthält die $\boldsymbol{\alpha}$ und $\boldsymbol{\beta}$ in der Kombination $\boldsymbol{\alpha}\vec{c} - \boldsymbol{\beta}\vec{c}^*$.

wo die klassische Rechnung gültig ist, wäre dieses Problem schon sehr verwickelt[1]); wir wollen es ganz beiseite lassen. Auch die verwandte Frage, an welchen Stellen im Raume und wie die Verringerung der Strahlungsenergie durch Absorption sich äußert — eine Frage, die man bei unserem speziellen Anfangszustand ziemlich mühelos diskutieren kann —, lassen wir unbeantwortet.

Zweitens erhebt sich die Frage nach dem *Einsteinschen Strahlungsstoß*. Nimmt man an, das absorbierende Teilchensystem sei ein freies Atom, so ist die Rechnung mit diskreten stationären Zuständen nicht mehr streng richtig; den verschiedenen möglichen Werten des Gesamtimpulses des Atoms entspricht eine kontinuierliche Reihe stationärer Zustände. Selbst wenn wir ein System vor uns haben, das in bezug auf den Schwerpunkt diskrete Energiezustände hat, hat man trotzdem in (176) unter k einen kontinuierlich variierenden Parameter zu verstehen, den verschiedenen Werten des Gesamtimpulses des Atoms nach dem Strahlungssprung entsprechend. Da ist nun eine feinere Analyse des in (177) auftretenden Matrixelementes erforderlich. Diese zeigt, daß *Sprünge nur in Verbindung mit solchen Impulsänderungen des Atoms vorkommen, daß der Impuls* $2\pi\hbar\vec{\sigma}$ *des absorbierten Quantums sich — nach der Absorption — zum anfänglichen Impuls des Atoms addiert.* Dieser Effekt wurde von EINSTEIN auf Grund der korpuskularen Vorstellung der Strahlung vorhergesagt. Auch in der Quantenmechanik folgt er sofort aus dem *allgemeinen Satze der Impulserhaltung*, dessen allgemeine Richtigkeit in der Quantentheorie der Strahlung wir leicht an Hand der Formeln in § 90 explizite hätten nachweisen können (Vertauschbarkeit der Energie mit dem Operator des Gesamtimpulses). Die Impulsübertragung auf die Materie bei Absorption (sowie bei der Streuung: vgl. § 93) ist das korrespondenzmäßige Analogon des klassischen *Strahlungsdruckes*.

Nennt man $\vec{R}$ den Radiusvektor des Schwerpunktes des Systems, so unterscheiden sich die Wellenfunktionen zweier stationärer Zustände des Systems, die nur dadurch verschieden sind, daß in dem einen der Gesamtimpuls Null ist, im anderen aber gleich $2\pi\hbar\vec{\Sigma}$, nur um einen Faktor $e^{2\pi i\vec{\Sigma}\cdot\vec{R}}$ (DE BROGLIE-Welle des Schwerpunktes)

$$\Phi_2 = e^{2\pi i\vec{\Sigma}\cdot\vec{R}}\Phi_1.$$

Dabei denken wir uns die Φ in den relativen Koordinaten der vorhandenen Teilchen ausgedrückt.

Die Matrixelemente in (177), (178) rechnet man nun am besten so aus, daß jeweils erst über die relativen Koordinaten (in bezug auf den Schwerpunkt) integriert wird. Die Wirkung der $\vec{v}_i^0$ auf die Faktoren $e^{2\pi i\vec{\Sigma}\cdot\vec{R}}$ wird oft vernachlässigbar klein sein, sie kann aber erforderlichenfalls berücksichtigt werden. Das so erhaltene Integral muß dann schließlich noch mit dem Faktor

$$\frac{1}{\Omega}\int e^{2\pi i(\vec{\Sigma}_{k_1}+\vec{\Sigma}_{k_0},\vec{R})}\, e^{2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\cdot\vec{R}}\, d\vec{R}$$

[1]) Bei der klassischen Rechnung in § 82 spielte die Annahme der Phasenunabhängigkeit der verschiedenen Lichtkomponenten von Anfang an eine wichtige Rolle. Es ist interessant zu bemerken, daß bei unseren speziellen Annahmen über den Anfangszustand die Frage nach der Phasenunabhängigkeit noch gar nicht auftaucht.

multipliziert werden. Dabei deutet $1/\Omega$ darauf hin, daß wir uns vorstellen, das Atom befinde sich, gerade so wie der Strahlungsraum, im Kasten mit dem Volumen Ω. Jedes Φ enthält daher $1/\sqrt{\Omega}$ als Normierungsfaktor für die DE BROGLIE-Welle des Schwerpunktes, und die $\vec{\Sigma}$ können nur dieselben diskreten Werte wie die $\vec{\sigma}$ annehmen (S. 425).

Dabei stellt sich nun heraus: das Integral verschwindet nur dann nicht, wenn die Bedingung

$$\vec{\Sigma}_{k_0} + \vec{\sigma}_\lambda = \vec{\Sigma}_k$$

erfüllt ist, und zwar ist es in diesem Falle gerade gleich Eins. Das bedeutet aber, daß der Totalimpuls beim Absorptionssprung erhalten bleibt.

Bei den praktischen Anwendungen besitzt das absorbierende System eine so große Masse, daß seine Impulsänderung beim Absorptionssprung eine äußerst kleine Geschwindigkeitsänderung verursacht. Aus diesem Grunde darf die Formel (182) noch immer angewandt werden: man rechnet ja so, als ob der Schwerpunkt des Systems eine feste Lage im Raume hat (die Definition der Matrix $(\varrho \vec{v})_{kk_0}$ des Stromdichteoperators ist entsprechend zu modifizieren; vgl. Fußnote S. 404).

Die Formel (182) kann sofort auch auf den *photoelektrischen Effekt* angewandt werden. Auch hier wird der Endzustand des Atoms nach der Absorption einer Reihe von kontinuierlich variierenden Parametern entsprechen. Auf Einzelheiten gehen wir nicht ein.

Im Falle der *Emission* gilt

$$E_k < E_{k_0},$$

und es kommen die Formeln (178) zur Anwendung. Mittels einer Berechnung ganz analog zu (180) bestimmen wir die Wahrscheinlichkeit, daß zur Zeit t das Atom im Zustand k angelangt ist, und daß gleichzeitig ein rechtszirkulares Lichtquant emittiert wird, dessen Wellenvektor eine Richtung ω innerhalb des Raumwinkelelementes $d\omega$ hat. Dann findet man [vgl. (180)]

$$\begin{aligned}\sum_{\substack{\lambda \\ (d\omega)}} |\gamma_k(n_\lambda^0 + 1)|^2 &= \frac{(\widetilde{n_0} + 1)\,\sigma}{\hbar c^2} |(\vec{\mathfrak{a}}^*, \int e^{-2\pi i \vec{\sigma}\vec{r}} (\varrho \vec{v})_{kk_0})|^2 \, t \, d\omega \\ &= \frac{(\widetilde{n_0} + 1)\,\sigma}{\hbar c^2} |(\vec{\mathfrak{a}}, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}\vec{r}} (\varrho \vec{v})_{k_0 k})|^2 \, t \, d\omega .\end{aligned} \tag{184}$$

Der Bestandteil $\widetilde{n}_0$ im Faktor $\widetilde{n}_0 + 1$ ist der Strahlungsdichte proportional und entspricht der EINSTEINschen *negativen Absorption* (oder *induzierten Emission*); der Bestandteil 1 aber entspricht der *spontanen Emission*, deren Auftreten in der Quantentheorie der Strahlung zu erwarten war. Führen wir einen EINSTEINschen B- und A-Koeffizienten ein mittels

$$\sum_{\substack{\lambda \\ (d\omega)}} |\gamma_k(n_\lambda^0 + 1)|^2 = \left(B_{k_0 \to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) \frac{I(\nu_{k_0 k}, \omega)}{c} + A_{k_0 \to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) \right) t \, d\omega , \tag{185}$$

so finden wir durch Vergleich mit (184) für B

$$B_{k_0 \to k}(\vec{\sigma}, \vec{\mathfrak{a}}) = \frac{1}{2\pi \hbar^2 \nu_{kk_0}^2} |(\vec{\mathfrak{a}}, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}\vec{r}} (\varrho \vec{v})_{k_0 k})|^2 ; \quad \sigma = \frac{|\nu_{kk_0}|}{c}, \quad \nu_{kk_0} < 0 \tag{186}$$

in genauer Übereinstimmung mit (22). Für A finden wir

$$A_{k_0\to k}(\vec{\sigma},\vec{\mathfrak{a}}) = \frac{\nu_{k_0k}}{\hbar c^3}\,|\,(\vec{\mathfrak{a}},\ \int e^{2\pi i\vec{\sigma}\vec{r}}(\varrho\vec{v})_{k_0k})\,|^2\,. \tag{187}$$

Genau wie im Falle der echten Absorption gelten diese Formeln auch, wenn $\vec{\mathfrak{a}}$ sich auf einen willkürlichen Polarisationszustand bezieht. Die Wirkung der Elektronenspins kann wiederum durch Hinzunahme des Spinstroms berücksichtigt werden.

Der Koeffizient A (187) ist spezieller als das ursprünglich von EINSTEIN eingeführte und von uns in § 84 diskutierte $A_{k_0\to k}$, denn er bezieht sich auf diejenigen spontanen Strahlungssprünge, bei denen ein Lichtquant vorgeschriebener Polarisation innerhalb eines vorgegebenen Raumwinkelelementes ausgeschickt wird. Er bestätigt genau die in der korrespondenzmäßigen Theorie der spontanen Ausstrahlung gemachte Annahme, daß die Ausstrahlung in bezug auf Intensität und Polarisation mit der klassischen Ausstrahlung der *virtuellen Strahlungsquelle*

$$(\varrho\vec{v})_{k_0} = \sum_k 2\,\mathfrak{Re}\,\{(\varrho\vec{v})_{k_0k}\,e^{2\pi i\nu_{k_0k}t}\};\qquad \nu_{k_0k}>0$$

übereinstimmt (vgl. S. 416). Durch Integration über alle Raumrichtungen und Summation über die beiden Polarisationsarten erhält man sofort die Formeln (56) für das totale $A_{k_0\to k}$ der spontanen Sprünge. Allerdings gibt es, dem Quantencharakter der Strahlung entsprechend, eine Anzahl feinerer Unterschiede, die man zum Beispiel in dem einfachen Falle, wo anfänglich gar keine äußere Strahlung vorhanden ist, mühelos an Hand der genauen Ausdrücke für die Koeffizienten γ untersuchen könnte. Dabei ergibt sich z. B. auch die Aufgabe, nachzuweisen, daß die spontane Strahlung sich wirklich, von dem Atom ausgehend, mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzt; eine Analyse der zugeordneten klassischen Strahlungsfelder (vgl. S. 439) würde das sofort zum Ausdruck bringen[1]).

Auch wäre, im Falle eines freien Atoms, der Erhaltung des Impulses Rechnung zu tragen. Genau wie bei der Analyse der Absorptionsstöße findet man, daß bei jedem Einzelprozeß nur derjenige G-Koeffizient in (176), für den exakte Impulserhaltung gesichert ist, von Null verschieden ist. Übt also bei Emission das emittierte Lichtquant laut experimenteller Erfahrung (z. B. Photoeffekt) in einer Richtung $\vec{\sigma}$, vom Atom aus gesehen, eine energetische Wirkung aus und ist daher für diese Richtung die Wahrscheinlichkeit ein Lichtquant anzutreffen realisiert, so soll automatisch das Atom in der entgegengesetzten Richtung einen *Impuls-Rückstoß* erfahren haben[2]). Durch eine Messung des Atomimpulses vor und nach der Emission wäre das im Prinzip zu kontrollieren. Zwar können die

[1]) Vgl. auch W. HEISENBERG, Z. Physik **9**, 338. 1931.

[2]) Dieser Effekt, der sich aus der korpuskularen Auffassung der Strahlung sofort ergibt (*Nadelstrahlung*), wurde von EINSTEIN 1917 diskutiert; er zeigte, daß er sich notwendig zu den Absorptionsstößen gesellt, wenn die MAXWELL-Verteilung im thermischen Gleichgewicht einer großen Anzahl von Atomen erhalten bleiben soll.

Versuche über die Richtung des Lichtquants und über den Impuls des Atoms unabhängig voneinander ausgeführt werden; ihre Resultate müssen aber immer mit der Impulserhaltung in Übereinstimmung sein[1]), wenn nicht etwa weitere Eingriffe ihre Kontrolle verhindern sollten.

Auch die durch induzierte Emission hervorgerufenen Prozesse [vgl. (186)] sind mit einer Impulsabgabe an das Atom verbunden. Bei diesen wird gerichtete Strahlung der Frequenz $\nu_{k_0 k}$, die auf das Atom fällt, verstärkt (negative Absorption), und zwar so, daß das Atom, wenn es den Sprung ausgeführt hat, eine der Strahlungsrichtung entgegengesetzte Impulszunahme erlitten hat. Die genauen Verhältnisse im Strahlungsfelde bei induzierter und spontaner Emission werden, ebenso wie bei der Absorption, recht kompliziert, wenn man als Anfangszustand einen willkürlichen Zustand des Strahlungsraumes voraussetzt.

Es möge noch kurz die Frage der *natürlichen*[2]) *Gestalt der Spektrallinien* diskutiert werden. In einem strahlungsfreien Raume befinde sich zur Zeit $t = 0$ ein Atom im angeregten Zustande k_0. Im Laufe der Zeit wird die Wahrscheinlichkeit, daß ein Lichtquant mit der ungefähren Frequenz $\nu_\lambda \approx \nu_{k_0 k}$ im Raume angetroffen wird, immer größer: dabei bezieht sich k auf einen niedrigeren Energiezustand, in den das Atom durch Strahlung übergehen kann. Gefragt wird, nach welchem Gesetz die Wahrscheinlichkeit für die verschiedenen ν_λ über die möglichen Werte in der Nähe von $\nu_{k_0 k}$ verteilt ist, wenn man so lange wartet, bis die Wahrscheinlichkeit, das Atom im ursprünglichen Zustand k_0 zu finden, praktisch auf Null herabgesunken ist. Wir schreiben

$$x = 2\pi(\nu_\lambda - \nu_{k_0 k})$$

und definieren $W(x)dx$ als die relative Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Lichtquant, für das ν_λ zwischen $\nu_{k_0 k} + \frac{x}{2\pi}$ und $\nu_{k_0 k} + \frac{x + dx}{2\pi}$ liegt, nach dieser langen Zeit im Raume vorhanden ist. $W(x)$ beschreibt die „Gestalt" einer Spektrallinie.

Die Lösung dieses Problems fordert die Lösung der Differentialgleichung (171) mit der Anfangsbedingung

$$\gamma_{k_0}(\ldots 0 \ldots, \ldots 0 \ldots) = 1, \text{ alle anderen } \gamma \text{ gleich } 0.$$

Durch (176) wird die Lösung nur für ein kleines Zeitintervall dargestellt, so klein, daß $|\gamma_{k_0}|$ nur sehr wenig unter 1 gesunken ist. Jetzt soll aber die Lösung auf eine viel längere Zeit erweitert werden.

---

[1]) Vgl. W. HEISENBERG, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie (Leipzig 1930). Ihrem Wesen nach ist die Sachlage nicht verschieden von der Situation, die entsteht, wenn zwei freie Teilchen mit anfänglich wohldefinierten Impulsen einen Zusammenstoß erfahren haben, und die als Grundbeispiel für die quantentheoretische Beschreibung zusammengesetzter Systeme aufgefaßt werden kann (§ 26).

[2]) Das Wort „natürlich" deutet auf den Umstand hin, daß bei der experimentellen Erzeugung von Spektrallinien gewöhnlich noch viele andere Ursachen wirksam sind, die auf die Gestalt einen Einfluß haben (Dopplereffekt, Stoßverbreiterung, Verbreiterung durch störende Felder, Einfluß der Selbstabsorption usw.).

