

Zur Quantenmechanik. II.

Von M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan in Göttingen.

(Eingegangen am 16. November 1925.)

Die aus Heisenbergs Ansätzen in Teil I dieser Arbeit entwickelte Quantenmechanik wird auf Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden ausgedehnt. Die Störungstheorie wird für nicht entartete und eine große Klasse entarteter Systeme durchgeführt und ihr Zusammenhang mit der Eigenwerttheorie Hermitescher Formen nachgewiesen. Die gewonnenen Resultate werden zur Ableitung der Sätze über Impuls und Drehimpuls und zur Ableitung von Auswahlregeln und Intensitätsformeln benutzt. Schließlich werden die Ansätze der Theorie auf die Statistik der Eigenschwingungen eines Hohlraumes angewendet.

Einleitung. Die vorliegende Arbeit versucht den weiteren Ausbau der Theorie einer allgemeinen quantentheoretischen Mechanik, deren physikalische und mathematische Grundlagen in zwei vorausgegangenen Arbeiten der Verfasser¹⁾ dargestellt sind. Es erwies sich als möglich, die genannte Theorie auf Systeme von mehreren Freiheitsgraden zu erweitern²⁾ (Kap. 2) und durch Einführung der „kanonischen Transformationen“ das Problem der Integration der Bewegungsgleichungen auf bekannte mathematische Fragestellungen zurückzuführen; dabei ergab sich mittels dieser Theorie der kanonischen Transformationen einerseits eine Störungstheorie (Kap. 1, § 4), die eine weitgehende Ähnlichkeit mit der klassischen Störungstheorie aufweist, andererseits ein Zusammenhang der Quantenmechanik mit der mathematisch so hochentwickelten Theorie der quadratischen Formen unendlich vieler Variablen (Kap. 3). — Bevor wir aber auf die Darstellung dieser weiteren Entwicklung der Theorie eingehen, werden wir ihren physikalischen Inhalt genauer zu umgrenzen suchen.

Der Ausgangspunkt der versuchten Theorie war die Überzeugung, daß es nicht möglich sein werde, der Schwierigkeiten, die uns in der Quantentheorie gerade in den letzten Jahren auf Schritt und Tritt begegneten, Herr zu werden, ehe für die Mechanik der Atom- und Elektronenbewegungen ein mathematisches System von Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen zur Verfügung stände von ähnlicher

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925. M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. **34**, 858, 1925. Im folgenden als (Teil) I zitiert.

²⁾ Anm. bei der Korr. In einer inzwischen erschienenen Arbeit von P. Dirac (Proc. Roy. Soc. London **109**, 642, 1925) sind unabhängig einige der in Teil I und in dieser Arbeit enthaltenen Gesetzmäßigkeiten und weitere neue Folgerungen aus der Theorie angegeben worden.

Einfachheit und Einheit, wie das System der klassischen Mechanik. Ein solches System von quantentheoretischen Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen wird allerdings gegenüber der bisherigen Quantentheorie den Mangel aufweisen müssen, daß es nicht unmittelbar geometrisch anschaulich interpretiert werden kann, da ja die Elektronenbewegungen nicht in den uns geläufigen Begriffen von Raum und Zeit beschrieben werden können; es wird ein charakteristischer Zug der neuen Theorie sein, daß sie ebenso sehr eine Abänderung der bisherigen Kinematik wie der bisherigen Mechanik darstellt; es wird aber ein wichtiger Vorzug dieser Quantenmechanik darin bestehen, daß die Grundpostulate der Quantentheorie einen vollkommen organischen Bestandteil dieser Mechanik ausmachen, daß also z. B. die Existenz diskreter stationärer Zustände für die neue Theorie ebenso natürlich ist, wie etwa die Existenz diskreter Eigenschwingungsfrequenzen für die klassische Theorie (vgl. Kap. 3). Wenn man eben die fundamentalen, durch die quantentheoretischen Grundpostulate gegebenen Unterschiede zwischen Quantentheorie und klassischer Theorie im Auge behält, so scheint uns ein Formalismus, wie der in den beiden oben zitierten Arbeiten und im folgenden versuchte, wenn er sich als richtig erweisen sollte, eine Quantenmechanik darzustellen, die der klassischen so ähnlich ist, wie man nur irgendwie hoffen konnte. Wir erinnern hier nur an die Gültigkeit von Energie- und Impulssatz und an die Form der Bewegungsgleichungen (Kap. 1, § 2). Dieser Ähnlichkeit der neuen Theorie mit der klassischen entspricht es auch, daß von einem selbständigen Korrespondenzprinzip neben dieser Theorie wohl nicht die Rede sein kann; vielmehr kann die Theorie selbst als exakte Formulierung des Bohrschen Korrespondenzgedankens aufgefaßt werden. Es wird eine wichtige Aufgabe für die weitere Entwicklung der Theorie sein, die Art dieser Korrespondenz genauer zu untersuchen und den Übergang von der symbolischen Quantengeometrie in die anschauliche klassische Geometrie zu beschreiben. Im Hinblick auf diese Frage scheint es uns ein besonders wesentlicher Zug der neuen Theorie, daß in ihr die kontinuierlichen Spektren und die Linienspektren der Atome gleichberechtigt nebeneinander auftreten, d. h. als Lösung ein und derselben Bewegungsgleichung erscheinen und mathematisch eng miteinander verknüpft sind (vgl. Kap. 3, § 3); eine Unterscheidung zwischen „gequantelten“ und „ungequantelten“ Bewegungen verliert in dieser Theorie offenbar jeden Sinn, da in ihr nicht von einer Quantenbedingung die Rede ist, die bestimmte Bewegungen aus einer großen Anzahl von möglichen aussondert; an Stelle dieser Bedingung tritt vielmehr eine

quantenmechanische Grundgleichung (Kap. 1, § 1), die für alle möglichen Bewegungen Geltung hat und die notwendig ist, um dem Bewegungsproblem überhaupt einen bestimmten Sinn zu geben.

Obwohl wir nun gerne aus der mathematischen Einheitlichkeit und Einfachheit der hier versuchten Theorie schließen möchten, daß sie schon wesentliche Züge der wirklichen Verhältnisse beim Problem des Atombaues wiedergibt, so muß man sich doch darüber klar sein, daß die Theorie eine Lösung der prinzipiellen Schwierigkeiten der Quantentheorie noch nicht geben kann. Die Kräfte, die dem Strahlungswiderstand der klassischen Theorie entsprechen, sind noch nicht in die Theorie eingearbeitet und für den Zusammenhang des Problems der Kopplung mit der hier versuchten Quantenmechanik sind nur einige undeutliche Anzeichen vorhanden (vgl. Kap. 1, § 5). Trotzdem scheint es, als ob diese prinzipiellen quantentheoretischen Schwierigkeiten vom Standpunkt der neuen Theorie aus ein anderes Aussehen zeigten, als bisher und als ob doch eine mehr als bisher begründete Hoffnung zur späteren Lösung dieser Probleme bestünde. Denken wir z. B. an die Frage der Stoßprozesse. Auf die grundsätzlichen Schwierigkeiten, die in der bisherigen Theorie einer Vereinigung der Grundpostulate der Quantentheorie mit der Gültigkeit des Energiesatzes bei schnellen Stößen im Wege stehen, hat in letzter Zeit besonders Bohr¹⁾ hingewiesen. In der hier versuchten Theorie ergeben sich nun sowohl die Grundpostulate, wie der Energiesatz als mathematische Folgen der quantenmechanischen Gleichungen und die Ergebnisse der Franck-Hertzischen Stoßversuche scheinen so eine naturgemäße mathematische Konsequenz der Theorie; daher darf man hoffen, daß bei einer künftigen Behandlung der Stoßprobleme auf Grund der Quantenmechanik eben wegen des organischen Zusammenhanges der Grundpostulate mit dieser Mechanik Schwierigkeiten der erwähnten Art nicht auftreten werden.