Für den einfachen Spezialfall, wo k der einzige unterhalb k_0 liegende stationäre Zustand ist, nach dem Strahlungssprünge möglich sind, und wo von k aus kein weiterer Sprung mehr möglich ist, ist die Lösung des Problems schon in unseren Betrachtungen über zeitproportionale Übergangswahrscheinlichkeiten in § 55 enthalten. Die Wahrscheinlichkeit, das Atom im Zustande k_0 zu finden, sinkt nach (5. 96) exponentiell mit der Zeit: $|\gamma_0|^2 = e^{-A_{k_0 k} t}$, und die W-Funktion wird nach (5. 97) durch den Ausdruck

$$W = \text{const} \cdot \frac{1}{x^2 + \frac{1}{4} A_{k_0 k}{}^2} \tag{188}$$

dargestellt. In diesen Formeln ist $A_{k_0 k}$ der EINSTEIN-Koeffizient der totalen Wahrscheinlichkeit eines spontanen Strahlungssprunges. Ist k_0 der erste angeregte Zustand eines linearen harmonischen Oszillators (Masse m, Frequenz ω, Ladung e) und k der Grundzustand, und ist die räumliche Ausdehnung der Zustände k_0 und k klein verglichen mit der Wellenlänge c/ω, so findet man nach (59) und (99) (man setze $e\, q_{1,0} = P_{k_0 k}$):

$$A_{k_0 \to k} = \frac{32 \pi^3 \omega^3}{3 \hbar c^3} |P_{k_0 k}|^2 = \frac{32 \pi^3 \omega^3}{3 \hbar c^3} e^2 \frac{\hbar}{4 \pi \omega m} = \frac{8 \pi^2 e^2 \omega^2}{3 m c^3},$$

also unabhängig von $\hbar$. In (188) eingesetzt gibt das genau die natürliche Linienform, die die klassische Elektronentheorie für einen nur durch Strahlung gedämpften harmonischen Oszillator errechnet.

WEISSKOPF und WIGNER[1]) haben den allgemeineren Fall untersucht, wo vom Zustande k_0 aus mehrere Strahlungssprünge nach Zuständen k', und ebenso vom Zustande k aus mehrere Strahlungssprünge nach Zuständen k'' möglich sind. Sie finden statt (188)

$$W = \text{const} \cdot \frac{1}{x^2 + \frac{1}{4} A^2}, \quad A = \sum_{k'} A_{k_0 k'} + \sum_{k''} A_{k k''}. \tag{189}$$

In der ersten Summe $\sum_{k'}$ kommt auch der Term $A_{k_0 k}$ vor; im Spezialfall (188) ist er der einzige. Auf die genauen Rechnungen gehen wir nicht ein; wir erwähnen nur, daß man aus (171) sofort sieht, weshalb auch die Übergangswahrscheinlichkeit von k aus nach noch tieferen Zuständen k'' für die gesuchte Linienform Bedeutung haben kann: Eine Situation, in der ein Lichtquant der ungefähren Frequenz $\nu_{k_0 k}$ vorhanden ist, braucht nicht nur eine solche zu sein, in der das Atom in k ist; nach langer Zeit sind es sogar nur Zustände, in denen das Atom sich nach noch tieferen Zuständen k'' begeben hat und in denen noch ein oder mehrere Lichtquanten ganz anderer Frequenzen vorhanden sind. Die Summen $\sum |\gamma|^2$, auf die es bei der Berechnung von $W(x)$ ankommt, sind also nicht nur bestimmt durch die Art und Weise, in der $|\gamma_{k_0}|^2$ exponentiell nach Null geht ($|\gamma_{k_0}|^2 = e^{-\sum_{k'} A_{k_0 k'} t}$; der Exponent liefert den ersten Beitrag in dem Ausdruck (189) für A. Vgl. die Rechnung in § 55), sondern auch durch das zeitliche Ver-

[1]) V. WEISSKOPF u. E. WIGNER, Z. Physik **63**, 54. 1930.

halten der verschiedenen $|\gamma_k(1)|^2$, d. h. durch die Lebensdauer des Zustandes k (jedes $|\gamma_k(1)|^2$ würde wie $e^{-\sum_{k''} A_{kk''} t}$ abklingen, wenn keine Zustrahlung vom k_0-Zustande her stattfände).

Formel (189) gilt nur, solange x von der Größenordnung A ist. Die DIRAC-Theorie ist, wegen ihres approximativen Charakters (vgl. S. 453) nicht imstande, die sehr schwache Intensität einer Spektrallinie in größerer Entfernung vom Zentrum richtig zu berechnen.

§ 92. Streuung.

Im Gegensatz zu den Rechnungen in § 91 ist die Berechnung der Streuung von Strahlung durch ein Atom eine Störungsrechnung zweiter Ordnung. Durch die Wechselwirkung zwischen einfallender Strahlung und Teilchen erleidet die Situation des Gesamtsystems eine Störung: Klassisch würde man sagen, der ungestörten Teilchenbewegung im Atom wird eine erzwungene Schwingung superponiert. Auf Grund dieser Störung wird das Atom die Quelle einer Sekundärstrahlung, die gewisse Eigenschaften der ursprünglichen Strahlung „ans Licht bringt". Diese Sekundärstrahlung ist aber aufs neue eine Folge der Wechselwirkung Teilchen — Strahlungsfeld, so daß wir insgesamt einen Effekt zweiter Ordnung vor uns haben. Es ist nicht zu befürchten, daß der approximative Charakter der Theorie uns hier große Schwierigkeiten bereiten wird. Nur das schnellperiodische Zittern des Strahlungsfeldes wird durch sie falsch beschrieben (vgl. S. 457); beim ersten Schritt in der Berechnung des Streuprozesses kommt es aber klassisch nur auf die Beeinflussung des Atoms seitens der Strahlung an, und diese wird ja richtig beschrieben. Die Eigentümlichkeit der Strahlungstheorie bringt es aber mit sich, daß gewisse spontane Übergangsprozesse zweiter Ordnung zum Vorschein kommen, deren korrespondenzmäßige Bedeutung nicht ohne weiteres klar ist.

Die erforderlichen Rechnungen lassen sich vollständig mit Hilfe der Gl. (171) durchführen. Die Ausdrücke (177), (178) für die G-Koeffizienten werden aber nicht mehr genügen: es sollen jetzt auch noch die Matrixelemente des bisher vernachlässigten Gliedes zweiter Ordnung in (174) herangezogen werden.

Wir wollen nur folgenden Spezialfall behandeln. Ein Atom in einem stationären Zustande befinde sich in einem Felde streng monochromatischer, streng paralleler Strahlung. Diese soll durch den Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$ und den Polarisationszustand $\vec{\mathfrak{a}}_\lambda$ gekennzeichnet sein. Zwar bezogen sich die angeführten Formeln ursprünglich auf links- und rechtszirkulares Licht; nach der Bemerkung auf S. 467 dürfen sie aber ohne weiteres angewandt werden, wenn die Nullvektoren $\vec{\mathfrak{c}}_\lambda$ und $\vec{\mathfrak{c}}_\lambda^*$ in (177) bzw. (178) durch $\sigma_\lambda \vec{\mathfrak{a}}_\lambda$ und $\sigma_\lambda \vec{\mathfrak{b}}_\lambda$, bzw. $\sigma_\lambda \vec{\mathfrak{b}}_\lambda^*$ und $\sigma_\lambda \vec{\mathfrak{a}}_\lambda^*$ ersetzt werden, wobei $\mathfrak{a}_\lambda$ ein beliebiger Polarisationsvektor senkrecht zu $\vec{\sigma}_\lambda$ ist ($|\vec{\mathfrak{a}}_\lambda|^2 = |\vec{\mathfrak{b}}_\lambda|^2 = 1$, $(\vec{\sigma}_\lambda \vec{\mathfrak{a}}_\lambda) = (\vec{\sigma}_\lambda \vec{\mathfrak{b}}_\lambda) = (\vec{\mathfrak{a}}_\lambda^* \vec{\mathfrak{b}}_\lambda) = 0$). Wir wollen daher im folgenden von $\mathfrak{a}$-Quanten und $\mathfrak{b}$-Quanten reden.

Wenn der Anfangszustand des Atoms durch k_0, die Anzahl der vorhandenen Quanten durch n_λ^0 bezeichnet wird (diese Anzahl soll von der Größenordnung Ω sein, wenn die Strahlungsdichte am Orte des Atoms einen merklichen Wert besitzen soll), so würde ohne Störung die Situation gekennzeichnet sein durch

$$\gamma_{k_0}(0 \ldots n_\lambda^0 \ldots 0{,}0) = 1, \text{ alle anderen } \gamma \text{ gleich Null.}$$

Wir betrachten zuerst den Einfluß der Glieder erster Ordnung in der Störungsenergie.

Wegen der Eigenschaften der G-Koeffizienten in (177), (178) werden dann in erster Näherung nur vier Arten von Koeffizienten $\gamma_k(n_\lambda, \bar{n}_\lambda)$ aufgeschaukelt werden: solche, bei denen n_λ um Eins erniedrigt oder erhöht wird, solche, bei denen ein neues $\mathfrak{a}$-Quant des Wellenvektors $\vec{\sigma}_{\lambda'}(\neq \vec{\sigma}_\lambda)$ hinzugekommen ist, und solche, bei denen ein beliebiges $\mathfrak{b}$-Quant des Wellenvektors $\vec{\sigma}_{\lambda''}$ hinzugekommen ist. Von den sich aus (171) ergebenden Differentialgleichungen für diese γ-Koeffizienten bestimmen wir die zeitlich periodischen Lösungen. In leicht verständlicher Schreibweise finden wir

$$\begin{aligned}
i\hbar\dot{\gamma}_k(n_\lambda^0 - 1) &= i\sqrt{\frac{\hbar}{c\,\sigma_\lambda\,\Omega}}\sqrt{n_\lambda^0}\,M_{kk_0}^\lambda\, e^{2\pi i(-\nu_\lambda + \nu_{kk_0})t} \\
\gamma_k(n_\lambda^0 - 1) &= -\frac{i}{2\pi}\sqrt{\frac{n_\lambda^0}{\hbar\, c\,\sigma_\lambda\,\Omega}}\,M_{kk_0}^\lambda\,\frac{e^{\pi i(-\nu_\lambda + \nu_{kk_0})t}}{-\nu_\lambda + \nu_{kk_0}} \\
i\hbar\dot{\gamma}_k(n_\lambda^0 + 1) &= -i\sqrt{\frac{\hbar}{c\,\sigma_\lambda\,\Omega}}\sqrt{n_\lambda^0 + 1}\,N_{kk_0}^\lambda e^{2\pi i(\nu_\lambda + \nu_{kk_0})t} \\
\gamma_k(n_\lambda^0 + 1) &= \frac{i}{2\pi}\sqrt{\frac{n_\lambda^0 + 1}{\hbar\, c\,\sigma_\lambda\,\Omega}}\,N_{kk_0}^\lambda\,\frac{e^{2\pi i(\nu_\lambda + \nu_{kk_0})t}}{\nu_\lambda + \nu_{kk_0}} \qquad (190) \\
i\hbar\dot{\gamma}_k(n_\lambda^0, 1_{\lambda'}) &= -i\sqrt{\frac{\hbar}{c\sigma_{\lambda'}\,\Omega}}\,N_{kk_0}^{\lambda'}\,e^{2\pi i(\nu_{\lambda'} + \nu_{kk_0})t} \\
\gamma_k(n_\lambda^0, 1_{\lambda'}) &= \frac{i}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{\hbar\, c\sigma_{\lambda'}\,\Omega}}\,N_{kk_0}^{\lambda'}\,\frac{e^{2\pi i(\nu_{\lambda'} + \nu_{kk_0})t}}{\nu_{\lambda'} + \nu_{kk_0}} \\
i\hbar\dot{\gamma}_k(n_\lambda^0, \bar{1}_{\lambda''}) &= -i\sqrt{\frac{\hbar}{c\sigma_{\lambda''}\,\Omega}}\,O_{kk_0}^{\lambda''}\,e^{2\pi i(\nu_{\lambda''} + \nu_{kk_0})t} \\
\gamma_k(n_\lambda^0, \bar{1}_{\lambda''}) &= \frac{i}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{\hbar c\sigma_{\lambda''}\,\Omega}}\,O_{kk_0}^{\lambda''}\,\frac{e^{2\pi i(\nu_{\lambda''} + \nu_{kk_0})t}}{\nu_{\lambda''} + \nu_{kk_0}}\,.
\end{aligned}$$

Die M, N, O sind Abkürzungen für die Matrixelemente

$$\begin{aligned}
M_{kk_0}^\lambda &= \Big(\sum_i e_i\vec{v}_i^{\,0}, \vec{\mathfrak{a}}_\lambda e^{2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}_i}\Big)_{kk_0} \\
N_{kk_0}^\lambda &= \Big(\sum_i e_i\vec{v}_i^{\,0}, \vec{\mathfrak{a}}_\lambda^* e^{-2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}_i}\Big)_{kk_0} \qquad (191) \\
O_{kk_0}^\lambda &= \Big(\sum_i e_i\vec{v}_i^{\,0}, \vec{\mathfrak{b}}_\lambda^* e^{-2\pi i\vec{\sigma}_\lambda\vec{r}_i}\Big)_{kk_0}\,.
\end{aligned}$$

In den Formeln (190) bezieht sich k auf einen beliebigen stationären Zustand, der eventuell mit k_0 identisch sein kann. Der Ausdruck

$$\nu_{kk_0} = \frac{1}{2\pi\hbar}(E_k - E_{k_0})$$

kann sowohl positiv wie negativ wie Null sein.

Wir gehen mit den Formeln (190) nun wiederum in die Differentialgleichungen (171) ein und sehen nach, ob es in zweiter Näherung γ-Koeffizienten mit derartiger Zeitabhängigkeit gibt, daß säkulare Effekte auftreten, ähnlich wie sie bei der Absorption und Emission in erster Näherung schon zum Vorschein kamen. Diese säkularen Effekte zweiter Näherung werden bedeuten, daß gewisse Endzustände k_1 des Gesamtsystems, die sowohl in bezug auf Lichtquanten wie auf den Atomzustand vom Ausgangszustand verschieden sind, eine mit der Zeit proportional anwachsende Wahrscheinlichkeit des Realisiertseins besitzen. Sie sind eine notwendige Folge des Auftretens von kleinen Resonanznennern; man sieht leicht, daß diese nur dann auftreten, wenn die gesuchten Endzustände praktisch dieselbe Energie wie der Anfangszustand besitzen. Nach der allgemeinen Gültigkeit des Energieprinzips wäre auch nichts anderes zu erwarten. Am einfachsten verfahren wir daher so, daß wir die möglichen Endzustände gleicher Energie aufsuchen und dann nachsehen, welche γ-Koeffizienten in erster Näherung [Gl. (190)] zum „Aufschaukeln" eines solchen Endzustandes beitragen. Die Rechnung wird natürlich erst vollständig, wenn wir jeweils den Einfluß der Terme zweiter Näherung in (174) mit in Betracht ziehen.

Es besteht nun nach (190) die Möglichkeit, daß schon in erster Näherung kleine Resonanznenner, d. h. Säkulareffekte, auftreten. Diese Möglichkeit wollen wir möglichst ausschalten, indem wir annehmen, die Frequenz ν_λ der einfallenden Strahlung liege nicht sehr nahe an einer Absorptions- oder Emissionsfrequenz $|\nu_{kk_0}|$ des Ausgangszustandes k_0 des Atoms. Sind spontane Strahlungsübergänge nach niedrigeren Zuständen möglich ($\nu_{kk_0} < 0$), so ist das Auftreten von Resonanznennern in der dritten und vierten der Gl. (190) nun einmal nicht zu verhindern. Wir dürfen formal so rechnen, als ob die in Rede stehenden Nenner das Endresultat nicht beeinflussen. Tatsächlich würden sie bei einer feineren Analyse der Endformeln eine wichtige Rolle spielen.

Da bei der wiederholten Anwendung der Gl. (171), die jetzt unser Ziel ist, die Matrixelemente G aus (177), (178) wiederum auftreten, wird der Endzustand k_1 sich um das Hinzukommen oder Verschwinden eines einzigen Lichtquants von den intermediären Zuständen (190) unterscheiden. Es ergibt sich schließlich folgende Reihe von Möglichkeiten; wir haben in leicht verständlicher Bezeichnung diejenigen γ-Koeffizienten angeschrieben, um deren „Aufschaukeln" es sich jeweils handelt. Man bedenke, daß man für jeden Wellenvektor $\vec{\sigma}$ außer für den der einfallenden Strahlung den Polarisationsvektor $\vec{a}$ noch beliebig vorschreiben kann. Es empfiehlt sich oft, diese Vorschrift so einzurichten, daß $\vec{a}$ kontinuierlich von $\vec{\sigma}$ abhängt.

I. *Endzustand k_1 identisch mit Anfangszustand k_0: Rayleigh-Streuung.*

Eines der ursprünglichen $(\vec{\sigma}_\lambda, \vec{a}_\lambda)$-Lichtquanten ist verschwunden; ein neues Lichtquant mit derselben Frequenz und mit einer (fast immer) verschiedenen Richtung ist erschienen. Es gibt zwei Möglichkeiten:

a) das neue Quant ist ein a-Quant

$$\nu_{\lambda'} \approx \nu_\lambda; \quad \vec{\sigma}_{\lambda'} \neq \vec{\sigma}_\lambda \qquad \gamma_{k_1}(n_\lambda - 1, 1_{\lambda'}).$$

b) das neue Quant ist ein b-Quant

$$\nu_{\lambda''} \approx \nu_\lambda; \quad \vec{\sigma}_{\lambda''} \neq \vec{\sigma}_\lambda \text{ oder } \vec{\sigma}_{\lambda''} = \vec{\sigma}_\lambda \qquad \gamma_{k_1}(n_\lambda - 1, \bar{1}_{\lambda''}).$$

II. *k_1 nicht identisch mit k_0; $E_{k_1} > E_{k_0}$*[1]*, $\nu_{k_1 k_0} > 0$.*

Eines der ursprünglichen Lichtquanten ist verschwunden; ein neues Lichtquant mit *kleinerer* Frequenz und mit beliebiger Richtung ist erschienen; *Smekal-Raman-Effekt.* Es gibt wiederum zwei Möglichkeiten:

a) $\nu_{\lambda'} \approx \nu_\lambda - \nu_{k_1 k_0}$; a-Quant $\qquad \gamma_{k_1}(n_\lambda - 1, 1_{\lambda'})$

b) $\nu_{\lambda''} \approx \nu_\lambda - \nu_{k_1 k_0}$; b-Quant $\qquad \gamma_k(n_\lambda - 1, \bar{1}_{\lambda''})$

III. *k_1 nicht identisch mit k_0; $E_{k_1} < E_{k_0}$, $\nu_{k_1 k_0} < 0$.*

Es ist zu unterscheiden zwischen:

IIIA. Eines der ursprünglichen Lichtquanten ist verschwunden. Ein neues Lichtquant mit *größerer* Frequenz und mit beliebiger Richtung ist erschienen (antistokesscher SMEKAL-RAMAN-Effekt).

Zwei Möglichkeiten:

a) $\nu_{\lambda'} \approx \nu_{k_1 k_0} + \nu_\lambda$; a-Quant $\qquad \gamma_{k_1}(n_\lambda - 1, 1_{\lambda''})$

b) $\nu_{\lambda''} \approx \nu_{k_1 k_0} + \nu_\lambda$; b-Quant $\qquad \gamma_{k_1}(n_\lambda - 1, \bar{1}_{\lambda''})$.

IIIB. Die Anzahl der ursprünglichen Lichtquanten ist um eins vermehrt. Es erscheint außerdem ein neues Lichtquant. Dieser Effekt kann nur auftreten, wenn $\nu_{k_1 k_0} > \nu_\lambda$.

Zwei Möglichkeiten:

a) $\nu_{\lambda'} \approx \nu_\lambda - \nu_{k_1 k_0}$; a-Quant $\qquad \gamma_{k_1}(n_\lambda + 1, 1_{\lambda'})$

b) $\nu_{\lambda''} \approx \nu_\lambda - \nu_{k_1 k_0}$; b-Quant $\qquad \gamma_{k_1}(n_\lambda + 1, \bar{1}_{\lambda''})$.

Der Effekt I kann als elastische Streuung eines Lichtquants am Atom gedeutet werden. Die Möglichkeit der Effekte II und IIIA wurde zuerst von SMEKAL[2]) ins Auge gefaßt. Die korrespondenzmäßige Notwendigkeit ihres Auftretens wurde von KRAMERS und HEISENBERG[3]) nachgewiesen; dabei ergab sich

[1]) Der Kürze halber lassen wir den Fall $E_{k_1} = E_{k_0}$, der bei Entartung des Energieniveaus E_{k_0} auftreten kann, außer Betracht.

[2]) A. SMEKAL, Naturwiss. **11**, 873. 1923.

[3]) H. A. KRAMERS u. W. HEISENBERG, Z. Physik **31**, 681. 1925.

automatisch auch die Notwendigkeit der Prozesse III B. Die Effekte II und III A wurden 1928 von RAMAN (Streuung der Flüssigkeiten) und von MANDELSTAMM und LANDSBERG (Streuung an Kristallen) zum erstenmal experimentell nachgewiesen.

Läßt man die Annahme, es gäbe ursprünglich im Raume nur eine Art von Lichtquanten, fallen, so sind auch noch säkulare Prozesse zweiter Ordnung möglich, bei denen zwei Lichtquanten absorbiert werden und das Atom in einen höheren Energiezustand versetzen[1]).

Wir wollen die Prozesse I a, II a, III A a betrachten, bei denen es auf das Aufschaukeln der Koeffizienten $\gamma_{k_1}(n_\lambda - 1, 1_{\lambda'})$ ankommt. Verstehen wir unter Δ den Ausdruck

$$\Delta = 2\pi(\nu_{\lambda'} + \nu_{k_1 k_0} - \nu_\lambda), \tag{192}$$

so liefert Einsetzen von (190) in (171)

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\gamma}_{k_1}(n_\lambda - 1, 1_{\lambda'}) = \{\sum_k [G(k_1,\ n_\lambda^0 - 1, 1_{\lambda'};\ k, n_\lambda^0 - 1)\,\widehat{\gamma}_k(n_\lambda^0 - 1) \\ + G(k_1, n_\lambda^0 - 1, 1_{\lambda'};\ k, n_\lambda^0, 1_{\lambda'})\,\widehat{\gamma}_k(n_\lambda^0, 1_{\lambda'})] + F^{\lambda\lambda'}_{k_1 k_0}\}\, e^{i\Delta t}. \end{aligned} \tag{193}$$

Die ersten zwei Terme innerhalb der geschweiften Klammern kann man so erklären: Um den gefragten Prozeß hervorzurufen, wird entweder erst ein λ-Quant absorbiert und dann das λ'-Quant emittiert, oder es wird erst das λ'-Quant emittiert und nachher ein λ-Quant absorbiert. Es handelt sich hier aber um eine Ausdrucksweise und keineswegs um eine physikalische Deutung. Unter den $\widehat{\gamma}$ in (193) verstehen wir vorübergehend die entsprechenden Ausdrücke in (190) bis auf den zeitabhängigen Exponentialfaktor. Die Summation ist über alle stationären Zustände k des Atoms zu erstrecken. Der Zusatzterm $F^{\lambda\lambda'}_{k_1 k_0}$ bezieht sich auf die Berücksichtigung der Terme zweiter Ordnung in der Störungsenergie (174):

$$\sum_i \frac{e_i^2}{2 m_i c^2}\, \mathfrak{A}_i'^{\,2\,\text{äuss}}.$$

Vergleich mit (167) lehrt, daß $\mathfrak{A}_i'^{\,2\,\text{äuss}}$ eine Summe von Produkten von je zwei der Operatoren $\boldsymbol{\alpha}_\lambda$, $\boldsymbol{\alpha}_\lambda^*$, $\boldsymbol{\beta}_\lambda$, $\boldsymbol{\beta}_\lambda^*$ ist, die daher gerade zu den von uns betrachteten Streuprozessen beitragen. In (193) rührt $F^{\lambda\lambda'}_{k_1 k_0}$ speziell vom Produkte $\boldsymbol{\alpha}_\lambda \boldsymbol{\alpha}_{\lambda'}^*$ her.

Setzen wir zur Abkürzung

$$\begin{aligned} R^{\lambda\lambda'}_{k_1 k_0} &= \Big(\sum_i \frac{e_i^2}{m_i}\ e^{2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda - \vec{\sigma}_{\lambda'}, \vec{r}_i)}\Big)_{k_1 k_0} \\ S^{\lambda\lambda'}_{k_1 k_0} &= \Big(\sum_i \frac{e_i^2}{m_i}\ e^{-2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda + \vec{\sigma}_{\lambda'}, \vec{r}_i)}\Big)_{k_1 k_0}, \end{aligned} \tag{194}$$

wobei es sich um die Matrixelemente $k_1 k_0$ der in Klammern geschriebenen Größen

[1]) M. MAYER-GÖPPERT, Ann. Physik (V) **9**, 273. 1931.

handelt, so nimmt (193) schließlich unter Berücksichtigung von (177), (178) folgende Form an:

$$i\hbar\dot{\gamma}_{k_1}(n_\lambda - 1, 1_{\lambda'}) = \tag{195}$$
$$= \frac{\sqrt{n_\lambda{}^0}}{\Omega}\frac{\hbar}{\sqrt{\nu_{\lambda'}\nu_\lambda}}\left[-\sum_k\left(\frac{N^{\lambda'}_{k_1k}M^{\lambda}_{kk_0}}{2\pi\hbar(-\nu_\lambda+\nu_{kk_0})}+\frac{M^{\lambda}_{k_1k}N^{\lambda'}_{kk_0}}{2\pi\hbar(\nu_{\lambda'}+\nu_{kk_0})}\right)+R^{\lambda\lambda'}_{k_1k_0}(\vec{\mathfrak{a}}_\lambda\vec{\mathfrak{a}}^*_{\lambda'})\right]e^{i\Delta t}.$$

Für die Prozesse Ib, IIb, IIIAb, bei denen ein $\mathfrak{b}$-Quant gestreut wird, findet man eine ähnliche Formel. Wegen der Freiheit in der Wahl der $\vec{\mathfrak{a}}_\lambda$ hat sie kein besonderes Interesse.

Für die Prozesse IIIBa, die einer doppelten Emission entsprechen, findet man analog zu (195):

$$i\hbar\dot{\gamma}_{k_1}(n_\lambda + 1, 1_{\lambda'}) = \tag{196}$$
$$= \frac{\sqrt{n_\lambda{}^0+1}}{\Omega}\frac{\hbar}{\sqrt{\nu_{\lambda'}\nu_\lambda}}\left[\sum_k\left(\frac{N^{\lambda'}_{k_1k}N^{\lambda}_{kk_0}}{2\pi\hbar(\nu_\lambda+\nu_{kk_0})}+\frac{N^{\lambda}_{k_1k}N^{\lambda'}_{kk_0}}{2\pi\hbar(\nu_{\lambda'}+\nu_{kk_0})}\right)-S^{\lambda\lambda'}_{k_1k_0}(\vec{\mathfrak{a}}^*_\lambda\vec{\mathfrak{a}}^*_{\lambda'})\right]e^{i\Delta t}.$$

Die Absolutquadrate der Größen $\gamma_{k_1}(n_\lambda + 1, 1_{\lambda'})$ sind zu summieren über ein kleines Gebiet von Wellenvektoren $\vec{\sigma}_{\lambda'}$, die ein Raumwinkelelement $d\omega$ ausfüllen und den ungefähren Betrag $\frac{1}{c}|\mp\nu_{k_1k_0}+\nu_\lambda|$ haben. Damit erhält man die Intensität der Streuung des betrachteten Typus in diese Richtung, oder — genauer gesagt — die Wahrscheinlichkeit, daß in der Zeit t innerhalb $d\omega$ ein Lichtquant der Frequenz $\nu_{\lambda'}$ ausgeschickt wird. Vergleich mit (180) zeigt sofort, daß aus

$$\dot{\gamma}\, i = Te^{i\Delta t} \tag{197}$$

folgt:

$$\sum_{(d\omega)}|\gamma|^2 = \sum_{(d\omega)}|T|^2\cdot\left|\frac{1-e^{i\Delta t}}{\Delta}\right|^2 = |T|^2\,\Omega\,\sigma^2_{\lambda'}\,d\omega\int\left|\frac{1-e^{i\Delta t}}{\Delta}\right|^2 d\sigma_{\lambda'} \tag{198}$$
$$= \frac{1}{c}\Omega\,\sigma^2_{\lambda'}\,|T|^2 t\,d\omega.$$

Im Falle (195) ist die Streuintensität genau proportional zu n^0_λ, d. h. zur Intensität der einfallenden Strahlung, die ja gegeben ist durch

$$\frac{I}{2\pi\hbar\nu_\lambda} = \frac{cn_\lambda{}^0}{\Omega}. \tag{199}$$

Wir bekommen also den *wirksamen Querschnitt* $Q_{\lambda'}d\omega$ für die Streuung der Frequenz $\nu_{\lambda'}\approx\nu_\lambda-\nu_{kk_0}$ (Prozesse I, II, IIIA), indem wir den Ausdruck (198) durch (199) und durch t dividieren:

$$Q_{\lambda'}d\omega = \frac{\Omega^2\nu^2_{\lambda'}}{n_\lambda{}^0c^4}|T|^2d\omega.$$

Vergleich von (197) mit (195) lehrt uns den Wert kennen, so daß schließlich folgt:

$$Q_{\lambda'}d\omega = \frac{\nu_{\lambda'}}{\nu_\lambda c^4}\left|-\sum_k\left(\frac{N^{\lambda'}_{k_1k}M^{\lambda}_{kk_0}}{2\pi\hbar(-\nu_\lambda+\nu_{kk_0})}+\frac{M^{\lambda}_{k_1k}N^{\lambda'}_{kk_0}}{2\pi\hbar(\nu_{\lambda'}+\nu_{kk_0})}\right)+R^{\lambda\lambda'}_{k_1k_0}(\vec{\mathfrak{a}}_\lambda\vec{\mathfrak{a}}^*_{\lambda'})\right|^2 d\omega$$
$$E_{k_1}\gtrless E_{k_0}\qquad \nu_{\lambda'}=\nu_\lambda-\nu_{k_1k_0}. \tag{200}$$

Für den Nenner $\nu_{\lambda'}+\nu_{kk_0}$ darf offenbar auch $\nu_\lambda+\nu_{kk_1}$ geschrieben werden.

Im Falle (196) würde die Streuung offenbar proportional zu $n^0_\lambda+1$ sein; die 1 bedeutet aber spontane Emission. Ohne daß Strahlung im Raume vorhanden wäre, könnte das Atom vom Zustande k_0 auf den Zustand k_1 herunterfallen, unter gleichzeitiger Emission zweier Lichtquanten der Frequenz ν_λ und $\nu_{\lambda'}$, deren Summe gleich $\nu_{k_0k_1}$ ist. Korrespondenzmäßig hat man keinen Anlaß, eine solche Doppelemission zu erwarten; in gewissem Sinne ist der betreffende Effekt eine Folge der nur approximativen Gültigkeit der kanonischen Grundgleichungen. Die Frage der physikalischen Bedeutung und Nachweisbarkeit dieser Prozesse sowie ihres Verhältnisses zu den spontanen Einfachsprüngen führt jedoch zu Problemen außerhalb der Kompetenz der vorliegenden Theorie.

Der Term n_λ in (196) entspricht den Streuprozessen mit Doppelemission. Der ihnen zugeordnete wirksame Querschnitt wird

$$Q_{\lambda'}d\omega = \frac{\nu_{\lambda'}}{\nu_\lambda c^4}\left|-\sum_k\left(\frac{N^{\lambda'}_{k_1k}N^{\lambda}_{kk_0}}{2\pi\hbar(\nu_\lambda+\nu_{kk_0})}+\frac{N^{\lambda}_{k_1k}N^{\lambda'}_{kk_0}}{2\pi\hbar(\nu_{\lambda'}+\nu_{kk_0})}\right)+S^{\lambda\lambda'}_{k_1k_0}(\vec{\mathfrak{a}}^*_\lambda\vec{\mathfrak{a}}^*_{\lambda'})\right|^2 d\omega \tag{201}$$
$$E_k<E_{k_0}\qquad \nu_{\lambda'}=\nu_{k_0k_1}-\nu_\lambda.$$

Für den Nenner $\nu_{\lambda'}+\nu_{kk_0}$ darf man auch $-\nu_\lambda+\nu_{kk_1}$ schreiben.

Damit haben wir die genauen Formeln für das Auftreten von gestreutem Licht an einem beliebigen Atomsystem erhalten. Wir erinnern daran, daß die Ausdrücke M und N durch (191), die Ausdrücke R und S durch (194) erklärt sind. Sie hängen von den Wellenvektoren $\vec{\sigma}_\lambda$ und $\vec{\sigma}_{\lambda'}$ und den Polarisationsvektoren $\vec{\mathfrak{a}}_\lambda$ und $\vec{\mathfrak{a}}_{\lambda'}$ der einfallenden und der gestreuten Strahlung ab.