Der Fragenkomplex der anomalen Zeemaneffekte zeigt zunächst vom Standpunkt der hier versuchten Theorie aus kaum ein anderes Aussehen als bisher. Der in den Grundvoraussetzungen dieser Theorie enthaltene innige Zusammenhang der „aperiodischen“ und der „periodischen Bahnen“ bringt zwar mit sich, daß wir nicht sicher sein können, daß das Larmorsche Theorem allgemein gilt (Kap. 4, § 2); die Voraussetzungen für die Gültigkeit dieses Theorems sind beim Oszillator, nicht aber ohne weiteres beim Kernatom erfüllt. Doch ist es nicht wahrscheinlich, daß dieser Gesichtspunkt zu einer Deutung der anomalen Zeemaneffekte führen

¹⁾ N. Bohr, ZS. f. Phys. **34**, 142, 1925.

kann; vielmehr dürfte die Quantenmechanik bei den Zeemaneffekten mit denselben Schwierigkeiten zu kämpfen haben wie die bisherige Theorie; das Problem der anomalen Zeemaneffekte ist aber neuerdings durch eine Note von Uhlenbeck und Goudsmit¹⁾ in ein neues Stadium getreten. Diese Verfasser machen die Annahme, daß das Elektron selbst ein mechanisches und magnetisches Moment besitze (deren Verhältnis doppelt so groß sein solle, wie bei Atomen), daß es also eigentlich gar keine anomalen Zeemaneffekte gebe; durch diese Annahme fallen die Schwierigkeiten bei den statistischen Gewichten fort und es ergibt sich eine qualitative Deutung sämtlicher mit dem Problem der Multiplettstruktur und der Zeemaneffekte zusammenhängenden Phänomene; die Frage, ob man dadurch schon eine quantitative Deutung dieser Erscheinungen erhält, kann allerdings erst durch genauere Untersuchungen mit den Methoden der Quantenmechanik beantwortet werden; einige Resultate des Kap. 4 scheinen bezüglich der Zeemaneffekte diese Hoffnung auf die Möglichkeit einer späteren quantitativen Deutung zu bestärken.

Schließlich haben wir noch versucht, ein bekanntes statistisches Problem mit den durch die Theorie gegebenen neuen Methoden zu behandeln: Bekanntlich kann man durch Quantelung der Eigenschwingungen eines (in spiegelnde Wände eingeschlossenen) Hohlraums nach den bisherigen Methoden zu Ergebnissen kommen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit den Ansätzen der Lichtquantentheorie aufweisen und die eine Ableitung der Planckschen Formel gestatten. Man erhält aber, wie stets von Einstein²⁾ hervorgehoben wurde, bei einer solchen halbklassischen Behandlung der Hohlraumstrahlung einen falschen Wert für das mittlere Schwankungsquadrat der Energie in einem Teilvolumen. Dieses Ergebnis muß als besonders schwerwiegender Einwand gegen die bisherigen Methoden der Quantentheorie angesehen werden, weil es sich einerseits hier um ein Versagen der Theorie schon beim einfachen Problem des harmonischen Oszillators handelt, und weil andererseits die genannte Schwierigkeit auch bei jeder Statistik der Eigenschwingungen irgend eines mechanischen Systems, z. B. eines Kristallgitters, auftreten würde. Wir haben nun gefunden, daß die auf Grund der Kinematik und Mechanik der hier versuchten Theorie durchgeführte entsprechende Rechnung zum richtigen Werte des Schwankungsquadrates, wie zur Planckschen Formel führt, was wohl als wichtige Stütze für die hier versuchte Quantenmechanik anzusehen ist.

¹⁾ G. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925.

²⁾ A. Einstein, Phys. ZS. **10**, 185, 817, 1909.

Kapitel 1. Systeme von einem Freiheitsgrad.

§ 1. Grundprinzipien. I. Eine quantentheoretische Größe a — sei es Koordinate oder Impuls oder irgend eine Funktion beider — wird repräsentiert durch die Gesamtheit der Größen

$$a(nm) e^{2\pi i v(nm)t} \quad (1)$$

oder auch unter Weglassung des für alle zum System gehörigen Größen gleichen (nur von den Indizes n und m abhängigen) Faktors $e^{2\pi i v(nm)t}$ durch die Gesamtheit der Zahlen

$$a(nm). \quad (2)$$

Wir können also von einer (übrigens unendlichen) „Matrix“ a sprechen.

II. Die Rechenoperationen, wie Addition, Multiplikation der quantentheoretischen Größen sind entsprechend den für Matrizen gültigen Rechenregeln definiert.

III. Gegeben sei eine durch Additionen und Multiplikationen von Matrizen definierte Funktion $f(x_1, x_2, \dots, x_s)$, wo die x_1, x_2, \dots, x_s quantentheoretische Größen bedeuten. Dann führen wir zwei Arten von Differentialquotienten der Funktion f nach einer der Größen x (etwa x_1) ein:

a) Differentialquotient erster Art:

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{f(x_1 + \alpha \mathbf{1}, x_2, \dots, x_s) - f(x_1, x_2, \dots, x_s)}{\alpha}, \quad (3)$$

wo α eine Zahl und $\mathbf{1}$ die durch

$$\mathbf{1} = (\delta_{nm}), \quad \delta_{nm} = \begin{cases} 1 & \text{für } n = m \\ 0 & \text{„ } n \neq m \end{cases}$$

definierte Einheitsmatrix ist.

b) Differentialquotient zweiter Art, definiert durch ¹⁾

$$\frac{\partial f}{\partial x_1}(nm) = \frac{\partial D(f)}{\partial x_1(mn)}, \quad (4)$$

wo $D(f)$ die Diagonalsumme der Matrix f bedeutet.

Äußerlich werden wir die beiden Arten von Differentiationen durch den Bruchstrich [dicker Bruchstrich für a), dünner für b)] unterscheiden.

Die Differentiation zweiter Art wurde in Teil I ausschließlich benutzt, da sie eine einfache Formulierung des Variationsprinzips der Quantenmechanik ermöglicht und daher als naturgemäß erscheint. Für manche Rechnungen ist jedoch der Differentialquotient erster Art bequemer zu handhaben. Allgemein mag bemerkt werden, daß die Einführung eines Differentialquotienten in der Quantenmechanik etwas

¹⁾ Vgl. Teil I.

künstlich ist und daß die Operationen der linken Seite von (6) das naturgemäße Analogon zum Differentialquotienten der klassischen Theorie darstellen. Es ist für die Formulierung der kanonischen Gleichungen wichtig, festzustellen, daß für die Energiefunktion $H(pq)$ die beiden Arten (3) und (4) der Differentiation identisch werden ¹⁾.

IV. Das Rechnen mit den quantentheoretischen Größen würde wegen der Nichtgültigkeit des kommutativen Gesetzes der Multiplikation in gewissem Sinne unbestimmt bleiben, wenn nicht der Wert von $pq - qp$ vorgeschrieben würde ²⁾. Wir führen daher als fundamentale quantenmechanische Relation ein:

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}. \quad (5)$$

Auf die korrespondenzmäßig-physikalische Bedeutung dieser Relation werden wir später zu sprechen kommen. An dieser Stelle scheint es uns wichtig, hervorzuheben, daß Gleichung (5), Kap. 1, die einzige unter den Grundgleichungen der hier versuchten Quantenmechanik ist, in welchen die Plancksche Konstante h vorkommt. Es ist befriedigend, daß die Konstante h an dieser Stelle schon in so einfacher Form in die Grundlagen der Theorie eingeht; außerdem erkennt man aus (5), Kap. 1, daß die neue Theorie im Limes $h = 0$ in die klassische übergehen dürfte, wie es physikalisch gefordert werden muß.

¹⁾ In der Tat wurden ja für die Energiefunktion H in Teil I nicht irgendwelche Funktionen etwa der Form

$$H^* = \sum a_{sr} p^s q^r$$

zugelassen, sondern durch symmetrisierte Funktionen ersetzt, die zu denselben Hamiltonschen Gleichungen Anlaß gaben:

$$H = \sum a_{sr} \frac{1}{s+1} \sum_{l=0}^s p^{s-l} q^r p^l.$$

Für diese symmetrisierten Funktionen H aber gilt nach den in Teil I abgeleiteten Formeln

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p} &= \sum a_{sr} \frac{1}{s+1} \left\{ \sum_{l=0}^{s-1} (s-l) p^{s-1-l} q^r p^l + \sum_{l=1}^s l p^{s-l} q^r p^{l-1} \right\} \\ &= \sum a_{sr} \sum_{l=0}^{s-1} p^{s-1-l} q^r p^l = \frac{\partial H}{\partial p}. \end{aligned}$$

$$\frac{\partial H}{\partial q} = \sum a_{sr} \frac{r}{s+1} \sum_{l=0}^s p^{s-l} q^{r-1} p^l = \sum a_{sr} \sum_{j=0}^{r-1} q^{r-1-j} p^s q^j = \frac{\partial H}{\partial q}.$$

²⁾ Die Bewegungsgleichungen lassen lediglich erkennen, daß diese Differenz eine Diagonalmatrix sein muß.

Aus der Gleichung (5), Kap. 1 kann noch eine später wichtige Beziehung abgeleitet werden:

Sei $f(pq)$ irgend eine Funktion von p und q , so gilt:

$$\left. \begin{aligned} fq - qf &= \frac{\partial f}{\partial p} \frac{h}{2\pi i}, \\ pf - fp &= \frac{\partial f}{\partial q} \frac{h}{2\pi i}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Denn nehmen wir einmal an, diese Gleichungen seien richtig für irgend zwei Funktionen φ und ψ , dann sind sie auch richtig für $\varphi + \psi$ und $\varphi \cdot \psi$. Für $\varphi + \psi$ ist dies trivial, für $\varphi \cdot \psi$ ergibt eine leichte Rechnung:

$$\begin{aligned} \varphi \cdot \psi q - q \varphi \psi &= \varphi (\psi q - q \psi) + (\varphi q - q \varphi) \psi \\ &= \left(\varphi \frac{\partial \psi}{\partial p} + \frac{\partial \varphi}{\partial p} \psi \right) \frac{h}{2\pi i} = \frac{\partial (\varphi \psi)}{\partial p} \frac{h}{2\pi i}; \end{aligned}$$

analog für $p \varphi \psi - \varphi \psi p$.

Nun gilt die Relation (6) für p und q , also auch für jede Funktion f , die formal nach Potenzen von p und q entwickelbar ist.

§ 2. Die kanonischen Gleichungen, Energiesatz und Frequenzbedingung Seien jetzt eine Energiefunktion $H(pq)$ und die zugehörigen kanonischen Gleichungen

$$p = - \frac{\partial H}{\partial q}; \quad q = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (7)$$

gegeben. Aus dem Kombinationsprinzip für

$$v(nm) + v(mk) = v(nk) \quad (8)$$

folgt, daß v dargestellt werden kann in der Form

$$v(nm) = \frac{W_n - W_m}{h}. \quad (9)$$

Wir führen jetzt eine quantentheoretische Größe W ein als „Termgröße“, definiert durch

$$W(nm) = \begin{cases} W_n & \text{für } n = m \\ 0 & \text{„ } n \neq m. \end{cases}$$

W ist also eine Diagonalmatrix.

Dann gilt für irgend eine quantentheoretische Größe:

$$\dot{a} = \frac{2\pi i}{h} (W a - a W). \quad (10)$$

In der Tat war ja (vgl. Teil I) \dot{a} definiert durch

$$a(nm) = 2\pi i v(nm) a(nm).$$

Zu den Grundpfeilern der Theorie, die wir hier aufzubauen suchen, gehört der Energiesatz ($H = \text{const}$) und die Frequenzbedingung ($\nu(nm) = \frac{H_n - H_m}{h}$; $H_n = W_n + \text{const}$).

Den Beweis für diese beiden Sätze führen wir, indem wir die Beziehungen (6) und (10) in Gl. (7) (Kap. I) einsetzen.

Dann ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} Wq - qW &= Hq - qH \\ Wp - pW &= Hp - pH \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

oder auch

$$\left. \begin{aligned} (W - H)q - q(W - H) &= 0, \\ (W - H)p - p(W - H) &= 0. \end{aligned} \right.$$

Die Größe $W - H$ ist also mit p und q , daher auch mit jeder Funktion von p, q , insbesondere auch mit H vertauschbar:

$$(W - H)H - H(W - H) = 0.$$

Daraus folgt nach (10), Kap. 1:

$$\dot{H} = 0. \quad (12)$$

Damit ist der Energiesatz bewiesen, H ist als Diagonalmatrix $H(nm) = \delta_{nm}H_n$ erkannt. Aus (11), Kap. 1, folgt nun unmittelbar auch die Frequenzbedingung:

$$q(nm)(H_n - H_m) = q(nm)(W_n - W_m), \quad (13)$$

d. h.

$$\frac{H_n - H_m}{h} = \nu(nm). \quad (14)$$

Wir haben bisher aus den kanonischen Gleichungen mit Hilfe der Grundgleichung (5), Kap. 1, Energiesatz und Frequenzbedingung bewiesen. Nachträglich aber können wir den Beweis auch umkehren. Wir wissen, daß Energiesatz und Frequenzbedingung richtig sind. Wenn also die Energiefunktion H als analytische Funktion irgendwelcher Variablen P, Q gegeben ist, so gelten immer dann, wenn

$$PQ - QP = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}$$

ist, die kanonischen Gleichungen:

$$\dot{Q} = \frac{\partial H}{\partial P}, \quad \dot{P} = -\frac{\partial H}{\partial Q}. \quad (15)$$

Dies folgt unmittelbar daraus, daß die Größen $PH - HP$ bzw. $HQ - QH$ in doppelter Weise, nämlich entsprechend (6), Kap. 1, und entsprechend Gleichung (10), Kap. 1, interpretiert werden können.

§ 3. Kanonische Transformationen. Unter einer „kanonischen Transformation“ der Variablen p, q in neue Variable P, Q wird man nach dem Vorhergehenden eine Transformation verstehen, bei welcher

$$pq - qp = PQ - QP = \frac{h}{2\pi i} \quad (16)$$

ist; denn dann gelten für P, Q wie für p, q die kanonischen Gleichungen (7), Kap. 1, bzw. (15), Kap. 1.

Eine allgemeine Transformation, die dieser Bedingung genügt, heißt

$$\left. \begin{aligned} P &= SpS^{-1} \\ Q &= SqS^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

wo S eine beliebige quantentheoretische Größe bedeutet; wir möchten vermuten, daß (17), Kap. 1, sogar die allgemeinste kanonische Transformation darstellt. Die Transformation (17), Kap. 1, hat noch die einfache Eigenschaft, daß für irgend eine Funktion $f(P, Q)$ gilt:

$$f(P, Q) = Sf(p, q)S^{-1}, \quad (18)$$

wobei $f(p, q)$ aus $f(P, Q)$ dadurch hervorgeht, daß P durch p , Q durch q unter Beibehaltung der Funktionsform ersetzt wird. Der Beweis dieser Behauptung für Funktionen im Sinne unserer Definition folgt unmittelbar aus der Bemerkung, daß der Satz für Summe und Produkt mit Summanden bzw. Faktoren p, q gilt.

Die Wichtigkeit der kanonischen Transformation beruht auf folgendem Satze: Wenn irgend ein Wertepaar p_0, q_0 gegeben ist, das der Gleichung (15), Kap. 1, genügt, so kann man das Problem der Integration der kanonischen Gleichungen für eine Energiefunktion $H(pq)$ reduzieren auf das folgende Problem: Es ist eine Funktion S so zu bestimmen, daß mit

$$p = Sp_0S^{-1}, \quad q = Sq_0S^{-1} \quad (19)$$

die Funktion

$$H(pq) = SH(p_0q_0)S^{-1} = W \quad (20)$$

eine Diagonalmatrix wird. Gleichung (20), Kap. 1, ist das Analogon zur Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung; S entspricht in gewisser Weise der Wirkungsfunktion.

§ 4. Störungstheorie. Es sei vorgelegt das durch die Energiefunktion definierte mechanische Problem:

$$H = H_0(pq) + \lambda H_1(pq) + \lambda^2 H_2(pq) + \dots \quad (21)$$

Wir nehmen das durch die Energiefunktion $H_0(pq)$ definierte mechanische Problem als gelöst an; es seien also Lösungen p_0, q_0 bekannt, die der Bedingung $p_0q_0 - q_0p_0 = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}$ genügen und

Die Bedeutung der Gleichung (8), Kap. 1, beruht darauf, daß aus ihr der Hermitesche Charakter der Matrizen ρ , q folgt; denn nach (22), Kap. 1, wird ¹⁾

$$q^* = S^* q_0^* S^{*-1} = \bar{S}^{-1} \tilde{q}_0 \tilde{S} = \tilde{q},$$

und analog für ρ .