In dem praktisch wichtigen *Grenzfall, wo die Abmessungen a des streuenden Systems klein gegen die Wellenlängen des einfallenden und des gestreuten Lichtes sind*, vereinfachen sich die Ausdrücke für M, N, R, S. Nimmt man den Koordinatenursprung irgendwo im Atom an, so darf man alle Faktoren der Form $e^{\pm 2\pi i\vec{\sigma}\vec{r}}$ gleich 1 setzen, und man bekommt [vgl. (24)]:

$$\begin{aligned} M^{\lambda}_{kk_0} &\approx (\vec{P}_{kk_0}\vec{\mathfrak{a}}_\lambda) = 2\pi i\nu_{kk_0}(\vec{P}_{kk_0}\vec{\mathfrak{a}}_\lambda),\\ N^{\lambda}_{kk_0} &\approx (\vec{P}_{kk_0}\vec{\mathfrak{a}}^*_\lambda) = 2\pi i\nu_{kk_0}(\vec{P}_{kk_0}\vec{\mathfrak{a}}^*_\lambda), \end{aligned}\qquad \begin{pmatrix} a\sigma_\lambda \ll 1\\ a\sigma_{\lambda'}\ll 1\end{pmatrix} \tag{202}$$

wo $\vec{P}$ die gesamte elektrische Polarisation des Atoms ist. Noch einfacher gestalten sich die Ausdrücke für R, S: bis auf einen Faktor sind sie der Einheitsmatrix gleich

$$R^{\lambda\lambda'}_{k_1k_0}=S^{\lambda\lambda'}_{k_1k_0}=\sum_i\frac{e_i^2}{m_i}\delta_{k_1k_0}\qquad\begin{pmatrix}a\sigma_\lambda\ll 1\\ a\sigma_{\lambda'}\ll 1\end{pmatrix}. \tag{203}$$

Wir können jetzt noch eine Umformung an (200) vornehmen. Aus den Vertauschungsrelationen (3. 77) für die Teilchen folgert man leicht:

$$\sum_k (P^{(x)}_{k_1 k} \dot{P}^{(x)}_{k k_0} - \dot{P}^{(x)}_{k_1 k} P^{(x)}_{k k_0}) = i\hbar \sum_i \frac{e_i^2}{m_i}, \text{ cycl.}$$

$$\sum_k (P^{(x)}_{k_1 k} \dot{P}^{(y)}_{k k_0} - \dot{P}^{(y)}_{k_1 k} P^{(x)}_{k k_0}) = 0, \text{ cycl.}$$

Hieraus folgt

$$R^{\lambda\lambda'}_{k_1 k_0}(\vec{a}_\lambda \vec{a}^*_{\lambda'}) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k \{(\vec{P}_{k_1 k} \vec{a}_\lambda)(\vec{P}_{k k_0} \vec{a}^*_{\lambda'}) \nu_{k k_0} - (\vec{P}_{k_1 k} \vec{a}^*_{\lambda'})(\vec{P}_{k k_0} \vec{a}_\lambda) \nu_{k_1 k}\}. \quad (204)$$

In dieser Formel darf man $\vec{a}_\lambda$ und $\vec{a}^*_{\lambda'}$ miteinander vertauschen. Nach einfacher Rechnung findet man durch Einsetzen von (202) und (204) in (200)

$$Q_{\lambda'} d\omega = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 \frac{\nu_{\lambda'}{}^3 \nu_\lambda}{c^4} \left| \sum_k \left(\frac{(\vec{P}_{k_1 k} \vec{a}_{\lambda'}{}^*)(\vec{P}_{k k_0} \vec{a}_\lambda)}{-\nu_\lambda + \nu_{k k_0}} + \frac{(\vec{P}_{k_1 k} \vec{a}_\lambda)(\vec{P}_{k k_0} \vec{a}_{\lambda'}{}^*)}{\nu_\lambda + \nu_{k k_1}} \right) \right|^2 d\omega. \quad (205)$$

Eine ähnliche Umformung kann man an (201) vornehmen.

Damit ein Term der Summe $\sum_k$ in (205) nicht verschwindet, ist es notwendig, daß sowohl $\vec{P}_{k_1 k}$ wie $\vec{P}_{k k_0}$ von Null verschieden sind, d. h. daß sowohl ein spontaner (von Dipolstrahlung begleiteter) Strahlungssprung zwischen k_0 und k, wie zwischen k_1 und k möglich ist. Man drückt das gewöhnlich so aus, daß *ein ins Auge gefaßter Streuungsprozeß nur dann möglich ist, wenn es Zwischenzustände gibt, die sowohl mit dem Anfangs- wie mit dem Endzustand optisch kombinieren.* Ob ein spontaner Strahlungssprung zwischen Anfangs- und Endzustand vorkommen kann, ist belanglos; auf Grund von Auswahlregeln ist er in vielen praktisch vorkommenden Fällen gerade verboten[1]).

Wendet man die Formel (205) auf einen harmonischen Oszillator an, so „kombiniert" jeder Zustand nur mit einem Zustand, dessen Quantenzahl um Eins höher oder niedriger ist, weil die Matrixelemente der Polarisation nur in diesem Fall von Null verschieden sind. Dann kann man einfach zeigen, daß nur RAYLEIGH-Streuung möglich ist, und daß ihre Intensität genau dieselbe ist wie in der klassischen Elektronentheorie.

Eine andere Art des Grenzfalls der Formeln (200), (201) erhält man im Limes, wo die Frequenz ν_λ der einfallenden Strahlung sehr groß ist, d.h. groß verglichen mit allen Frequenzen $|\nu_{k k_0}|$ und $|\nu_{k k_1}|$, die sich auf Zwischenzustände beziehen, deren Berücksichtigung bei der Berechnung der (konvergierenden) Summen $\sum_k$ wesentlich ist. Das klassische Analogon dieses Grenzfalls besteht darin, daß die Frequenz der einfallenden Strahlung groß ist, verglichen mit den „Schwingungsfrequenzen" der Teilchen des streuenden Systems; die Elektronentheorie

[1]) Vgl. z. B.: G. PLACZEK, RAYLEIGH-Streuung und RAMAN-Effekt. Handbuch der Radiologie, Bd. VI, 2. Aufl., Teil 2 (Leipzig 1934).

lehrt, daß die Teilchen in erster Näherung so streuen werden, als ob sie frei wären (nur RAYLEIGH-Streuung). Genau dasselbe Resultat ist in der Quantentheorie gültig. Es beruht darauf, daß in dem in Rede stehenden Limes die Summe $\sum_k$ und die Glieder R, S alle sehr klein werden, mit Ausnahme der Diagonalglieder $R^{\lambda\lambda'}_{k_0 k_0}$, die eben der Streuung an freien Teilchen entsprechen[1]).

§ 93. Impulserhaltung bei Streuung. Compton-Effekt.

Handelt es sich um Streuung an einem freien Atom, so soll — genau so wie im Falle der Absorption (S. 469) und Emission — der *Impulserhaltung* Rechnung getragen werden. Selbst wenn die stationären Zustände in bezug auf den Schwerpunkt als diskret betrachtet werden dürfen, gehören die in (200), (201) auftretenden Zustände k_0, k, k_1 doch immer einer stetigen Mannigfaltigkeit an, der Willkür der Werte des Gesamtimpulses entsprechend. Ebenso wie auf S. 469 führen wir die Idealisierung ein, daß es sich im Anfangs- und Endzustande um genau definierte Impulswerte $h\vec{\Sigma}_{k_0}$ und $h\vec{\Sigma}_{k_1}$ handelt, denen eine DE BROGLIE-Welle des Schwerpunktes im Kasten Ω entspricht (der Ort des Atomsystems im Raume wäre also gänzlich unbestimmt). Denkt man sich nun auch die „intermediären" Zustände k jeweils durch einen scharfen Impuls $h\vec{\Sigma}_k$ gekennzeichnet, so lehrt eine einfache Betrachtung[2]), daß die Matrixelemente M in (200) [vgl. (191)] nur dann verschieden von Null sind, wenn die Bedingungen

$$\vec{\Sigma}_k = \vec{\sigma}_\lambda + \vec{\Sigma}_{k_0} \qquad (M^\lambda_{k k_0} \neq 0)$$
$$\vec{\Sigma}_{k_1} = \vec{\sigma}_\lambda + \vec{\Sigma}_k \qquad (M^\lambda_{k_1 k} \neq 0)$$

exakt erfüllt sind, d. h. wenn der Impuls des intermediären Zustandes gleich dem Impuls des Anfangszustandes ist, vermehrt um den Impuls eines Lichtquantes mit dem Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$. Genau so gelten, damit die N in (200), (201) verschieden von Null sein sollen, die scharfen Bedingungen:

$$\vec{\Sigma}_{k_1} + \vec{\sigma}_\lambda = \vec{\Sigma}_k \qquad (N^\lambda_{k_1 k} \neq 0)$$
$$\vec{\Sigma}_k + \vec{\sigma}_\lambda = \vec{\Sigma}_{k_0} \qquad (N^\lambda_{k k_0} \neq 0).$$

---

[1]) Vgl. H. A. KRAMERS, Physica **5**, 369. 1926, wo der Zusammenhang mit der sog. *Thomas-Kuhnschen Summenregel* (W. THOMAS, Naturw. **13**, 627. 1925; W. KUHN, Z. Physik **33**, 408. 1925) näher ausgeführt wird.

[2]) Denkt man sich z. B. bei Berechnung von $M^\lambda_{k k_0}$ in (191) die Ortskoordinaten der Teilchen immer ausgedrückt in relativen Koordinaten und in Schwerpunktskoordinaten $\vec{R}$, so bleibt, nach Integration über die relativen Koordinaten, ein Integral zu bestimmen, das $\vec{R}$ in der Form eines Exponentialfaktors

$$\frac{1}{\Omega}\, e^{2\pi i (-\vec{\Sigma}_k + \vec{\sigma}_\lambda + \vec{\Sigma}_{k_0}, \vec{R})}$$

enthält (vgl. S. 469).

Im Rahmen der formalen Beschreibung der Streuprozesse, von der auf S. 478 die Rede war, und bei der jeweils zwei Elementarakte ins Auge gefaßt werden, an denen jeweils nur *ein* Lichtquant beteiligt ist, kann man also sagen, daß bei jedem Elementarakt der Impuls streng erhalten bleibt (im Gegensatz zur Energie). Auch die Matrixelemente R und S in (200), (201), bei denen von Zwischenzuständen keine Rede ist, verschwinden nur dann nicht, wenn der Impulsunterschied im Anfangs- und Endzustand exakt durch die zwei am Streuprozeß beteiligten Lichtquanten kompensiert wird.

Es ist nun wichtig zu bemerken, daß die in Rede stehende scharfe Impulserhaltung eine *Korrektion der Streuformeln* (200), (201) mit sich bringt. Diese beruht darauf, daß der bei Summation (198) über alle Lichtquanten $h\nu_{\lambda'}$, die innerhalb eines Raumwinkels $d\omega$ gestreut werden, die Frequenz $\nu_{k_1 k_0}$, also auch die Energie des Endzustandes, als ein fester Wert angenommen wurde, während tatsächlich einer Variation von $\vec{\sigma}_{\lambda'}$ immer eine ebenso große entgegengesetzte Variation von $\vec{\Sigma}_{k_1}$ und deshalb auch eine bestimmte Variation von E_{k_1} entspricht. Bei der Verwandlung von $\sum_{(d\omega)} \left| \frac{1-e^{i\Delta t}}{\Delta} \right|^2$ in ein Integral über Δ (wegen der Definition von Δ vgl. (192)]:

$$\sum_{(d\omega)} \left| \frac{1-e^{i\Delta t}}{\Delta} \right|^2 = \Omega\, \sigma_{\lambda'}^2\, d\omega \int \left| \frac{1-e^{i\Delta t}}{\Delta} \right|^2 d\sigma_{\lambda'}$$

darf man daher nicht mehr $d\sigma_{\lambda'} = \frac{1}{c} d\nu_{\lambda'}$ einfach durch $\frac{d\Delta}{2\pi c}$ ersetzen, sondern es gilt:

$$d\Delta = 2\pi (d\nu_{\lambda'} + d\nu_{k_1 k_0}) = 2\pi\, d\nu_{\lambda'} \left(1 + \frac{dE_{k_1}}{hc\, d\sigma_{\lambda'}}\right).$$

Da nun nach den Prinzipien der Wellenmechanik (vgl. S. 19) die Formel

$$dE_{k_1} = h\,(\vec{v}_{k_1} d\vec{\Sigma}_{k_1})$$

zu Recht besteht, wo $\vec{v}_{k_1}$ die Gruppengeschwindigkeit, d. h. die klassische Geschwindigkeit des Systems im Endzustand bedeutet, und da wegen der Impulserhaltung

$$d\vec{\Sigma}_{k_1} = -d\vec{\sigma}_{\lambda'}$$

gilt, ist also die Formel (198) noch mit einem Faktor

$$\frac{1}{1 - \frac{(\vec{v}_{k_1}\, \vec{\sigma}_{\lambda'})}{c\, \sigma_{\lambda'}}}$$

zu multiplizieren. Die Streuformeln (200), (201) sind also folgendermaßen zu korrigieren:

$$Q_{\lambda'}^{(\mathrm{korr})} = \frac{Q_{\lambda'}^{(\mathrm{unkorr})}}{1 - \frac{(\vec{v}_{k_1}\, \vec{\sigma}_{\lambda'})}{c\, \sigma_{\lambda'}}}. \tag{206}$$

Wenn man das System im Anfangszustand als ruhend annimmt, ist diese Korrektion gewöhnlich vernachlässigbar klein.

Angewandt auf ein System, das nur aus einem einzigen freien Elektron besteht, erhält man aus (200), (206) die Formeln für den *Comptoneffekt*. Rechnen wir in nicht streng relativistischer Näherung und vernachlässigen wir den Spin, so sind die stationären Zustände φ_k des ungestörten Systems vollkommen durch den Impulsvektor $\vec{\Sigma}_k$ des Elektrons bestimmt:

$$\varphi_k = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{2\pi i \vec{\Sigma}_k \vec{r}},$$

während der Geschwindigkeitsoperator einfach durch $\vec{v} = \frac{1}{m}\vec{p} = \frac{\hbar}{mi}\nabla$ gegeben ist. Für die Matrixelemente $M^{\lambda}_{kk_0}$ und $N^{\lambda'}_{kk_0}$ bekommt man daher [vgl. (191)]

$$M^{\lambda}_{kk_0} = -\frac{e\hbar}{mi}\frac{1}{\Omega}\int e^{-2\pi i \vec{\Sigma}_k \vec{r}} (\nabla \vec{\mathfrak{a}}_\lambda)\, e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda + \vec{\Sigma}_{k_0}, \vec{r})}\, dV = -\frac{2\pi e\hbar}{m}(\vec{\sigma}_\lambda + \vec{\Sigma}_{k_0}, \vec{\mathfrak{a}}_\lambda)$$

$$= -\frac{2\pi e\hbar}{m}(\vec{\Sigma}_{k_0}, \vec{\mathfrak{a}}_\lambda)$$

$$N^{\lambda'}_{kk_0} = -\frac{2\pi e\hbar}{m}(\vec{\Sigma}_{k_0}, \vec{\mathfrak{a}}^*_{\lambda'}).$$

Die Verhältnisse liegen also am einfachsten, wenn das Elektron anfänglich ruht ($\vec{\Sigma}_{k_0} = 0$), denn in diesem Fall wird die Streuung nur vom R-Term bestimmt. Nach (194) ist

$$R^{\lambda\lambda'}_{k_1 k_0} = \frac{e^2}{m\Omega}\int e^{2\pi i(-\vec{\Sigma}_{k_1} + \vec{\sigma}_\lambda - \vec{\sigma}_{\lambda'} + \vec{\Sigma}_{k_0})}\, dV = \frac{e^2}{m}.$$

Für den wirksamen Querschnitt finden wir nach einfacher Umrechnung des Korrektionsfaktors in (202) [wegen σ_c vgl. (209)]:

$$Q_{\lambda'}\, d\omega = \frac{\nu_{\lambda'}}{\nu_\lambda}\frac{1}{1 - \frac{(\vec{\Sigma}_{k_1}\vec{\sigma}_{\lambda'})}{\sigma_c\,\sigma_{\lambda'}}}\frac{e^4}{m^2 c^4}\,|(\vec{\mathfrak{a}}_\lambda \vec{\mathfrak{a}}^*_{\lambda'})|^2\, d\omega. \qquad (207)$$

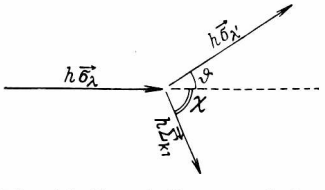


Fig. 14. Impulsdiagramm beim COMPTON-Effekt. Elektron anfänglich ruhend.