In erster Näherung folgt aus (26), Kap. 1, wie in der klassischen Theorie:

$$W_1 = \bar{H}_1; \quad (29)$$

so dann

$$S_1(mn) = \frac{H_1(mn)}{h\nu_0(mn)} (1 - \delta_{mn}). \quad (30)$$

Dieser Ausdruck erfüllt in der Tat die Bedingung (28), Kap. 1, wegen der Voraussetzung, daß H_1 eine Hermitesche Form ist. Nunmehr kann man die Energie in zweiter Näherung berechnen und findet:

$$W_2 = \bar{H}_2 + \frac{1}{h} \sum_l' \frac{H_1(nl) H_1(ln)}{\nu_0(nl)}, \quad (31)$$

wo der Akzent am Summenzeichen bedeutet, daß die Glieder mit verschwindendem Nenner ($l = n$) fortzulassen sind.

In dieser Weise kann man fortfahren und sukzessive alle Glieder der Reihen W und S bestimmen. Setzt man die Reihe für S in (22), Kap. 1, ein, so erhält man die Entwicklungen

$$\begin{aligned} q &= q_0 + \lambda q_1 + \lambda^2 q_2 + \dots, \\ \rho &= \rho_0 + \lambda \rho_1 + \lambda^2 \rho_2 + \dots \end{aligned}$$

mit bekannten Koeffizienten. So lautet z. B. die erste Näherung

$$\begin{aligned} q_1 &= S_1 q_0 - q_0 S_1, \\ \rho_1 &= S_1 \rho_0 - \rho_0 S_1; \end{aligned}$$

oder ausführlich:

$$\left. \begin{aligned} q_1(mn) &= \frac{1}{h} \sum_k' \left(\frac{H_1(mk) q_0(kn)}{\nu_0(mk)} - \frac{q_0(mk) H_1(kn)}{\nu_0(kn)} \right) \\ p_1(mn) &= \frac{1}{h} \sum_k' \left(\frac{H_1(mk) \rho_0(kn)}{\nu_0(mk)} - \frac{\rho_0(mk) H_1(kn)}{\nu_0(kn)} \right) \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Die Formeln (32), Kap. 1, bedeuten die Ergebnisse der Kramersschen Dispersionstheorie ²⁾ im Grenzfall unendlich kleiner Frequenz des äußeren Feldes; diese Möglichkeit einer einfachen Ableitung der sonst auf Grund von Korrespondenzbetrachtungen gewonnenen Formeln scheint uns sehr

¹⁾ Man beachte die Rechenregel $(\tilde{a}\tilde{b}) = \tilde{b}\tilde{a}$.

²⁾ H. A. Kramers, Nature **113**, 673, 1924; **114**, 310, 1924. Vgl. auch R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921; R. Ladenburg und F. Reiche, Naturwiss. **11**, 584, 1923.

zugunsten der hier versuchten Theorie zu sprechen. Gleichung (31), Kap. 1, wurde von Born¹⁾ durch Umdeutung der entsprechenden klassischen Formeln erhalten. Die Glieder $m = n$ der Gleichung (32), Kap. 1, entsprechen der Kramersschen Formel für das gewöhnliche Dispersionslicht, die anderen Glieder $m \neq n$ entsprechen den von Kramers und Heisenberg²⁾ angegebenen Formeln für das „Streulicht der Kombinationsfrequenzen“. Die letzteren Ausdrücke wurden von Pauli³⁾ zur Berechnung der Intensitäten der in äußeren elektrischen Feldern auftretenden (sonst „verbotenen“) Übergänge bei Hg benutzt. Für die Ableitung der allgemeinen Dispersionsformeln (wenn die Frequenz des äußeren Feldes nicht verschwindet) sind noch allgemeinere Betrachtungen über die Wirkung zeitlich veränderlicher äußerer Kräfte notwendig, zu denen wir jetzt übergehen werden.

§ 5. Systeme, bei denen die Zeit explizite in der „Energiefunktion“ vorkommt. Die Behandlung der quantenmechanischen Wirkung äußerer Kräfte, die explizite von der Zeit abhängen, scheint uns deshalb von besonderem Interesse, weil bei diesem Problem einige Unterschiede zwischen der quantentheoretischen und der klassischen Mechanik charakteristisch zu Tage kommen. Das Problem der Wirkung zeitlich veränderlicher äußerer Kräfte ist aufzufassen als Grenzfall des Problems der Wechselwirkung zweier Systeme, wobei der Einfluß der Wechselwirkung auf das eine System (es heiße A) so gering ist, daß die Wirkungen auf das andere System (B) durch diesen Einfluß nicht verändert werden. Betrachten wir also jetzt vom Standpunkt der Quantenmechanik die Kopplung zweier Systeme A, B ; die Hamiltonsche Funktion zerfalle in drei Teile $H_A, \lambda H_B$ und $\varepsilon \lambda H_{AB}$ (λ sei ein zunächst willkürlicher Parameter, ε eine kleine Größe). Das System A sei bekannt. Zur Berechnung der Bewegungen von B genügt es in der klassischen Theorie, wenn man für die Koordinaten von B die Bewegungsgleichungen [aus der Hamiltonschen Funktion $\lambda (H_B + \varepsilon H_{AB})$] aufstellt, wobei man für die Koordinaten von A ihre Lösungen als Funktion der Zeit (für die bestimmten vorliegenden Werte der Konstanten in A) einsetzt. Hierdurch tritt eben bei Vernachlässigung der Rückwirkung neben der Konstanten von A nur die Zeit als neue Variable im Störungsproblem für B auf. In der Quantenmechanik liegen die Verhältnisse ebenso, wenn wir uns auf die Störungen erster Ordnung (d. h. die mit ε proportionalen Glieder

1) M. Born, ZS. f. Phys. **26**, 379, 1924.

2) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925,

3) W. Pauli, Verhandl. d. dän. Akad. d. Wiss. (Im Erscheinen.)

in den Koordinaten, Impulsen usw. von B) beschränken. Anders aber ist es bei den Störungen höherer Ordnung. Denn bei der Berechnung der Störungen höherer Ordnung kommen Produktbildungen vor aus Größen, von denen mehr als eine die Koordinaten von A implizite enthält. Dies bedeutet aber nach den Regeln der quantenmechanischen Produktbildung, daß es keineswegs genügt, die „äußeren Kräfte als Funktionen der Zeit“ für die bestimmten Werte der Konstanten in A zu kennen, sondern diese äußeren Kräfte müssen uns für alle Werte der Konstanten bekannt sein. Damit scheint aber der Begriff der äußeren Kräfte eigentlich den Sinn zu verlieren. Die Auflösung dieser Schwierigkeit scheint uns in der Bemerkung zu liegen, daß die Rückwirkung selbst zu Gliedern der Ordnung $\lambda \varepsilon^3$ in den Koordinaten von B Anlaß gibt, daß also eine gleichzeitige Vernachlässigung der Rückwirkung und Berechnung der Glieder mit ε^3 in B nur dann einen Sinn hat, wenn auch λ als sehr klein betrachtet werden kann, d. h. physikalisch, wenn eine Abänderung der Größen in A um Beträge von der Ordnung der entsprechenden Größen in B keine merkliche Änderung der Wirkung von A auf B herbeiführen würde. In dieser Annäherung aber läßt sich auch die quantenmechanische Produktbildung und daher die Berechnung der Störungen höherer Ordnung in ε wieder durchführen, und zwar reduzieren sich die Regeln dieser Produktbildung einfach auf die der klassischen Multiplikation, da ja die in H_{AB} eingehenden Koordinaten, Amplituden und Frequenzen in dieser Näherung nicht von den Konstanten in A abhängen. In diesem Sinne könnte z. B. die Wirkung eines starken elektromagnetischen Wechselfeldes auf ein Atom durchaus als Wirkung einer „äußeren Kraft“ unter Vernachlässigung der Rückwirkung berechnet werden, da die Energie des Feldes im Vergleich zu der des Atoms als unendlich angesehen werden kann. Auch die Wirkung einer α -Partikel auf die Elektronen eines Atoms könnte wegen der relativ großen Energie der α -Partikel als „äußere Kraft“, wie in der klassischen Theorie aufgefaßt werden und auch die Fourierentwicklung der dabei auf die Elektronen wirkenden Kraft nach der Zeit wäre in dieser Näherung die klassische. Aber die Wirkung der Kräfte eines einzelnen Atoms auf ein anderes kann niemals als Wirkung äußerer Kräfte gedeutet werden — d. h. nur in den Gliedern erster Ordnung, in denen eine solche Deutung stets möglich ist —, da für die Glieder höherer Ordnung die Vernachlässigung der Rückwirkung zu falschen Resultaten führen würde.

Das Ergebnis unserer Überlegungen fassen wir dahin zusammen: Unter gewissen Voraussetzungen hat es, wie in der klassischen Theorie,

einen Sinn, von der Wirkung bestimmter zeitlich veränderlicher Kräfte auf das Atom zu sprechen. In diesem Falle gelten für das Rechnen mit der explizite auftretenden Zeit die Rechenregeln der klassischen Theorie: Sei z. B. das äußere Kraftfeld periodisch mit der Periode ν_0 , so lautet das allgemeine Glied einer Koordinate q :

$$q(mn, \tau) \cdot e^{2\pi i [\nu(mn) + \tau \nu_0] t}, \quad (33)$$

das allgemeine Glied von q^2 :

$$\sum_{k, \tau'} q(mk, \tau - \tau') q(kn, \tau') e^{2\pi i [\nu(mn) + \tau \nu_0] t}. \quad (34)$$

Der Fall der zeitlich veränderlichen äußeren Kräfte scheint uns deshalb ein bemerkenswertes Beispiel für den korrespondenzmäßigen Übergang der quantentheoretischen Kinematik in die klassische.

Wenn es sich nur um die Berechnung der Wirkungen erster Ordnung der äußeren Kräfte handelt, so bleiben die durch die folgenden Rechnungen zu gewinnenden Resultate auch richtig, wenn die am Anfang genannten Voraussetzungen nicht erfüllt sind — in genauer Analogie zur klassischen Theorie.

Nach den vorausgehenden Überlegungen läßt sich die mathematische Behandlung der Systeme, in denen (bei Gültigkeit der erwähnten Voraussetzungen) die Zeit explizite auftritt, einfach in Analogie zu den entsprechenden klassischen Methoden durchführen. Nehmen wir wieder an, die äußere Kraft sei periodisch in der Zeit mit der Periode ν_0 , die Hamiltonsche Funktion sei ¹⁾

$$H = H(\rho_k q_k, \cos 2\pi \nu_0 t). \quad (35)$$

Dann führen wir einen neuen Freiheitsgrad mit den Variablen q' , p' ein und nehmen als Hamiltonsche Funktion des neuen Problems, in dem die Zeit nicht mehr explizite vorkommt:

$$H' = H(\rho_k q_k; q') + 2\pi \nu_0 \sqrt{1 - q'^2} p'. \quad (36)$$

Die kanonischen Gleichungen für ρ_k , q_k bleiben dabei die bisherigen, nur steht für $\cos 2\pi \nu_0 t$ stets q' . Die neu dazu kommenden Gleichungen heißen:

$$\left. \begin{aligned} \dot{q}' &= \frac{\partial H'}{\partial p'} = 2\pi \nu_0 \sqrt{1 - q'^2}, \\ \dot{p}' &= -\frac{\partial H'}{\partial q'} = -\frac{\partial H}{\partial q'} + 2\pi \nu_0 \frac{q'}{\sqrt{1 - q'^2}} \cdot p'. \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

¹⁾ Wir nehmen hier einen Augenblick die Ergebnisse des nächsten Kapitels über Systeme mit mehreren Freiheitsgraden vorweg.

Die erste Gleichung sagt aus, daß q' wirklich (bis auf willkürliche Wahl des Anfangspunktes der Zeit) gleich $\cos 2\pi\nu_0 t$ wird, so daß die kanonischen Gleichungen für p_k, q_k dieselbe Form haben, wie beim früheren Problem; die zweite Gleichung (37), Kap. 1, gibt eine Bestimmung von p' . Durch (36), Kap. 1, ist also das Problem (35), Kap. 1, wirklich auf die sonst behandelten Fälle zurückgeführt.

Uns interessiert vor allem die Frage, welche Veränderungen wir an den Störungsformeln (25), Kap. 1, vorzunehmen haben, wenn die Zeit explizite in H_1, H_2, \dots , nicht aber in H_0 auftritt. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Störungsformeln für unseren Fall aus den früheren dadurch hervorgehen, daß überall, wo früher ein Glied der Form $H_0 S_r - S_r H_0$ auftrat, jetzt $H_0 S_r - S_r H_0 + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial S_r}{\partial t}$ gesetzt wird. (H_0 kommt nur in solchen Verbindungen vor). Also heißen die niedrigsten Ordnungen der neuen Störungsformeln:

$$\left. \begin{aligned} H_0(p_0, q_0) &= W_0, \\ S_1 H_0 - H_0 S_1 - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial S_1}{\partial t} + H_1 &= W_1, \\ S_2 H_0 - H_0 S_2 - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial S_2}{\partial t} + \left(H_0 S_1 - S_1 H_0 + \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial S_1}{\partial t} \right) S_1 \\ &\quad + S_1 H_1 - H_1 S_1 + H_2 = W_2, \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} (38)$$

Wir möchten vermuten, daß diese Formeln (38), Kap. 1, auch dann gelten, wenn die Annahme, daß die äußeren Kräfte periodisch in der Zeit seien, nicht zutrifft — obwohl wir diese Annahme bei der Ableitung der Formeln benutzt haben.

Die Gleichungen erster Ordnung der Formeln (38), Kap. 1, die ja auch noch richtig bleiben, wenn die Voraussetzungen der „äußeren Kräfte“ nicht mehr erfüllt sind, beantworten zusammen mit (22), Kap. 1:

$$\begin{aligned} q &= q_0 + \lambda(S_1 q_0 - q_0 S_1), \\ p &= p_0 + \lambda(S_1 p_0 - p_0 S_1), \end{aligned}$$

die Fragen der Dispersionstheorie in einem allgemeinen Sinne. In der Tat, setzen wir:

$$H_1 = E \cdot e q_0 \cos 2\pi\nu_0 t,$$

so folgt

$$\left. \begin{aligned} H_1(mn, 1) &= \frac{Ee}{2} q_0(mn), & H_1(mn, -1) &= \frac{Ee}{2} q_0(mn), \\ S_1(mn, 1) &= \frac{Ee}{2h} \frac{q_0(mn)}{\nu_0(mn) + \nu_0}, & S_1(mn, -1) &= \frac{Ee}{2h} \frac{q_0(mn)}{\nu_0(mn) - \nu_0} \end{aligned} \right\} (39)$$

Daraus folgt [vgl. (22), Kap. 1]

$$q_1(mn, +1) = \frac{Ee}{2h} \sum_k \left(\frac{q_0(mk)q_0(kn)}{\nu_0(mk) + \nu_0} - \frac{q_0(mk)q_0(kn)}{\nu_0(kn) + \nu_0} \right). \quad (40)$$

Wenn wir noch annehmen, daß wir kartesische Koordinaten, d. h. $p = m\dot{q}$ haben:

$$q_1(mn, 1) = \frac{Ee}{2h \cdot 2\pi i m} \sum_k \frac{q_0(mk)p_0(kn) - p_0(mk)q_0(kn)}{(\nu_0(mk) + \nu_0)(\nu_0(kn) + \nu_0)}; \quad (41)$$

ebenso

$$q_1(mn, -1) = \frac{Ee}{2h \cdot 2\pi i m} \sum_k \frac{q_0(mk)p_0(kn) - p_0(mk)q_0(kn)}{(\nu_0(mk) - \nu_0)(\nu_0(kn) - \nu_0)}. \quad (42)$$

Die Gleichungen (40), (41), (42), Kap. 1, stimmen überein mit den Formeln der Kramersschen Dispersionstheorie¹⁾. Besonders interessant scheint noch der Fall sehr hoher Frequenz des einfallenden Lichtes $|\nu_0| \gg |\nu_0(mk)|$ bzw. $|\nu_0(kn)|$. Dann erhält man in erster Näherung:

$$q_1 = -\frac{Ee}{h \cdot 2\pi i \nu_0^2 m} (\rho_0 q_0 - q_0 \rho_0) \cos 2\pi \nu_0 t$$

oder wegen (5), Kap. 1:

$$q_1 = +\frac{Ee}{4\pi^2 m \nu_0^2} \cos 2\pi \nu_0 t. \quad (43)$$

Dieses Ergebnis bedeutet, daß eben die quantenmechanische Vertauschungsrelation (5), Kap. 1, schließlich verursacht, daß für hinreichend hohe Frequenzen das Elektron sich bei der Streuung wie ein freies Elektron verhält. Das Streulicht der Frequenzen $\nu_0(mn) + \nu_0(m \neq n)$ verschwindet, das Streulicht der Frequenz ν_0 hat die bei Streuung durch ein freies Elektron zu erwartende Intensität²⁾.

Kapitel 2. Grundlagen der Theorie der Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden.