Die Impulsvektoren $h\vec{\sigma}_\lambda$, $h\vec{\sigma}_{\lambda'}$, $h\vec{\Sigma}_{k_1}$ liegen notwendig in einer Ebene. Nennen wir den Abbeugungswinkel des Lichtquants ϑ und den Winkel, unter dem das Elektron fortfliegt, χ (vgl. Fig. 14), so ergeben die Erhaltungssätze

$$\begin{aligned}
\sigma_{\lambda'}\sin\vartheta &= \Sigma_{k_1}\sin\chi \qquad \text{(a)} \\
\sigma_\lambda - \sigma_{\lambda'}\cos\vartheta &= \Sigma_{k_1}\cos\chi \qquad \text{(b)} \quad \text{Impuls} \\
c\sigma_\lambda &= c\sigma_{\lambda'} + \frac{2\pi\hbar}{2m}\Sigma^2_{k_1} \\
2\sigma_c(\sigma_\lambda - \sigma_{\lambda'}) &= \Sigma^2_{k_1} \qquad \text{(c) Energie.}
\end{aligned} \qquad (208)$$

Dabei haben wir die COMPTON-Wellenzahl σ_c, das Reziproke der COMPTON-Wellenlänge λ_c eingeführt:

$$\sigma_c = \frac{1}{\lambda_c} = \frac{mc}{2\pi\hbar} = \frac{mc}{h}, \qquad \lambda_c = 0{,}024\ \text{Å}. \tag{209}$$

Die Formel (208c) gilt nur in der Näherung, in der die kinetische Energie des Elektrons nach dem Stoß klein verglichen mit der Ruheenergie mc^2 ist, d. h. wenn die Bedingung

$$\Sigma_{k_1} \ll \sigma_c \qquad (\sigma_\lambda - \sigma_{\lambda'} \ll \sigma_c)$$

gilt. Die Summe der quadrierten Gl. (208a) und (208b), verglichen mit (208c) gibt daher für die *Compton-Verschiebung*:

$$\begin{aligned} 2\sigma_c(\sigma_\lambda - \sigma_{\lambda'}) &= \sigma_\lambda^2 - 2\sigma_\lambda\sigma_{\lambda'}\cos\vartheta + \sigma_{\lambda'}^2 \approx 2\sigma_\lambda^2(1-\cos\vartheta) \\ \frac{1}{\sigma_{\lambda'}} &\approx \frac{1}{\sigma_\lambda} + \frac{1-\cos\vartheta}{\sigma_c}; \qquad \lambda' - \lambda \approx \lambda_c(1-\cos\vartheta). \end{aligned} \tag{210}$$

Diese Formel gilt offenbar nur, wenn die Wellenzahl des auffallenden Lichtes selbst klein gegen σ_c ist:

$$\sigma_\lambda \ll \sigma_c.$$

Der Winkel ϑ kann alle Werte zwischen 0 und π annehmen; wächst ϑ von 0 bis π, so nimmt χ von $\pi/2$ bis 0 ab, gemäß der Näherungsformel:

$$\operatorname{tg}\chi \approx \frac{\sin\vartheta}{1-\cos\vartheta}.$$

Die Polarisationsverhältnisse des gestreuten Lichtes werden nach (207) durch den Absolutwert von $(\vec{\mathfrak{a}}_\lambda \vec{\mathfrak{a}}_{\lambda'}^*)$ bestimmt und sind daher genau dieselben wie bei der Streuung eines freien Elektrons nach der klassischen Theorie von J. J. THOMSON; die Intensität des gestreuten Lichtes ist aber jeweils im Verhältnis

$$\frac{\nu_{\lambda'}^2}{\nu_\lambda^2}\,\frac{1}{1-\dfrac{(\vec{\Sigma}_{k_1}\vec{\sigma}_{\lambda'})}{\sigma_c\,\sigma_{\lambda'}}} \approx \left(\frac{\nu_{\lambda'}}{\nu_\lambda}\right)^3 \approx 1 - 3\frac{\sigma_\lambda}{\sigma_c}(1-\cos\vartheta)$$

herabgesetzt. Der Wert von $|(\vec{\mathfrak{a}}_\lambda \vec{\mathfrak{a}}_{\lambda'}^*)|^2$, gemittelt über die Polarisationsmöglichkeiten des λ-Quants und summiert über zwei zueinander senkrechte $\vec{\mathfrak{a}}_{\lambda'}$-Richtungen, ist gleich[1]) $\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}$ (THOMSONsche Formel für die Streuung unpolarisierten Lichtes). Für den gesamten absorbierenden Querschnitt $Q(\sigma_\lambda)$ eines Elektrons für unpolarisierte Strahlung der Wellenzahl σ_λ findet man somit

$$Q(\sigma_\lambda) = \frac{e^4}{m^2c^4}\oint\left(1-2\frac{\sigma_\lambda}{\sigma_c}(1-\cos\vartheta)\right)\frac{1+\cos^2\vartheta}{2}\,d\omega = \frac{8\pi e^4}{3m^2c^4}\left(1-2\frac{\sigma_\lambda}{\sigma_c}\cdots\right). \tag{211}$$

In erster Näherung kommt der klassische Absorptionsquerschnitt der THOMSONschen Theorie zum Vorschein; für große Werte von σ_λ wird er aber in der angegebenen Weise herabgesetzt. (211) gilt aber nur angenähert.

---

[1]) Am einfachsten zerlegt man nach linearen Schwingungen parallel und senkrecht zur Ebene der Impulsvektoren; die ersteren geben den Beitrag $\frac{\cos^2\vartheta}{2}$, die letzteren den Beitrag $\frac{1}{2}$.

Um genaue Formeln für die Streuung an freien Elektronen zu erhalten, die bei beliebiger Wellenzahl des einfallenden Lichtes richtig sind, haben KLEIN und NISHINA[1]) die *streng relativistische Dirac-Theorie* der Berechnung zugrunde gelegt. Zwar rechneten sie nach der halbklassischen Methode zur Behandlung der Streuprozesse, von der in § 94 noch die Rede sein wird; jedoch hat WALLER[2]) gezeigt, daß man zu demselben Endresultat kommt, wenn man sich auf die Quantentheorie der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie stützt. Man kann wiederum genau die Formel (200) [mit der Korrektion (206)] benutzen; statt (173) ist aber jetzt der einfache Ausdruck (175) als Wechselwirkungsoperator heranzuziehen. Als Folge davon tritt in (200) der Term mit R (Streuung an freien Elektronen in nicht streng relativistischer Näherung) gar nicht mehr auf. Die Rolle dieses Termes, der in der vorstehenden Rechnung mit anfänglich ruhendem Elektron ausschließlich für die Streuung verantwortlich war, wird jetzt sozusagen von denjenigen Termen in (200) übernommen, die Zwischenzuständen k mit negativer Energie entsprechen[3]); es sind jetzt aber auch die Terme, die einem Zwischenzustand mit positiver Energie entsprechen, von Null verschieden. Wegen des einfachen Charakters des Geschwindigkeitsoperators in der DIRAC-Theorie ergeben sich für die zur Berechnung notwendigen Matrixelemente M und N in (191) äußerst einfache Ausdrücke, jedenfalls wenn man die möglichen stationären Zustände mit Hilfe der Formeln (6. 176) darstellt und immer mit zirkular polarisiertem Lichte rechnet (und weiterhin, wie vorher, das Elektron als anfänglich ruhend annimmt). Bei gegebenem Polarisationszustand des gestreuten Lichtes und gegebener Spinrichtung nach der Streuung besteht der zu quadrierende Ausdruck in (200) jeweils aus vier Termen, denn für den Zwischenzustand hat man ja nur die Wahl zwischen zwei möglichen Impulswerten und zwei Vorzeichenmöglichkeiten der Energie. Durch Summierung über die zwei Polarisationsmöglichkeiten und Spinrichtungen nach der Streuung bekommt man schließlich für den wirksamen Querschnitt, der sich auf die Streurichtung ϑ bezieht, die KLEIN-NISHINAsche Formel:

$$Q_{\lambda'} d\omega = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\sigma_{\lambda'}^2}{\sigma_\lambda^2} \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma_\lambda}{\sigma_{\lambda'}} + \frac{\sigma_{\lambda'}}{\sigma_\lambda} \right) - \frac{|(\vec{a}_\lambda \vec{\sigma}_{\lambda'})|^2}{\sigma_{\lambda'}^2} \right\} d\omega. \tag{212}$$

Die Relation (210) zwischen σ_λ und $\sigma_{\lambda'}$ gilt im relativistischen Fall in voller Strenge[4]):

$$\frac{1}{\sigma_{\lambda'}} = \frac{1}{\sigma_\lambda} + \frac{1 - \cos\vartheta}{\sigma_c}, \qquad \lambda' - \lambda = \lambda_c (1 - \cos\vartheta).$$

Mit ihrer Hilfe kann man $\sigma_{\lambda'}$ aus (212) erforderlichenfalls eliminieren.

[1]) O. KLEIN und Y. NISHINA, Z. Physik **52**, 853, 869. 1929.

[2]) I. WALLER, Z. Physik **61**, 837. 1930.

[3]) Wird ein in einem Kraftfeld gebundenes Elektron nach der DIRAC-Theorie beschrieben (z. B. Wasserstoffatom; vgl. § 66) und berechnet man die Streuung, so wird analog die Rolle des R-Termes von den Termen mit Zwischenzuständen negativer Energie übernommen.

[4]) Im relativistischen Fall ist (208 c) ja zu ersetzen durch

$$(\sigma_c + \sigma_\lambda - \sigma_{\lambda'})^2 = \sigma_c^2 + \Sigma_{k_1}^2,$$

während (208 a) und (208 b) unverändert bleiben.

Die Formel (212) bezieht sich auf einen beliebigen Polarisationsvektor $\vec{a}$ der auffallenden Strahlung. Mittelung über zwei zueinander senkrechte Polarisationsrichtungen gibt

$$\frac{1}{\sigma_{\lambda'}{}^2}\,\overline{|(\vec{a}_\lambda\,\vec{\sigma}_{\lambda'})|^2} = \tfrac{1}{2}\sin^2\vartheta\,.$$

Die Einzelheiten der Rechnungen, die zu (212) führen, mögen übergangen werden.

Bei HEITLER, Quantum Theory of Radiation, ist die elegante auf DIRAC zurückgehende Methode zur Bestimmung von $Q_{\lambda'}$ ausführlich dargestellt. Bei dieser Methode werden die einzelnen Summanden der Form (200) nicht explizite bestimmt, sondern es wird das Resultat der notwendigen Summationen über verschiedene Endzustände und Mittelungen über die Anfangszustände sofort mittels Betrachtung der „Spuren" gewisser Operatoren, die auf die Spinvariablen wirken, ermittelt. [Die Spur eines Operators F_{op} ist die Summe seiner Eigenwerte und kann, wie man z. B. sofort aus (4. 50) erkennt, in der Form

$$\text{Spur } F_{\mathrm{op}} = \sum_{\mu} F_{\mu\mu} = \sum_{m} F_{m\,m}$$

geschrieben werden, wo $F_{m\,m}$ sich auf eine beliebige Darstellung des Operators bezieht.]

Die explizite Berechnung nach der im Text angedeuteten Methode ist kaum weniger einfach und hat den Vorteil, daß sie über eine Reihe von Einzelheiten Auskunft gibt. So erhält man z. B. bei einfallendem, rechtszirkularem Licht und verschiedenen Endzuständen die folgenden Ausdrücke für den Wert von (200):

Gestreutes Licht	Spinrichtung nach Streuung	
Rechtszirkular	parallel zu $\vec{\Sigma}_{k_1}$	$K\left\lvert C\sin^2\frac{\vartheta}{2}\left(b\sin\frac{\chi}{2} - a\cos\frac{\chi}{2}\right)\right\rvert^2$
Linkszirkular	parallel zu $\vec{\Sigma}_{k_1}$	$K\left\lvert C\sin\frac{\vartheta+\chi}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\cdot b - S\cos\frac{\chi}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\cdot \left(a\cos\frac{\vartheta}{2} + b\sin\frac{\vartheta}{2}\right)\right\rvert^2$
Rechtszirkular	antiparallel zu $\vec{\Sigma}_{k_1}$	$K\left\lvert S\cos\frac{\vartheta+\chi}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\cdot b + C\sin\frac{\chi}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\cdot \left(a\cos\frac{\vartheta}{2} + b\sin\frac{\vartheta}{2}\right)\right\rvert^2$
Linkszirkular	antiparallel zu $\vec{\Sigma}_{k_1}$	$K\left\lvert S\sin^2\frac{\vartheta}{2}\left(b\cos\frac{\chi}{2} + a\sin\frac{\chi}{2}\right)\right\rvert^2$

$$K = \frac{\sigma_{\lambda'}{}^2}{\sigma_\lambda{}^2}\left(1+\frac{\sigma_\lambda-\sigma_{\lambda'}}{\sigma_C}\right)\frac{e^4}{m^2c^4}\sqrt{2},\quad C=\cos\tfrac{1}{2}\psi,\quad S=\sin\tfrac{1}{2}\psi,\quad \frac{1}{\sin\psi}=1+\frac{\sigma_\lambda-\sigma_{\lambda'}}{\sigma_C}.$$

Der Spinor $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ beschreibt den Spinzustand des Elektrons vor der Streuung, wenn die z-Richtung die des einfallenden Quants ist und die x-Achse in der Ebene der Impulsvektoren liegt (d. h. die vier DIRAC-Komponenten sind $\frac{1}{\sqrt{2}}(a, b, a, b)$, vgl. S. 292). Formel (212) wird (für $\vec{a}_\lambda{}^2 = 0$) erhalten durch Summation der Koeffizienten von $|a|^2$ und $|b|^2$ in diesen vier Ausdrücken und Division durch 2.

Die Formel (212) darf auch auf die Streuung von harten Röntgen- oder Gammastrahlen an Atomen angewandt werden, wenn die Elektronen in diesen Atomen als leicht gebunden angesehen werden dürfen. Auf diese Weise hat sie

eine eindrucksvolle Bestätigung erhalten, sowohl was die Richtungsabhängigkeit der Intensität der Streustrahlung betrifft, wie in bezug auf die Totalabsorption[1]).

Die wichtigsten experimentellen Stützen für die DIRAC-Theorie des Elektrons sind die Formel für die Energieniveaus im COULOMB-Feld (vgl. § 66) und die KLEIN-NISHINA-Formel.

§ 94. Halbklassische Theorie der Streuung.

Die Formeln (200) können auch mittels einer Methode[2]) gewonnen werden, die der halbklassischen Theorie der spontanen Strahlung (vgl. § 84) sehr ähnlich ist. Im Anfang von § 83 machten wir schon darauf aufmerksam, daß man rein klassisch die Streuung so behandelt: Zuerst bestimmt man die Störung der Bewegung der Teilchen eines Systems durch ein äußeres Strahlungsfeld; sodann berechnet man den Einfluß dieser Störung auf die Ausstrahlung. Die in Rede stehende Methode beruht nun darauf, daß man zunächst den Einfluß eines (nicht gequantelten) äußeren Strahlungsfeldes auf die stationären Zustände eines Atomsystems berechnet[3]). Die Wellenfunktionen in den gestörten Zuständen bezeichnen wir mit ψ_k; in nullter Näherung sind sie den mit $e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}$ multiplizierten Energieeigenfunktionen φ_k des ungestörten Systems gleich:

$$\psi_k = \varphi_k e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} + \psi_k^{(1)}, \tag{214}$$

wo $\psi_k^{(1)}$ der Amplitude der einfallenden Strahlung proportional ist. Dann bildet man die folgende zeitabhängige Matrix des durch (10) gegebenen Stromoperators $\frac{1}{2}\sum_i e_i (F_i v_i + v_i F_i)$:

$$\begin{aligned}\{\varrho\vec{v}(t)\}_{kl} &= \tfrac{1}{2}\sum_i \Big[\int (\psi_k^* e_i \vec{v}_i \psi_l + \psi_l e_i \vec{v}_i^* \psi_k^*) \prod_{\substack{j \\ (j\neq i)}} dx_j dy_j dz_j\Big]_{x_i=x,\, y_i=y,\, z_i=z} \\ &= (\varrho\vec{v})_{kl} e^{2\pi i \nu_{kl} t} + \{\varrho\vec{v}(t)\}_{kl}^{(1)}\end{aligned} \tag{215}$$

und *betrachtet das reelle Stromfeld*

$$[\varrho\vec{v}]_{kl} = 2\,\mathfrak{Re}\{\varrho\vec{v}(t)\}_{kl} = \{\varrho\vec{v}(t)\}_{kl} + \{\varrho\vec{v}(t)\}_{lk} \qquad (k \neq l) \tag{216}$$

$$[\varrho\vec{v}]_{kl} = \{\varrho\vec{v}(t)\}_{kk} \qquad (k = l) \tag{217}$$

als Quelle einer klassischen Ausstrahlung. Jetzt wird behauptet: Die einzelnen Komponenten dieser Ausstrahlung können tatsächlich zur Beobachtung kommen, und zwar entsprechen sie jeweils einem Quantensprung vom Zustande k nach dem Zustand l, oder umgekehrt.