§ 1. Die kanonischen Bewegungsgleichungen; Störungstheorie bei nichtentarteten Systemen. Bei $f > 1$ Freiheitsgraden liegt es nahe, statt einer Darstellung der quantentheoretischen Größen durch zweidimensionale Matrizen eine solche durch $2f$ -dimensionale Matrizen zu wählen, entsprechend der $2f$ -dimensionalen Mannigfaltigkeit der stationären Zustände im klassischen J -Raum:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{q}_k &= (q_k(n_1 \dots n_f, m_1 \dots m_f)), \\ \mathbf{p}_k &= (p_k(n_1 \dots n_f, m_1 \dots m_f)). \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

¹⁾ Vgl. die Diskussion der für $\nu_0 = 0$ gewonnenen Resultate auf S. 567.

²⁾ Vgl. die Arbeiten von W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925; W. Thomas, Naturwiss. **13**, 627, 1925; F. Reiche und W. Thomas, ZS. f. Phys. **34**, 510, 1925.

Doch ist diese Darstellung, wengleich unter Umständen sehr bequem und übersichtlich, durchaus nicht notwendig. Auch bei mehreren Freiheitsgraden werden die dynamischen Grundgleichungen die Form von Matrixgleichungen haben; aber die Matrizen können auch zweidimensional geschrieben werden, wie bisher. Denn schon bei einem Freiheitsgrad zeigte sich, daß die in der Zeilenanordnung der Matrizen zum Ausdruck kommende Reihenfolge der stationären Zustände (im Gegensatz zur bisherigen Theorie) ganz beliebig und durch keine innere Eigenschaft des Systems bestimmt ist. Diese Bemerkung kann nun ohne weiteres auf die mehrdimensionalen Matrizen übertragen werden; man kann beliebige Umordnungen vornehmen, speziell auch die $2f$ -dimensionalen Matrizen in zweidimensionale verwandeln. Denn die grundlegenden Definitionen der Addition und Multiplikation sowie der zeitlichen Differentiation sind offenbar ganz unabhängig von irgendwelchen Ordnungsbeziehungen zwischen den Zeigersystemen n_1, n_2, \dots, n_f , welche einzeln genommen die Zustände, paarweise die Übergänge bezeichnen.

Es ist danach auch klar, daß die allgemeinen Regeln der Matrizenanalysis, wie sie in I., Kap. I, und in Kap. 1 dieser Arbeit dargelegt wurden, ohne weiteres auch in der Theorie der Systeme von mehreren Freiheitsgraden anzuwenden sind. Ebenso überträgt sich unmittelbar die Ableitung der Bewegungsgleichungen aus dem Variationsprinzip von I., Kap. II, so daß wir sogleich anschreiben können:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}; \quad \dot{p}_k = - \frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (2)$$

Als wesentlich neue, über die Theorie der Systeme mit einem Freiheitsgrad hinausgehende Annahme kommen bei mehreren Freiheitsgraden die allgemeinen Vertauschungsrelationen der p_k und q_k hinzu. Ebenso wie bei einem Freiheitsgrad würde ja das Rechnen mit den quantentheoretischen Größen in gewisser Weise unbestimmt, wenn nicht die „Vertauschungsrelationen“ angegeben würden.

Als naheliegende Verallgemeinerung von (5), Kap. 1, bieten sich folgende Gleichungen dar:

$$\left. \begin{aligned} p_k q_l - q_l p_k &= \frac{h}{2\pi i} \delta_{kl} \\ p_k p_l - p_l p_k &= 0, \\ q_k q_l - q_l q_k &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Wenn H die (symmetrisierte) Energiefunktion bedeutet, kann auf Grund dieser Beziehungen (2), Kap. 2, ersetzt werden durch

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}. \quad (2')$$

Ferner folgt aus diesen Relationen¹⁾, wie oben in Kap. 1 dieser Arbeit:

$$\left. \begin{aligned} p_k f(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f) - f p_k &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f}{\partial q_k}, \\ f q_k - q_k f &= \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial f}{\partial p_k}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Der Beweis von Energiesatz und Frequenzbedingung wird dann aus (2') und (4), Kap. 2, wie in Kap. 1 geführt. Ebenso läßt sich auf Grund von (3) und (4) zeigen, daß immer dann, wenn für ein System P_k, Q_k die Relationen (3), Kap. 2, erfüllt sind und die Energiefunktion als analytische Funktion der P_k und Q_k gegeben ist, die kanonischen Bewegungsgleichungen (2'), Kap. 2, gelten.

Man wird also eine Transformation der Variablen p_k, q_k in neue Variablen P_k, Q_k dann als „kanonisch“ bezeichnen, wenn sie die Relation (3), Kap. 2, ungeändert läßt.

Eine sehr allgemeine Klasse solcher Transformationen ist wieder durch die Formeln

$$\left. \begin{aligned} P_k &= S p_k S^{-1}, \\ Q_k &= S q_k S^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

gegeben. Diese Transformation hat auch wieder die Eigenschaft, jede Funktion $f(PQ)$ überzuführen in

$$f(P_1, \dots, P_f, Q_1, \dots, Q_f) = S f(p_1, \dots, p_f, q_1, \dots, q_f) S^{-1}. \quad (6)$$

Wenn ein System $p_1^0, \dots, p_f^0, q_1^0, \dots, q_f^0$ bekannt ist, das den Gleichungen (3), Kap. 2, genügt, so reduziert sich das Problem der Integration der Gleichungen (2), Kap. 2, wieder auf das andere Problem: Es ist eine Funktion S zu suchen, die den Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} p_k &= S p_k^0 S^{-1}, \\ q_k &= S q_k^0 S^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (5a)$$

genügt, und die

$$H(p, q) = S H(p^0, q^0) S^{-1} = W \quad (7)$$

in eine Diagonalmatrix überführt.

Gleichung (7) stellt wieder das Analogon zur Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung dar.

¹⁾ Die physikalische Bedeutung dieser Relationen bei der Dispersionstheorie wird diskutiert von H. A. Kramers, *Physika*, Dez. 1925.

Die Gleichungen (3), Kap. 2, zusammen mit (2), Kap. 2, würden offenbar viel zu viel Forderungen an die $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$ stellen, wenn alle diese Gleichungen voneinander unabhängig wären. Es muß als eine interessante mathematische Aufgabe angesehen werden, die Gleichungen (3) aus einem Minimum unabhängiger und widerspruchsfreier Voraussetzungen abzuleiten; doch soll auf diese Frage hier nicht eingegangen werden. Wir begnügen uns mit der Bemerkung, daß

$$\frac{d}{dt} \sum_k (\mathbf{p}_k \mathbf{q}_k - \mathbf{q}_k \mathbf{p}_k) = 0$$

aus den Bewegungsgleichungen (1), Kap. 2, allgemein zu folgern ist. Dagegen soll allgemein gezeigt werden, daß die Gleichungen (3), Kap. 2, zusammen mit den Bewegungsgleichungen (2), Kap. 2, bzw. der gleichwertigen Forderung (7), Kap. 2, erfüllbar sind (natürlich von singulären Ausnahmefällen abgesehen).

Dieser Beweis ist zu liefern im Zusammenhang mit der Verallgemeinerung der Störungstheorie von Kap. 1, § 4, für beliebig viele Freiheitsgrade. Wir denken uns die Energiefunktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ derart als

$$H = H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \lambda H_1(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \lambda^2 H_2(\mathbf{p}, \mathbf{q}) + \dots \quad (8)$$

geschrieben, daß

$$H_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_{k=1}^f H^{(k)}(\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k)$$

wird. Für $\lambda = 0$ haben wir also f ungekoppelte Systeme von je einem Freiheitsgrad; die f Probleme

$$H = H^{(k)}(\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k)$$

seien gelöst durch

$$\mathbf{q}_k = \mathbf{q}_k^0, \quad \mathbf{p}_k = \mathbf{p}_k^0$$

mit $\mathbf{q}_k^0, \mathbf{p}_k^0$ als zweidimensionalen Matrizen

$$\mathbf{q}_k^0: (q_k^0(n, m)); \quad \mathbf{p}_k^0: (p_k^0(n, m)). \quad (10)$$

Wenn wir diese f ungekoppelten Systeme formal als ein einziges System von f Freiheitsgraden betrachten, so sind die $\mathbf{q}_k^0, \mathbf{p}_k^0$ als $2f$ -dimensionale Matrizen

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{q}_k^0 &= (q_k^0(n_1 \dots n_f; m_1 \dots m_f)), \\ \mathbf{p}_k^0 &= (p_k^0(n_1 \dots n_f; m_1 \dots m_f)) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

darzustellen, für welche gilt:

$$\begin{aligned} q_k^0(n_1 \dots n_f; m_1 \dots m_f) &= \delta_k q_k^0(n_k, m_k), \\ p_k^0(n_1 \dots n_f; m_1 \dots m_f) &= \delta_k p_k^0(n_k, m_k), \end{aligned}$$

wobei $\delta_k = 1$, wenn $n_j = m_j$ für alle j außer $j = k$, $\delta_k = 0$, wenn für irgend ein j ($\neq k$) nicht $n_j = m_j$ ist. Daraus aber erkennt man: Erstlich bleiben die Gleichungen

$$p_k^0 q_k^0 - q_k^0 p_k^0 = \frac{h}{2\pi i} \mathbf{1}, \quad (12)$$

ursprünglich für die zweidimensionalen Matrizen (10), Kap. 2, geltend, auch für die $2f$ -dimensionalen Matrizen (11), Kap. 2, in Kraft. Zweitens ergeben sich die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} p_k^0 q_l^0 - q_l^0 p_k^0 &= 0 \text{ für } l \neq k, \\ p_k^0 p_l^0 - p_l^0 p_k^0 &= q_k^0 q_l^0 - q_l^0 q_k^0 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Für $\lambda = 0$ gelten daher wirklich alle Gleichungen (13), Kap. 2. Es soll gezeigt werden, daß p, q derart bestimmt werden können, daß (3), Kap. 2, auch für die höheren Näherungen gleichzeitig mit $H = W$ erfüllt wird. Vorauszusetzen ist dabei wiederum, daß das System H_0 als nicht-entartet gewählt wurde, d. h. daß unter den Diagonalgliedern von H_0 bei Einsetzen von $q = q^0, p = p^0$ keine zwei gleich sind. In diesem Falle haben wir nur wieder den Ansatz (5a), Kap. 2,

$$q_k = S q_k^0 S^{-1}; \quad p_k = S p_k^0 S^{-1} \quad (14)$$

zu machen und

$$S = 1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots$$

derart zu bestimmen, daß die Gleichung $H = W$ erfüllt wird. Die Gleichungen (3), Kap. 2, sind dann sämtlich auch befriedigt, da sie durch (14) in (12), (13) übergehen. Also ist der verlangte Beweis geführt.

Die Gleichungen (3) sind invariant gegenüber einer linearen orthogonalen Transformation der q_k und p_k . Denn setzt man

$$\begin{aligned} q'_k &= \sum_l a_{kl} q_l \\ p'_k &= \sum_l a_{kl} p_l \end{aligned} \quad \sum_l a_{kl} a_{jl} = \delta_{kj},$$

so wird

$$p'_k q'_i - q'_i p'_k = \sum_{h,j} a_{kh} a_{lj} (p_h q_j - q_j p_h) = \delta_{ki} \frac{h}{2\pi i}$$

und entsprechend für die anderen Relationen. Fordern wir daher die Bedingungen (3), Kap. 2, für ein kartesisches Koordinatensystem, so gelten sie auch in jedem andern kartesischen Koordinatensystem.

Anhangsweise sei hier noch darauf hingewiesen, daß ein wohl-bekannter Satz der klassischen Mechanik sich auf Grund der Festsetzungen (3), Kap. 2, ohne weiteres in die neue Theorie überträgt. Es sei

$$H = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{p_k^2}{m_k} + E_{\text{pot}}, \quad (15)$$

und E_{pot} eine homogene Funktion der Koordinaten vom Grade n . Es wird dann nach (3), Kap. 2:

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{n} \sum_k \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial q_k} q_k \quad (16)$$

und

$$\frac{d}{dt} \sum_k p_k q_k = \sum_k (\dot{p}_k q_k + p_k \dot{q}_k) = 2 E_{\text{kin}} - n E_{\text{pot}},$$

also für die Mittelwerte

$$\bar{E}_{\text{kin}} = \frac{n}{2} \bar{E}_{\text{pot}}. \quad (17)$$

Z. B. wird für $n = 2$ (harmonische Schwingungen) $\bar{E}_{\text{kin}} = \bar{E}_{\text{pot}}$ und für $n = -1$ (Coulombsche Kräfte) $\bar{E}_{\text{kin}} = -\frac{1}{2} \bar{E}_{\text{pot}}$.

§ 2. Entartete Systeme. Wir wollen nun die entarteten Systeme ins Auge fassen. Wird das Verschwinden einiger der Frequenzen $\nu(nm)$ zugelassen (der Einfachheit halber denken wir uns die Matrizen zweidimensional dargestellt), so kann die Energiekonstanz $\dot{H} = 0$ noch immer durch die in I und hier ausgeführten Überlegungen aus den Bewegungsgleichungen und den Vertauschungsregeln (3), Kap. 2, abgeleitet werden. Aber $\dot{H} = 0$ hat nicht mehr notwendig die Folge, daß H eine Diagonalmatrix ist, und der Beweis des Frequenzsatzes wird damit undurchführbar. Es sind also bei entarteten Systemen die Bewegungsgleichungen zusammen mit (3), Kap. 2, allein nicht ausreichend zur eindeutigen Festlegung der Eigenschaften des Systems, und es ist eine Verschärfung dieser Grundgleichungen nötig. Es liegt nahe anzunehmen, daß diese Verschärfung so zu fassen ist: Als Grundgleichungen sollen allgemein gewählt werden können die Vertauschungsrelationen und

$$H = W = \text{Diagonalmatrix}. \quad (18)$$

Durch diese Forderung ist offenbar die Gültigkeit der Frequenzbedingung auch für die entarteten Systeme gesichert. Sehr wahrscheinlich wird dabei auch (von singulären Fällen abgesehen) die Energie W stets eindeutig bestimmt sein. Dagegen werden die Koordinaten q_k nicht eindeutig festgelegt. Man kann sich, wenn man eine Lösung p_k, q_k von $H(p, q) = W$ besitzt, neue Lösungen verschaffen durch den Ansatz

$$\left. \begin{aligned} p' &= S p S^{-1}, \\ q' &= S q S^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Damit wird

$$H(p', q') = W' = S W S^{-1},$$

und die Forderung $\mathbf{W}' = \mathbf{W}$ ergibt $\mathbf{W}\mathbf{S} - \mathbf{S}\mathbf{W} = \dot{\mathbf{S}} \frac{h}{2\pi i} = 0$, also

$$\mathbf{S} = \text{const.} \quad (20)$$

Betrachten wir zunächst dieses Ergebnis in seiner Bedeutung für die nichtentarteten Systeme. Hier muß nach (20), Kap. 2, die Matrix \mathbf{S} eine Diagonalmatrix werden, und die Gleichungen (19), Kap. 2, bedeuten

$$\left. \begin{aligned} p'(nm) &= p(nm) S_n S_m^{-1}, \\ q'(nm) &= q(nm) S_n S_m^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (19')$$

wenn wir kurz S_n für $S(nn)$ schreiben.

Die Unbestimmtheit der Lösung, die hierdurch angezeigt ist, wird wesentlich herabgemindert durch die Forderung, daß auch die neue Lösung $\mathbf{p}' \mathbf{q}'$ eine „reelle“, durch Hermitesche Matrizen dargestellte Bewegung werden soll; denn das ergibt

$$|S_n S_m^{-1}| = |S_m S_n^{-1}|,$$

oder

$$|S_n| = |S_m|. \quad (21)$$

Die hier zutage tretende Unbestimmtheit bedeutet also eine Willkür der Phasenkonstanten; und zwar erhalten wir hier einen allgemeinen Beweis der schon in I aufgestellten Vermutung, daß in jedem Problem für jeden Zustand n je eine Phase φ_n unbestimmt bleibt. Man übersieht auch an Hand von (19'), in welcher Weise diese Phasen in die Elemente der Matrizen \mathbf{p}, \mathbf{q} eingehen. In Teil I wurde weiter vermutet, daß außer dieser beschriebenen Phasenwillkür bei nichtentarteten Systemen keine Nichteindeutigkeit mehr zu erwarten sei. Nun könnten wir offenbar bei der Störungsrechnung von Kap. 1, § 4, zu jeder der „periodischen“ Matrizen S_n noch eine konstante Matrix hinzu addieren. Doch bedeutet das natürlich nicht, daß in jeder Näherung neue unbestimmt bleibende Phasen hinzukommen. Man übersieht leicht, daß durch Ausnutzung dieser Möglichkeit keine allgemeinere Lösung \mathbf{p}, \mathbf{q} gefunden werden könnte, sofern $\mathbf{p}^0, \mathbf{q}^0$ von vornherein mit unbestimmten Phasen angenommen war.