---

[1]) Wegen Einzelheiten sei auf Chapt. III, 16 von HEITLERS „Quantum Theory of Radiation" verwiesen.

[2]) O. KLEIN, Z. Physik **40**, 407. 1927; W. GORDON, Z. Physik **41**, 117. 1927.

[3]) Von den feineren Einzelheiten, die mit der Impulsbilanz zusammenhängen, sehen wir in diesem Paragraphen der Einfachheit halber ganz ab. Bei den ursprünglichen Rechnungen von KLEIN und NISHINA über den COMPTON-Effekt spielen eben diese natürlich eine wichtige Rolle. Vgl. die in vorhergehender Fußnote zitierten Arbeiten.

Vergleich mit § 84 [insbesondere Formel (53)] zeigt, daß diese Behauptung mit der Vorschrift zur Berechnung der spontanen Ausstrahlung identisch ist, wenn die äußere Strahlung verschwindet; der Quantensprung ist in diesem Falle immer so zu wählen, daß im Endzustand die Atomenergie am kleinsten ist. Die einfallende Strahlung verursacht nun aber eine zusätzliche *Quelle von Streustrahlung*:

$$[\varrho\,\vec{v}]_{kl}\ \text{Streuung} \begin{cases} \{\varrho\,\vec{v}(t)\}^{(1)}_{kl} + \{\varrho\,\vec{v}(t)\}^{(1)}_{lk} & (k \neq l) \\ \{\varrho\,\vec{v}(t)\}^{(1)}_{kk} & (k = l). \end{cases}$$

Ob ihre einzelnen Komponenten einem Sprunge $k \to l$ oder $l \to k$ entsprechen, ist einer näheren Betrachtung der Energiekompensation zu entnehmen.

Wir wollen andeuten, wie man in dieser Weise gerade zu den Streuformeln (200), (201) gelangt. Die einfallende Strahlung sei eine ebene monochromatische Welle mit Wellenvektor $\vec{\sigma}_\lambda$, Frequenz $\nu_\lambda = c\,\sigma_\lambda$ und komplexer Amplitude $q\,\vec{\mathfrak{a}}_\lambda$ [vgl. (2), (14)]. Für die Störungsenergie genügt es, sich auf die Terme erster Ordnung in (3) zu beschränken:

$$H^{(1)}_{\mathrm{op}} = -\frac{1}{2c}\Big\{q\,(\vec{\mathfrak{a}}_\lambda, \sum_i e_i \vec{v}_i\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i})\, e^{-2\pi i \nu_\lambda t} + q^*\,(\vec{\mathfrak{a}}^*_\lambda, \sum_i e_i \vec{v}_i\, e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i})\, e^{2\pi i \nu_\lambda t}\Big\}. \tag{218}$$

Macht man für ψ in (214) den Ansatz

$$\psi = \sum_m \gamma_m \varphi_m\, e^{-i\frac{E_m}{\hbar}t}$$

$$i\hbar\,\dot{\gamma}_m = \sum_l H^{(1)}_{ml}\, e^{2\pi i \nu_{ml} t}\, \gamma_l,$$

und nimmt man an, daß in nullter Näherung γ_l nur von Null verschieden ist für $l = k$, und zwar gleich 1, so findet man leicht:

$$\psi_k = \varphi_k e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} + \frac{1}{2c}\sum_m \left\{q\,M^\lambda_{mk}\varphi_m \frac{e^{-2\pi i \nu_\lambda t}}{h(-\nu_\lambda + \nu_{mk})} + q^* N^\lambda_{mk}\varphi_m \frac{e^{2\pi i \nu_\lambda t}}{h(\nu_\lambda + \nu_{mk})}\right\} e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t}, \tag{219}$$

wo die M und N wiederum durch (191) definiert sind. Beim Einsetzen dieses Ausdrucks in (215) ist noch zu beachten, daß nicht nur die ψ-, sondern auch die $\vec{v}_i$-Operatoren ein Störungsglied enthalten, das vom Vektorpotential der einfallenden Strahlung herrührt:

$$\vec{v}_i = \vec{v}^0_i - \frac{e_i}{2 m_i c}\,(q\,\vec{\mathfrak{a}}_\lambda\, e^{2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i - \nu_\lambda t)} + q^*\,\vec{\mathfrak{a}}^*_\lambda\, e^{-2\pi i (\vec{\sigma}_\lambda \vec{r}_i - \nu_\lambda t)}).$$

Für die Matrix $\{\varrho\,\vec{v}(t)\}^{(1)}_{kl}$, welche die Streustrahlungsquelle bestimmt, bekommt man:

$$\{\varrho\,\vec{v}(t)\}^{(1)}_{kl} = \frac{q}{2c}\, e^{2\pi i (\nu_{kl} - \nu_\lambda) t}\left[\sum_m \left\{\frac{(\varrho\vec{v})_{km} M^\lambda_{ml}}{h(-\nu_\lambda + \nu_{ml})} + \frac{M^\lambda_{km}(\varrho\vec{v})_{ml}}{h(\nu_\lambda + \nu_{mk})}\right\} - \vec{\mathfrak{a}}_\lambda \zeta_{kl}\, e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}\right]$$

$$+ \frac{q^*}{2c}\, e^{2\pi i (\nu_{kl} + \nu_\lambda) t}\left[\sum_m \left\{\frac{(\varrho\vec{v})_{km} N^\lambda_{ml}}{h(\nu_\lambda + \nu_{ml})} + \frac{N^\lambda_{km}(\varrho\vec{v})_{ml}}{h(-\nu_\lambda + \nu_{mk})}\right\} - \vec{\mathfrak{a}}^*_\lambda \zeta_{kl}\, e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}\right], \tag{220}$$

worin das reelle Skalarfeld

$$\zeta_{kl}(\vec{r}) = \frac{1}{dV}\int \varphi_k^* \sum_i F_i \frac{e_i^2}{m_i} \varphi_l, \tag{221}$$

das durch dV dividierte Matrixelement der Summe aller e^2/m-Werte derjenigen Teilchen ist, die sich am Orte $\vec{r}$ im Volumelement dV befinden.

Durch diese Formeln ist das Auftreten von Streustrahlung der Frequenz $|\nu_{kl} - \nu_\lambda|$ und $|\nu_{kl} + \nu_\lambda|$ angezeigt, genau so, wie es die Rechnungen mit gequantelter Strahlung verlangten. Nimmt man zunächst an, die Zustände k und l seien identisch, so verschwindet ν_{kl} und man erhält die RAYLEIGH-Streuung, bei der das Atom in seinem alten Zustand verbleibt (Fall I auf S. 477). Nimmt man sodann $\nu_{kl} > 0$ an, so entsprechen die Terme mit q^* antistokesscher RAMAN-Strahlung (Fall IIIA, Sprung $k \to l$), die Terme mit q dagegen *entweder* ($\nu_\lambda > \nu_{kl}$) gewöhnlicher RAMAN-Strahlung (Fall II, Sprung $l \to k$), *oder* ($\nu_\lambda > \nu_{kl}$) einem jener Streuprozesse, bei denen zwei Lichtquanten erzeugt werden (Fall IIIB Sprung $k \to l$).

Berechnet man die klassische Intensität und Polarisation dieser Streustrahlungen mit Hilfe der Formeln (40), so sollen die Ausdrücke in (220) mit einem Retardierungsfaktor vom Typus $\vec{a}_{\lambda'}^* e^{-2\pi i \vec{\sigma}_{\lambda'} \vec{r}}$ multipliziert und über den Raum integriert werden; es erscheinen Ausdrücke, die mit den Formeln (200) und (201) vollkommen identisch sind. Im besonderen entsprechen die Terme mit R und S in letzteren Formeln, die von der Störung zweiter Ordnung stammten, gerade den Termen mit ζ_{kl} in (220), die von der Änderung in der Bedeutung der Geschwindigkeitsoperatoren herrühren.

In ähnlicher Weise, wie wir es für die halbklassische Theorie der spontanen Ausstrahlung durchgeführt haben (vgl. § 85), kann auch die Korrespondenz der in diesem Paragraphen gegebenen Rechenweise mit der rein klassischen Theorie der Streuung von Licht an gebundenen Teilchen nachgewiesen werden; wir gehen darauf nicht näher ein[1]).

§ 95. Kohärente Streuung. Dispersion.

Wenn in den Streuungsformeln (200), (201) Anfangs- und Endzustand identisch gewählt werden, hat das Streulicht dieselbe Frequenz wie die einfallende Strahlung, und man redet von RAYLEIGH-Strahlung. Ein anderer Name ist *kohärente Streustrahlung*, denn man hat es hier ja mit dem quantentheoretischen

[1]) Vgl. H. A. KRAMERS u. W. HEISENBERG, Z. Physik **31**, 681. 1925, wo im Grenzfall, daß das Atomsystem klein gegen die Wellenlänge des Lichtes ist (Eins-Setzung aller Faktoren $e^{\pm 2\pi i \vec{\sigma}\vec{r}}$), eine mit (220) äquivalente Formel aufgestellt wurde. Die Streuungsrechnungen der klassischen Theorie bildeten die Grundlage, und durch korrespondenzmäßige Umdeutung der dabei auftretenden Differentialquotienten als Differenzen wurde die genaue Formel für das „streuende" Moment des Atoms erraten.

Analogon jener klassischen Streustrahlung zu tun, die in der LORENTZschen Elektronentheorie eine so große Rolle bei der *atomistischen Deutung von optischen Erscheinungen* spielt. In der klassischen Theorie findet man bekanntlich, daß die von einem elastisch gebundenen geladenen Massenteilchen gestreute Strahlung in jedem Raumpunkte bestimmte Phasenbeziehungen zu der einfallenden Strahlung aufweist. Die dadurch bedingte Interferenz verursacht u. a. die allmähliche Abschwächung und Phasenverschiebung, die die Strahlung in ihrer Fortpflanzungsrichtung erleidet, wenn sie ein Medium durchquert, das viele solche Oszillatoren enthält. An einer Grenzfläche sind es aber dieselben Streustrahlungen an den einzelnen Oszillatoren, die für Reflexion und Brechung verantwortlich sind.

Man darf erwarten, daß die Quantentheorie dieser makroskopischen Erscheinungen in allen wesentlichen Zügen dieselben Resultate ergeben wird wie die klassische Theorie. Es sei aber sofort bemerkt, daß die in den vorangehenden Paragraphen entwickelte Methode zur Ermittelung der Streuung kaum ein sehr geeigneter Ansatz zur Untersuchung jener Erscheinungen sein wird. Die klassische Behandlung wird ja dann besonders einfach und elegant, wenn man die Streuung einer monochromatischen Strahlungskomponente durch ein stationäres, d. h. zeitlich streng harmonisches, Strahlungsfeld beschreibt. Bei unserer quantentheoretischen Behandlung war von einer solchen Stationarität gar nicht die Rede. Angenommen wurde, zu Beginn sei noch gar keine Streustrahlung da; im Laufe der Zeit wächst aber die Chance, ein gestreutes Quant anzutreffen, und diese wurde berechnet. Vom Auftreten mehrerer gestreuter Quanten nach längerer Zeit war explizite nicht die Rede. Will man in der Quantentheorie eine stationäre Beschreibung der Streuung, Dispersion usw. erreichen, so ist die Zerlegung der Strahlung in ebene Wellen, die unserer bisherigen Rechnung zugrunde lag, unbequem[1]). Vielmehr müßte man eine Zerlegung des Strahlungsfeldes ins Auge fassen, bei der die einzelnen Komponenten von vornherein der zu untersuchenden Streuung (laut klassischer Analogie) angepaßt wären, und dann die Koeffizienten, mit denen diese Komponenten multipliziert erscheinen, als quantenmechanische Größen, d. h. als q-Zahlen auffassen.

Es würde uns zu weit führen, diesen Gedankengang näher zu verfolgen, wir möchten aber an dem Beispiel der *Laue-Braggschen Reflexionen* von Röntgenstrahlen nachweisen, wie die im vorstehenden entwickelten Formeln die Richtigkeit der klassischen Kohärenzbetrachtungen in Spezialfällen sofort ans Licht bringen. Dazu denken wir uns die Formel (220) auf die Berechnung der RAYLEIGH-Streuung von Röntgenstrahlen an einem kleinem Kristall angewandt. Es ist $k = l$ zu setzen, und einfachheitshalber nehmen wir an, die Streuwirkung,

[1]) Lehrreiche Beispiele, wie man bei nichtstationärer, streng quantentheoretischer Rechnung schon die wesentlichen Züge der klassischen Kohärenz- und Ausbreitungserscheinungen bekommen kann, werden in der Literatur behandelt. Vgl. G. WENTZEL, Handbuch der Physik. Bd. **24**, 1. 2. Aufl., S. 758; W. PAULI, ebenda, S. 210.

die von den Summen $\sum_m$ herrührt, sei vernachlässigbar klein gegen die von den Termen ζ (praktisch darf man fast immer mit Streuung an freien Elektronen rechnen):

$$[\varrho\,\vec{v}]_{kk} = \{\varrho\,\vec{v}(t)\}_{kk} = -\,\mathfrak{Re}\,\frac{q}{c}\,e^{-2\pi i \nu_\lambda t}\,\vec{\mathfrak{a}}_\lambda\,\zeta_{kk}\,e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}\,. \tag{222}$$

Nach (221) bedeutet dabei ζ_{kk} ein räumliches Skalarfeld, das praktisch (die Kerne streuen fast nicht) der mit e^2/m multiplizierten mittleren Dichte der Elektronen gleich ist. Eine solche Quelle sekundärer Strahlung tritt aber eben auch in der klassischen Theorie der Röntgenreflexionen auf; insbesondere sorgt der Faktor $e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}$ dafür, daß jede Stelle im Kristall mit der richtigen Phase mitwirkt.

Zur Beschreibung der *Dispersionserscheinungen in brechenden Medien* wird allgemein folgende halbklassische Methode verwendet. Die Streuungsquelle der RAYLEIGH-Strahlung eines Atomsystems im stationären Zustande k ist nach (217), (220), (191), gegeben durch

$$[\varrho\,\vec{v}]_{kk} = \mathfrak{Re}\,\frac{q}{c}\,e^{-2\pi i \nu_\lambda t}\,\vec{W}$$

$$\vec{W} = \sum_m{}' \left\{ \frac{(\varrho\,\vec{v})_{km}\left(\vec{\mathfrak{a}}_\lambda, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} (\varrho\,\vec{v})_{mk}\,dV\right)}{h(-\nu_\lambda + \nu_{mk})} + \frac{(\varrho\,\vec{v})_{mk}\left(\vec{\mathfrak{a}}_\lambda, \int e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} (\varrho\,\vec{v})_{km}\,dV\right)}{h(\nu_\lambda + \nu_{mk})} - \vec{\mathfrak{a}}_\lambda\,\zeta_{kk}\,e^{2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}} \right\}, \tag{223}$$

wenn das Vektorpotential und das elektrische Feld der einfallenden Strahlung durch

$$\vec{\mathfrak{A}} = \mathfrak{Re}\,q\,\vec{\mathfrak{a}}_\lambda\,e^{2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda \vec{r} - \nu_\lambda t)}, \quad \vec{\mathfrak{E}} = \mathfrak{Re}\,\frac{2\pi i \nu_\lambda q}{c}\,\vec{\mathfrak{a}}_\lambda\,e^{2\pi i(\vec{\sigma}_\lambda \vec{r} - \nu_\lambda t)} \tag{224}$$

beschrieben werden. Das streuende Atomsystem möge dabei das ganze Medium repräsentieren. Sodann benutzt man den Gedankengang der *halbphänomenologischen Methode der klassischen Elektronentheorie*. Wenn eine ebene monochromatische Welle das Medium durchquert, so sollen die MAXWELLschen Gleichungen, die diese Erscheinung makroskopisch beschreiben, durch *Mittelwertbildung* aus den Gleichungen der Elektronentheorie

$$\begin{aligned} \operatorname{rot}\vec{\mathfrak{H}} &= \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{E}}}{\partial t} + 4\pi\frac{\varrho\,\vec{v}}{c}, & \vec{\mathfrak{E}} &= \mathfrak{Re}\,\vec{\mathfrak{E}}_0\,e^{2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r} - \nu t)} \\ \operatorname{rot}\vec{\mathfrak{E}} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{\mathfrak{H}}}{\partial t}, & \vec{\mathfrak{H}} &= \mathfrak{Re}\,\vec{\mathfrak{H}}_0\,e^{2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r} - \nu t)} \end{aligned} \tag{225}$$

hervorgehen. Zunächst mitteln wir $\varrho\,\vec{v}$ über eine Ebene gleicher Lichtphase[1]) und bezeichnen mit $\varrho\,\vec{v}$ denjenigen Bestandteil, der zeitlich harmonisch mit der-

[1]) Bei Fragen, bei denen die linearen Ausdehnungen der Moleküle in einem dispergierenden Medium mit der Wellenlänge vergleichbar sind (natürliche Drehung der Polarisations-

selben Frequenz ν schwingt wie die Strahlung und der zur Amplitude von $\vec{\mathfrak{E}}$ proportional ist:

$$\overline{\varrho \vec{v}} = \frac{\partial}{\partial t} \mathfrak{Re}\,(p_{11n}\,\vec{\mathfrak{E}}_0\, e^{2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)}) = -2\pi\nu\,\mathfrak{Re}\, i\,(p_{11n}\,\vec{\mathfrak{E}}_0\, e^{2\pi i(\vec{\sigma}\vec{r}-\nu t)}). \qquad (226)$$

Durch $p_{11n}\vec{\mathfrak{E}}_0$ ist eine lineare Vektorfunktion von $\vec{\mathfrak{E}}_0$ definiert:

$$(p_{11n}\vec{\mathfrak{E}}_0)_x = p_{xx}\,\mathfrak{E}_{0x} + p_{xy}\,\mathfrak{E}_{0y} + p_{xz}\mathfrak{E}_{0z} \text{ usw.}$$

Die Tensorkomponenten p_{xx} usw. hängen noch von $\vec{\sigma}\cdot\vec{r}$, d. h. von der Lage der betrachteten Ebene gleicher Phase ab; gemittelt über alle Lagen dieser Ebene im (homogen vorausgesetzten) Medium mögen sie die *Polarisationskoeffizienten* heißen und mit $\bar{p}_{xx}$ usw. bezeichnet werden; $\bar{p}_{11n}\vec{\mathfrak{E}}_0$ ist die komplexe Amplitude der Polarisation. Aus

$$\begin{aligned} [\vec{\sigma}\,\vec{\mathfrak{H}}_0] &= -\frac{\nu}{c}\,(1 + 4\pi\,\bar{p}_{11n})\,\vec{\mathfrak{E}}_0 \\ [\vec{\sigma}\,\vec{\mathfrak{E}}_0] &= \frac{\nu}{c}\,\vec{\mathfrak{H}}_0 \end{aligned} \qquad (227)$$

sind sodann die Einzelheiten der Lichtfortpflanzung im Medium abzuleiten[1]).

Die Koeffizienten $\bar{p}_{xx}$ usw. hängen nicht nur von der Frequenz, sondern auch vom Polarisationsvektor und vom Wellenvektor der $\vec{\mathfrak{E}}_0$, $\vec{\mathfrak{H}}_0$-Welle ab. Reduziert $p_{11n}\vec{\mathfrak{E}}_0$ sich auf das Produkt von $\vec{\mathfrak{E}}_0$ mit einer Konstanten $\bar{p}$, der *Polarisationskonstanten*, so ist $\sqrt{1+4\pi\bar{p}}$ der (komplexe) Brechungsindex des (isotropen) Mediums:

$$\bar{p}_{xx} = \bar{p}_{yy} = \bar{p}_{zz} = \bar{p}, \qquad \bar{p}_{xy} = \bar{p}_{yz} = \bar{p}_{zx} = 0, \qquad n = \sqrt{1+4\pi\bar{p}}\,.$$

Bei Medien mit Brechungsindex nahe an 1 darf bei der Ermittlung von $\bar{p}_{11n}$ angenommen werden, daß das an einem Orte im Medium wirksame äußere Strahlungsfeld gerade die Amplitude $\vec{\mathfrak{E}}_0$ besitzt. In „dichten" Medien ist das im allgemeinen nicht der Fall (LORENZ-LORENTZ-Formel, Formdoppelbrechung); der Einfachheit halber sehen wir bei unserer Anwendung von (223) von diesen Komplikationen ab.

---

ebene), muß man diese Vorschrift wohl beachten und darf nicht sofort eine Mittelung über kleine Raumelemente ausführen. Im Fall von Kristallen soll das Wort „Moleküle" dabei ersetzt werden durch „Gebiete, innerhalb deren die Elektronen noch eine merkliche dynamische Wechselwirkung aufeinander ausüben".

[1]) Es kommt also nur auf die elektrische Polarisation des Mediums an; eine mit der Frequenz ν schwingende Magnetisierung kommt nicht in Frage. Daß man trotzdem bei gewissen Dispersionsproblemen richtige Lösungen bekommt, wenn explizite mit einer Magnetisierung gerechnet wird (vgl. L. ROSENFELD, Z. Physik **52**, 161. 1928) beruht sozusagen auf einem Zufall.

Vergleich zwischen (223), (224) einerseits und (226) andrerseits zeigt, daß man jetzt zu schreiben hat

$$\vec{\mathfrak{E}}_0 = \frac{2\pi i \nu_\lambda q}{c} \vec{a}_\lambda$$
$$\bar{p}_{11n} \vec{a}_\lambda = \frac{1}{(2\pi\nu_\lambda)^2} \overline{\vec{W} e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}}. \tag{228}$$

Durch den Faktor $e^{-2\pi i \vec{\sigma}_\lambda \vec{r}}$ ist dem Umstand Rechnung getragen, daß in (225) zunächst nur über eine Ebene gleicher Lichtphase zu mitteln war. Der Strich in (228) darf daher jetzt einfach als Mittelwertbildung über das homogene Medium aufgefaßt werden.

Als einfachste Anwendung von (228) denken wir zunächst an den Fall, wo nur mit Streuung an freien Elektronen zu rechnen ist, d. h. wo nur der Term mit ζ_{kk} in (223) ins Gewicht fällt. Man findet sofort

$$\bar{p}_{11n} \vec{a}_\lambda = -\frac{1}{(2\pi\nu_\lambda)^2} \vec{a}_\lambda \overline{\zeta_{kk}}.$$

Es reduziert sich $\bar{p}_{11n}$ also auf eine Polarisationskonstante $\bar{p}$. Da nach (221) $\overline{\zeta_{kk}}$ die Anzahl N freier Elektronen pro Volumeneinheit ist, multipliziert mit e^2/m, finden wir also für den Brechungsindex:

$$n = \sqrt{1 + 4\pi\bar{p}} = \sqrt{1 - \frac{4\pi N e^2}{(2\pi\nu)^2 m}}$$

in Übereinstimmung mit der klassischen (auf Röntgenstrahlen anwendbaren) Dispersionsformel für freie Elektronen.

Von den Besonderheiten, die sich ergeben, wenn man (228) auf einen Kristall anwenden will (man hätte hier ohnehin auch mit der Komplikation der dichten Medien zu rechnen), wollen wir nicht weiter reden. Hat man mit identischen Einzelmolekülen oder Atomen in regelloser Anordnung zu tun (Dispersion der Gase und Dämpfe), so berechne man erst den Mittelwert (228) bei bestimmter Orientierung des Moleküls und mittele dann wieder *entweder* über alle Orientierungen [oder genauer über die verschiedenen stationären Zustände, die alle demselben Energiewert, aber verschiedenen Orientierungen (Richtungsquantelung) entsprechen] *oder* über alle Richtungen des einfallenden Lichtes. Nachher ist dann noch mit der Anzahl Moleküle pro Volumeinheit zu multiplizieren.

Bei den meisten Anwendungen mit sichtbarem Lichte sind die Abmessungen der Moleküle gegen die Wellenlänge zu vernachlässigen, und man bekommt für die Polarisationskoeffizienten den einfachen Ausdruck[1]) (vgl. S. 406):

$$\bar{p}_{11n} \vec{a}_\lambda = \frac{N}{(2\pi\nu_\lambda)^2} \left[\sum_m \left\{ \frac{\vec{P}_{km} (\vec{a}_\lambda \vec{P}_{mk})}{h(-\nu_\lambda + \nu_{mk})} + \frac{\vec{P}_{mk} (\vec{a}_\lambda \vec{P}_{km})}{h(\nu_\lambda + \nu_{mk})} \right\} - \vec{a}_\lambda \sum_i \frac{e_i^2}{m_i} \right], \tag{229}$$

[1]) Die Formel (229) ist auch auf magnetische Rotation in Kristallen anwendbar.

wo N die Teilchenzahl pro Volumeinheit ist, und für die Polarisationskonstante:

$$\bar{p} = N \cdot \text{Mittelwert} \frac{1}{(2\pi\nu_\lambda)^2}\left[\sum_m \left\{\frac{|(\vec{a}_\lambda \dot{\vec{P}}_{mk})|^2}{h(-\nu_\lambda+\nu_{mk})} + \frac{|(\vec{a}_\lambda \dot{\vec{P}}_{km})|^2}{h(\nu_\lambda+\nu_{mk})}\right\} - \sum_i \frac{e_i^2}{m_i}\right]$$

$$= N \cdot \text{Mittelwert} \sum_m \left\{\frac{|(\vec{a}_\lambda \vec{P}_{mk})|^2}{h(-\nu_\lambda+\nu_{mk})} + \frac{|(\vec{a}_\lambda \vec{P}_{km})|^2}{h(\nu_\lambda+\nu_{mk})}\right\}.$$

Die letzte Formel ist gewonnen durch eine Umrechnung ähnlich der auf S. 481. Bildet man den Mittelwert über alle möglichen Polarisationsrichtungen der einfallenden Strahlung, so folgt aus

$$\overline{|(\vec{a}_\lambda \vec{P}_{mk})|^2} = \tfrac{1}{3}|\vec{P}_{km}|^2,$$

daß man schreiben kann:

$$\bar{p} = \frac{Ne^2}{4\pi^2 m_0}\sum_m \frac{f_{km}}{\nu_{mk}^2-\nu_\lambda^2}, \quad f_{km} = \frac{8\pi^2 m_0}{3e^2 h}\nu_{mk}|\vec{P}_{km}|^2 = \frac{m_0}{\pi e^2}B_{k\to m}h\nu_{mk}, \quad (230)$$

wo $-e$ und m_0 Ladung und Masse des Elektrons bedeuten.

Die Richtigkeit des halbklassischen Verfahrens zur Ermittlung der Strahlungserscheinungen in Medien ist wohl noch nicht in voller Allgemeinheit nachgewiesen. Für ein Modell, bei dem das Medium aus harmonischen Oszillatoren aufgebaut ist, hat WENTZEL[1]) den Beweis geliefert. Die Schwierigkeiten, die sich bei einem allgemeineren Modell auftun, hängen damit zusammen, daß das halbklassische Verfahren sicherlich zu modifizieren ist, sobald die einfallende Strahlung in einen Absorptionsbereich des Mediums fällt. Es tritt dann eine Art Resonanz auf, und das Medium wird unter dem Einfluß der Strahlung optisch angeregt. Wir wollen uns unten noch kurz mit dem Fragenkreis der *Resonanz bei Streuung* befassen, die spezielle Frage nach ihrer Rolle bei den makroskopischen Absorptions- und Dispersionserscheinungen im Medium aber beiseite lassen.

Ist k der Grundzustand des Moleküls (oder Atoms), so sind alle ν_{mk} positiv (Frequenzen der Absorptionslinien). Die Zahlen f_{km} werden die *Stärken* der Absorptionsübergänge genannt und hängen in der angegebenen Weise mit den EINSTEINschen B-Koeffizienten zusammen. Sie wurden eingeführt, um die Korrespondenz mit der klassischen Elektronentheorie näher zu beleuchten, denn nach dieser findet man für ein Medium, in dem jedes Molekül ein elastisch *isotrop* gebundenes Elektron der Eigenfrequenz ν enthält,

$$\bar{p} = \frac{Ne^2}{4\pi^2 m_0}\cdot\frac{1}{\nu^2-\nu_\lambda^2}. \quad (231)$$

Die Zahl f_{km} kann also als die „effektive Anzahl" pro Molekül von elastisch isotrop gebundenen Elektronen der Eigenfrequenz ν_{mk} aufgefaßt werden. Ist k in (230) nicht der Grundzustand, so kann es eine oder mehrere negative Absorptionsfrequenzen ν_{mk} geben, die spontanen Strahlungsübergängen $k \to m$ entsprechen.

[1]) G. WENTZEL, Helv. phys. Acta **6**, 89. 1933.

Jetzt können also in (230) auch Dispersionsterme auftreten, die negativen f-Werten entsprechen und die kein unmittelbares Analogon in der klassischen Theorie besitzen. Wendet man (230) auf einen *eindimensionalen* harmonischen Oszillator (Ladung $-e$, Masse m_0, Eigenfrequenz ν) an, dessen Quantenzahl mit k bezeichnet wird ($k = 0, 1, 2, \ldots$), so findet man leicht

$$f_{k,\,k+1} = \frac{k+1}{3}, \qquad f_{k,\,k-1} = -\frac{k}{3}, \quad \text{alle anderen } f \text{ gleich } 0$$

$$\nu_{k+1,\,k} = \nu_{k,\,k-1} = \nu,$$

und man erhält für jeden Zustand k

$$\bar{p} = \frac{N e^2}{4\pi^2 m_0} \frac{1/3}{\nu^2 - \nu_\lambda^2}$$

genau wie in der klassischen Theorie.

Die Formeln der Streuungs- und Dispersionstheorie verlieren ihre Gültigkeit, wenn ein Resonanznenner [$-\nu_\lambda + \nu_{kk_0}$ oder $\nu_{\lambda'} + \nu_{kk_0}$ in (200), $\nu_\lambda + \nu_{kk_0}$ oder $\nu_{\lambda'} + \nu_{kk_0}$ in (201)] sehr klein oder gar Null ist. Das bedeutet *entweder*, daß die Frequenz ν_λ der *einfallenden* Strahlung mit einer Absorptions- [Gl. (200)] oder Emissionsfrequenz [Gl. (201)], *oder* daß die Frequenz $\nu_{\lambda'}$ der *gestreuten* Strahlung mit einer Emissionsfrequenz des streuenden Systems im Zustande k_0 übereinstimmt. Physikalisch kann man leicht verstehen, daß in diesen Fällen Besonderheiten auftreten. Im erstgenannten Fall verursacht die einfallende Strahlung ja echte Absorptions- oder Emissionssprünge, im zweiten Fall schickt das System ja ohnehin Strahlung der Frequenz $\nu_{\lambda'}$ aus. Allgemein kann man sagen, daß die Formeln (200), (201) dann ihre Gültigkeit verlieren, wenn ein Resonanznenner von derselben Größenordnung ist wie die Breite der natürlichen Linienform. Für eine Diskussion dessen, was in solchen Fällen genau vor sich geht, muß wieder auf die Gl. (171) zurückgegriffen werden, und die Sachlage wird recht kompliziert.

Im Falle der kohärenten Streuung hat man es hier mit dem Problem der Resonanzstreustrahlung oder *Resonanzfluorescenz* zu tun; wenn ein Atomsystem von Strahlung getroffen wird, die die Frequenz einer Absorptionslinie enthält, so wird Licht dieser Frequenz besonders stark gestreut, wenn auch nicht unendlich stark, wie formal aus (200) oder (229) folgen würde. Sowohl in bezug auf Intensität und Polarisation wie auf Beeinflussung durch äußere Felder zeigt die Resonanzstreustrahlung allerhand Besonderheiten, die Gegenstand vieler experimenteller Untersuchungen gewesen sind. In der klassischen Elektronentheorie ist die Diskussion der Resonanzfluorescenz an elastisch gebundenen Teilchen ziemlich einfach; hier spielt derjenige Term in den Bewegungsgleichungen der Teilchen, der die Strahlungsdämpfung beschreibt, eine ausschlaggebende Rolle. Der approximative Charakter der quantentheoretischen Strahlungsbehandlung bringt es aber mit sich, daß in ihr die Effekte der Strahlungsdämpfung in ganz anderer Weise zum Ausdruck kommen als in der klassi-

schen Theorie. Es hat sich gezeigt, daß viele experimentelle Besonderheiten der Resonanzfluorescenz nur auf Grund der quantentheoretischen Behandlung eine befriedigende Erklärung erhalten. Für Einzelheiten verweisen wir auf die Literatur[1]).

Eine wichtige Frage, die wir ebenfalls übergehen, ist die Rolle der *Impulserhaltung bei kohärenten Streuprozessen*, speziell in bezug auf die makroskopischen Strahlungserscheinungen. Ihre strenge Behandlung mittels der Quantentheorie löst die scheinbaren Widersprüche, die auftreten, wenn man bei den Betrachtungen in allzu naiver Weise das Bild der Strahlungskorpuskeln verwendet.

[1]) Vgl. G. WENTZEL, Handbuch d. Physik Bd. **24**, 1, S. 755 ff.; W. HEITLER, Quantum Theory of radiation, Chapt. III § 15.

Namenregister.

Bechert, K. 312.
Belinfante, F. J. 375.
Bethe, H. 164, 302, 309, 357, 394.
Blackett, P. M. S. 11.
Bloch, F. 385.
Bohr, N. 3, 4, 6, 19, 60, 121, 183, 214, 294, 325, 331, 399, 421.
Boltzmann, L. 3.
Born, M. 62, 160, 196, 214, 216, 398.
Breit, G. 109, 301.
Brillouin, L. 423.
Brinkman, H. C. 393, 420.
Broglie, L. de 10, 11, 21, 61.
Burgers, J. M. 214.

Casimir, H. 363.

Darwin, C. G. 109, 297.
Davisson, C. J. 10.
Dennison, D. M. 319.
Dirac, P. A. M. 34, 40, 63, 141, 148, 156, 160, 207, 219, 226, 285, 296, 300, 326, 334, 377, 399, 432, 487.

Eckart, C. 63.
Ehrenfest, P. 112, 214, 228, 279, 320.
Einstein, A. 3, 6, 7, 219, 398, 399, 406, 417.
Euler, H. 443.

Fock, V. 216, 340, 349, 386.
Frenkel, J. 229, 232.

Germer, L. H. 10.
Gordon, W. 39, 309, 488.
Goudsmit, S. 225, 253.

Hartree, D. R. 385.
Heisenberg, W. 4, 5, 6, 22, 23, 65, 110, 160, 226, 239, 254, 300, 326, 349, 380, 399, 418, 443, 471, 472, 490.
Heitler, W. 397, 400, 487, 488, 497.
Hund, F. 319, 397.
Hylleraas, E. A. 349.

Ittmann, G. P. 389.

Jaffé, G. 317.
Jordan, P. 62, 142, 156, 160, 196, 226, 254, [337.

Klein, O. 39, 298, 337, 486.
Kuhn, W. 482.

Laporte, O. 279.
London, F. 397.
Lorentz, H. A. 7, 94, 228.

Mc Coy, M. H. 108.
Main Smith, J. D. 325.
Møller, Chr. 301.
Mulliken, R. S. 385.

Neumann, J. von 84, 130, 152.
Nishina, Y. 486.

Oppenheimer, R. 211, 320.

Pauli, W. 90, 120, 143, 226, 240, 245, 286, 295, 326, 399, 400.
Pauling, L. 397.
Placzek, G. 481.
Planck, M. 3, 399.

Ritz, W. 201.
Rosenfeld, L. 438, 493.
Rubinowicz, A. 419.
Rutherford, E. 3, 4.

Schrödinger, E. 35, 39, 54, 61, 63, 126, 160, 187, 193.
Slater, J. C. 327, 349.
Smekal, A. 477.
Sommerfeld, A. 253, 310.
Stern, O. 10.
Stoner, E. C. 325.

Tetrode, H. 290.
Thomas, L. H. 236.
Thomas, W. 482.
Thomson, G. P. 10.

Uhlenbeck, G. E. 225, 253, 279.

Waerden, B. L. van der 279, 286, 362, 363.
Waller, I. 486.
Weißkopf, V. 300, 443, 473.
Wentzel, G. 423, 491, 495, 497.
Weyl, H. 108, 129, 141, 279.
Wigner, E. 84, 337, 390, 473.

Sachregister.

Absorption 401ff., 466ff.
Adiabatensatz 211ff.
Adiabatische Invarianten 214.
Adjungierter Operator 103, 106.
Angenäherte Lösungen 199ff., 347, 385.
Antikommutative Größen 245, 335, 341.
Antisymmetriecharakter 376.
Antisymmetrische Wellenfunktion 314.
Aufspaltung eines entarteten Eigenwertes 194, 198, 199, 203.
Ausschließungsprinzipien 313, 317.
Austauschintegral 349, 384.
Auswahlregeln 419.

Bahnentartung 391.
Bewegungsgleichungen 43ff., 93, 112, 157, 159, 229ff.
Bohrsche Bahnen 184.
— Grundpostulate 60.
— Quantenzahl 183.
Bohrsches Magneton 244, 257.
Breitscher Energieoperator 301.

c-Zahlen 160.
Compton-Effekt 482ff.
Coulombsches Potential 180, 449, 459.

Darstellung 131, 145, 148, 286, 331, 333, 362, 442.
Darwinsche Terme 109, 301, 459.
Definierbarkeit einer mechanischen Größe 49, 126, 157.
Determinismus 6.
Diagonalelemente 103.
Diagonalmatrix 103.
Differentialoperatoren 35, 100, 108.
Dipolmoment 406.
Diracsche Bezeichnung 148, 150.
— Deltafunktion 77, 105.
— Strahlungstheorie 399, 460ff.
— Theorie des Elektrons 34, 40, 182, 284, 285.
Diracsches $\hbar$ 225.
Dispersionsgesetz 16, 34, 492ff.

Ehrenfestscher Satz 112.
Eichinvarianz 270, 290, 453.
Eichtransformation 270ff.
Eigendifferential 129.
Eigenfeld 454.
Eigenfunktion 53ff., 81ff., 117, 127ff.
Eigenwert 53ff., 81ff., 127ff.
Eigenwertprobleme 54, 55, 116, 127, 134, 151, 161, 162, 336, 339, 360ff.
— beim Wasserstoffatom 181ff., 251ff., 308ff.
Eigenwertspektrum 81, 127.
Eindimensionale Probleme 55ff., 73ff.
Einheitsoperator 101.
Einstein-Bose-Statistik 319, 432.
Einsteinsche A- und B-Koeffizienten 406, 417, 467, 471.
Einsteinscher Strahlungsstoß 469, 471.
Einteilchenprobleme 43ff.
Elektrische Dipolstrahlung 415, 418.
Elektrische Ladung 9.
Elektronenspin 225, 241.
Elimination des Schwerpunktes 180, 469, 482.
Emission 416, 470ff.
Energie 4, 7, 41, 43, 52, 53, 120ff., 234, 236, 239, 425, 457.
Energieeigenwerte 54, 117.
Energiematrix 154.
Energieoperator 44, 99, 433, 446, 461.
Energiesatz 7, 41, 120ff.
Energiestörung 188ff.
Entartung 67ff., 136, 390.
Entartungsgrad 86.
Entwicklung nach Eigenfunktionen 66, 82, 84ff., 127.
Erhaltungssätze 7, 41, 88, 112ff., 120ff., 238, 239, 269, 469, 482.
Erwartungswert 142, 287.
Eulersche Koordinaten 261.

Feinstrukturkonstante 253, 308.
Fermi-Dirac-Statistik 319.

Fredholmsche Integralgleichung 151.
Freies System 113, 239, 469, 482.
Frequenz 11, 53, 122.

Geschwindigkeitsoperator bei Dirac 288.
Greensche Funktion 191.
Grundzustand 183, 202.
Gruppengeschwindigkeit 18, 24, 483.

Hamiltonsche Gleichung 46, 86, 98, 280, 282.
Harmonischer Oszillator 58, 432, 481, 495, 496.
Harmonisches Polynom 169, 305.
Hauptachsentransformation 85, 137.
Hauptquantenzahl 183, 247, 325.
Heisenbergsche Matrizen 160, 206, 424.
— Unbestimmtheitsrelationen 4, 23ff., 52, 98, 438.
Heliumatom 302, 347, 357, 394.
Hermiteisierung 108, 423.
Hermitesch konjugiert 335, 431.
Hermitesche Matrix 103, 130ff., 197.
— Operatoren 99, 103, 106.
— Polynome 59.
Hohlraumschwingungen 429.
Homöopolare Valenz 397.
Hyperfeinstruktur 257.

Impuls 7.
Impulsmoment 166ff., 238, 239, 242, 248, 268ff., 289, 319, 344ff., 362ff., 447.
Impulssatz 7, 41, 112ff., 225, 270, 469, 482.
Impulsverteilung 51, 100, 114.
Infinitesimale Drehung 266ff., 363.
— Transformation 197.
Integral eines quantenmechanischen Problems 113, 120.
Intensitätsformeln 393, 419, 420.
Interferenz von Materiewellen 10, 13.

Jordan-Wignersche Matrizen 335.

Kanonische Gleichungen 44, 45, 97, 235, 428, 451, 452.
— Transformation 154ff.
Kausalgesetz 4, 120ff.
Keplerbahn 183, 184.
Kernmagneton 257.
Kernspin 257.
Kinetischer Impuls 86, 270, 285, 453.
Klein-Nishina-Formel 486.
Kleinsches Paradoxon 297ff.
Kohärente Streuung 411, 490ff.
Komplementäre Funktion 150.
Komplementarität 4, 28, 42, 122.
Komplexe Wellenfunktion 20, 36.
Kontinuierliche Matrix 104.
Kontinuierliches Eigenwertspektrum 72, 81, 216.
Korrespondenzprinzip 19, 43, 65, 141, 317, 421ff., 469.

Ladungsdichte 50, 403.
Ladungswolke 50.
Landésche Aufspaltungsformel 394.
Laplacesche Kugelfunktionen 169ff., 367,
Laue-Bragg-Reflexionen 491. [414.
Legendresche Kugelfunktionen 171.
Lichtquanten 430, 439.
Linearer Operator 100.
Löchertheorie 300, 341, 446.
Longitudinale Wellen 425.
Lorentz-Kraft 9, 86.
— -Transformation 8, 16, 40, 230, 272ff.

Magnetische Dipolstrahlung 415, 418.
Magnetische Quantenzahl 364.
Magneton 244, 257.
Matrix 102, 131.
Matrix der Stromdichte 403.
Matrixdarstellung des Impulsmomentes 175, 365.
— einer mechanischen Größe 148ff.
Matrixmultiplikation 102, 131, 147.
Matrizenrechnung 62, 160.
Mechanische Größe 49, 126ff., 140ff., 148ff., 242, 287, 322, 334, 444.
Mehrteilchenproblem 87ff., 313ff.
Minkowskigeschwindigkeit 7, 8.
Mischung von Multiplettsituationen 343, 354, 390.
Mittelwert der Potenzen von r im Wasserstoffatom 252.
— eines Operators 112, 204.
Modellvorstellungen 224.
Multiplettsituationen 341, 357ff., 368ff.
Multiplettzustände 378, 390.
Multiplizität 368.
Multipolstrahlung 413ff., 419.

Nadelstrahlung 471.
Nebenquantenzahl 183, 325.
Negative Masse 40, 291, 297.
Newtonsche Bewegungsgleichungen 43, 93.
Newtonkraft 9.
Normalzustand 183, 201.
Normierung der Eigenfunktion 54, 76, 117, 119, 129, 147, 312.
— — Wellenfunktion 29, 49, 98, 245, 287, [327, 462.
Null-Sechservektor 274.
Nullvektor 259.
Null-Vierervektor 277.

Operator 35, 44, 100ff.
Operatorfunktion 104, 149, 150.
Orthogonale Funktionen 64, 68, 69, 130.
Orthogonalitätsrelationen 64, 77, 117, 128, 129, 132.
Orthogonalsystem 70, 132, 204.

Paarerzeugung und Paarvernichtung 300, 340, 443.
Pauliprinzip 90, 120, 256, 313ff., 324.
Pauli-Schrödinger-Gleichung des Spinelektrons 265.
Periodische Störungen 208.
Permutationen 320.
Phase des Lichtes 440.
Phasengeschwindigkeit 12, 16, 18.
Phasenintegral 422.
Photoelektrischer Effekt 470.
Physikalische Situation 63.
Plancksche Formel $E = h\nu$ 53, 116.
— Konstante 3, 11, 115, 225.
Poissonsches Klammersymbol 111, 113, 155, 156, 237, 245.
Polare Kugelfunktionen 171, 175, 240, 367.
Polarisation der Lichtquanten 441, 467.

q-Zahlen 160.
Quadrupolstrahlung 415.
Quantenbedingungen 61, 214, 423.
Quantenelektrodynamik 399, 453.
Quantenpostulat für freie Teilchen 10ff.
Quantenpostulate bei Bohr 60.
Quantensprung 216, 219, 406, 417, 465.
Quantenzahl 168, 172, 183, 214, 247, 251, 308, 429.
Quantelung der Wellenfunktion 337.
Quantelung des Impulsmomentes 61, 83, 169, 172, 250, 362ff.

Rayleighstreuung 477, 490.
Relativistische Mechanik 8, 85ff., 109.
— Quantentheorie 34, 39ff., 280ff.
Resonanzfluorescenz 496.
Ruhemasse 7, 8.
Russell-Saunder-Bezeichnung 342, 394.
Russell-Saunder-Koppelung 341, 394.

Säkulare Störungen 208.
Säkulare Strahlungseffekte 453.
Säkulargleichung 134.
Schalenbau des Atoms 325, 385, 386.
Schrödingergleichung 34ff., 44ff., 54, 61, 91, 92ff., 145, 153ff.
Separation der Variablen 82, 178.
Singuletts 342.
Situation, physikalische 63.
Skalares Potential 86.
Slaterdeterminante 327.
Smekal-Raman-Effekt 477.
Spin der Elementarteilchen 34, 40, 98, 109, 225, 257.
Spin-Spin-Koppelung 239, 302.
Spinenergie 236, 239.
Spinkonjugiert 263, 278, 390.
Spinor 262, 274.
Spinquantenzahl 319, 346.
Spinstrom 408ff.
Störungsenergie 187.
Störungstheorie 186ff.
Strahlung 399.
Strahlungsdruck 469.
Strahlungskorpuskeln 433, 443, 446.
Strahlungsquantelung 429ff.
Strahlungssprünge 404, 417, 465.
Streuung 411, 474ff.
Stromdichte 50, 403.
Superpositionsprinzip 14, 63, 65, 90.
Symbolische Darstellung einer Multiplettfunktion 387.
Symmetriecharakter 376.
Symmetrische Wellenfunktion 318.
Symmetrischer Operator 315, 322.

Tesserale Kugelfunktionen 171.
Thomasfaktor 235.
Trägheitsgesetz 26.
Transformation der Schrödingergleichung 145, 153ff.
— — Wellenfunktion 145.
— einer Funktion 146ff.

Transformation eines Operators 124, 148ff.
Transformationsfunktion 146ff.
Transformationsmatrix 131.
Transformationstheorie 123ff.

Übergangswahrscheinlichkeiten 211, 216ff., 406, 417, 465, 470.
Unabhängige Teilchen 37, 87, 119.
Unbestimmtheitsrelationen 4, 23ff., 52, 98, 438.
Uneigentliche stationäre Zustände 70ff.,
Unitäre Matrix 133, 146. [73ff.
— Transformation 133, 138, 147.
Unstetiges (diskretes) Argument 101, 130.

Variation der Konstanten 207ff.
Variationsprinzip 200ff.
Vektorpotential 86.
Vertauschbare Größen 138, 144, 145.
Vertauschbarkeit von Faktoren 101, 109, 156.
Vertauschungsrelationen 109, 158, 431, 435, 437, 461.
Verteilungsfunktion einer mechanischen Größe 140ff. [284.
Vierkomponentige Wellenfunktion (Dirac)
Virtuelle Strahlungsquelle 416, 471, 488.
Virtueller Oszillator 418.

van der Waalssche Kräfte 204.
Wahrscheinlichkeitsamplitude 143.
Wahrscheinlichkeitsdichte 29, 40, 49, 98.
Wahrscheinlichkeitsgesetze 5, 17, 28ff., 49, 98.
Wahrscheinlichkeitsstrom 32, 40, 50, 87, 164ff.
Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energie 64, 66, 72, 77, 81, 118, 141, 154.
— einer mechanischen Größe 140ff.
Wasserstoffatom 180ff., 251ff., 308ff.
Wasserstoffmolekül 320, 397.
Wellenfeld 11, 443.
Wellenfunktion 14, 48, 97.
Wellengleichung 34ff., 61, 94.
Wellengruppe 18, 19, 47, 96.
Wellennatur der Teilchen 10, 13.
Wellenpaket 18, 19, 21, 22, 116, 441.
Wellenzahl 11.
Wilsonsche Nebelkammerversuche 11, 114, 115, 123.
Wirkungsquantum 3, 11, 115, 225.

Zeeman-Effekt 224, 254, 420.
Zeitmittelwert 204ff.
Zentralfeldproblem 87ff., 246ff., 302ff., 325.
Zirkularpolarisation 427, 468.
Zonale Kugelfunktionen 171.
Zusammensetzung von Impulsmomentvektoren 248, 250, 344, 356, 392ff.
Zweikomponentige Wellenfunktion (Pauli) 245, 264.
Zweiteilchenproblem 87ff., 301, 341ff.