Gehen wir nun zu entarteten Systemen über, so können wir aus (20) nicht mehr folgern, daß \mathbf{S} eine Diagonalmatrix sei, und es ergibt sich durch (19) wirklich die Möglichkeit, von \mathbf{p}, \mathbf{q} wesentlich verschiedene Lösungen \mathbf{p}', \mathbf{q}' abzuleiten. Es scheint, daß diese Nichteindeutigkeit in der Natur der Sache liegt. Die entarteten Systeme besitzen offenbar eine Labilität, dank deren durch beliebig kleine Störungen endliche Änderungen der Koordinaten herbeigeführt werden können, und die darin ihren mathematischen Ausdruck findet, daß bei völliger Abwesenheit von Störungen die Lösung der dynamischen

Gleichungen teilweise unbestimmt bleibt. Natürlich werden bei jedem einzelnen wirklichen Atom die für die physikalischen Eigenschaften des Systems, insbesondere die Übergangswahrscheinlichkeiten maßgebenden Koordinaten stets durch äußere Störungen oder durch die Vorgeschichte des Systems eindeutig festgelegt sein.

Wir wollen nun den Einfluß beliebiger Störungen auf das entartete System untersuchen. Sei also

$$H(p, q) = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots, \quad (22)$$

und sei p^0, q^0 eine beliebige, aber fest gewählte Lösung des ungestörten Problems:

$$H_0(p^0, q^0) = W_0. \quad (23)$$

Der Ansatz

$$p = S p^0 S^{-1}, \\ q = S q^0 S^{-1},$$

mit

$$S = S_0(1 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots), \quad (24)$$

$$S^{-1} = (1 - \lambda(S_1 + \lambda S_2 \dots) + \lambda^2 \dots) S_0^{-1}, \quad (25)$$

ergibt dann, wenn wir in $H_0, H_1 \dots$ die Argumente p^0, q^0 auslassen:

$$S_0 H_0 S_0^{-1} = W_0, \quad (26)$$

$$S_0 S_1 H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_1 S_0^{-1} + S_0 H_1 S_0^{-1} = W_1, \quad (27)$$

$$S_0 S_2 H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_2 S_0^{-1} + S_0 F_2(H_0, H_1, H_2; S_1) S_0^{-1} = W_2, \quad (28)$$

.....

$$S_0 S_r H_0 S_0^{-1} - S_0 H_0 S_r S_0^{-1} \\ + S_0 F_r(H_0, H_1 \dots H_r, S_1 \dots S_{r-1}) S_0^{-1} = W_r. \quad (29)$$

Das sind fast wieder die Gleichungen (26), Kap. 1, nur mit dem Unterschied, daß auf der linken Seite überall vorn mit S_0 und hinten mit S_0^{-1} multipliziert ist.

Die Gleichung (26), Kap. 2, ist bereits oben erörtert worden; es wird $S_0(n, m)$ gleich Null außer für verschwindendes $\nu_0(n, m)$. Die noch verbleibende Willkür in S_0 muß nun nach Möglichkeit ausgenutzt werden, um die nächste Gleichung lösbar zu machen. Es kann natürlich nicht von jeder Lösung von $H = H_0$, also insbesondere auch nicht von der ausgewählten p^0, q^0 erwartet werden, daß sie den Grenzfall $\lambda = 0$ der Lösung p, q des Problems (22), Kap. 2, liefert. Die Funktion S_0 soll dazu dienen, aus p^0, q^0 diejenige Lösung des entarteten Problems herzustellen, welche diese verlangte Eigenschaft besitzt.

Die Gleichung (27) kann umgeschrieben werden in

$$S_1 H_0 - H_0 S_1 + H_1 = S_0^{-1} W_1 S_0. \quad (30)$$

Um sie lösbar zu machen, muß S_0 so bestimmt werden, daß

$$\overline{H}_1 = S_0^{-1} W_1 S_0 \quad (31)$$

mit einer Diagonalmatrix W_1 wird. Für die gleichzeitige Befriedigung dieser Gleichung und der durch (26), Kap. 2, gestellten Forderungen kann hier natürlich ebensowenig eine allgemeine Anweisung gegeben werden, wie für die Bestimmung der säkulären Störungen in der klassischen Theorie. Später werden wir aber mit einer neuen, algebraischen Methode zu einer einfachen Behandlung einer großen Klasse von Entartungen gelangen (Kap. 3).

Ist (31), Kap. 2, erfüllt, so kann (30), Kap. 2, wie in Kap. 1 gelöst werden. Willkürlich bleiben dabei diejenigen Glieder $S_1(nm)$ von S_1 , für die $\nu_0(nm)$ verschwindet, und diese Unbestimmtheit muß benutzt werden, um in der nächsten Näherungsgleichung, die zu

$$S_2 H_0 - H_0 S_2 + F_2 = S_0^{-1} W_2 S_0 \quad (32)$$

umgeschrieben werden kann, die zur Lösbarkeit notwendige Beziehung

$$\overline{F_2(H_0, H_1, H_2; S_1)} = S_0^{-1} W_2 S_0 \quad (31')$$

mit einer Diagonalmatrix W_2 zu erfüllen. Die Fortsetzung des Verfahrens ist klar.

Die Schwierigkeit liegt darin, daß man in jeder Näherung Gleichungen zu befriedigen hat durch Matrizen, die schon größtenteils festgelegt sind, so daß nicht zu übersehen ist, ob diese Gleichungen wirklich lösbar sein werden. Es besteht jedoch bekanntlich eine ganz entsprechende Schwierigkeit in der klassischen Theorie. Beseitigt werden diese Schwierigkeiten wenigstens für die höheren Näherungen, wenn in irgend einer Näherung das System nichtentartet wird.

Seien z. B. in

$$\begin{aligned} q &= q^0 + \lambda q^{(1)} + \dots, \\ p &= p^0 + \lambda p^{(1)} + \dots \end{aligned}$$

$p^{(1)}, q^{(1)}$ wirklich bestimmt worden, so daß also mit

$$\begin{aligned} Q &= q_0 + \lambda q^{(1)} \\ P &= p^0 + \lambda p^{(1)} \end{aligned}$$

gilt:

$$H(PQ) = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 H'_2 + \lambda^3 H'_3 + \dots,$$

und sei

$$\nu_0(nm) + \lambda \nu_1(nm) \neq 0 \text{ für } n \neq m.$$

Wenn wir $W_0 + \lambda W_1$ kurz mit H'_0 bezeichnen und den Ansatz

$$p = S P S^{-1}$$

$$q = S Q S^{-1}$$

machen, so ist

$$S (H'_0 + \lambda^2 H'_2 + \lambda^3 H'_3 + \dots) S^{-1} = W$$

zu machen, was nach dem Verfahren von Kap. 1 durch

$$S = 1 + \lambda^2 S_2 + \lambda^3 S_3 + \dots$$

erzielt werden kann. Die Verallgemeinerung dieser Betrachtungen für den Fall, daß erst mit der r -ten Näherung ein nicht entartetes System $W = W_0 + \lambda W_1 + \dots + \lambda^r W_r$ erreicht wird, ergibt sich von selbst¹⁾.

Am Schluß scheint es uns noch wichtig, darauf hinzuweisen, daß die bekannten Konvergenzschwierigkeiten bei den Reihen der klassischen Störungstheorie, die in der Diskussion des Dreikörperproblems eine so große Rolle spielen, hier in der quantenmechanischen Störungstheorie nicht auftreten; vielmehr dürften hier die im Endlichen verlaufenden Bahnen im allgemeinen auch periodisch sein.

Kapitel 3. Zusammenhang mit der Theorie der Eigenwerte Hermitescher Formen.

§ 1. Allgemeine Methode. Im voranstehenden ist die Lösung der quantentheoretischen Grundgleichungen in möglichst engem Anschluß an die klassische Theorie entwickelt worden. Hinter diesem Formalismus der Störungstheorie verbirgt sich aber ein sehr einfacher, rein algebraischer Zusammenhang, und es lohnt sich wohl, diesen ans Licht zu ziehen. Denn abgesehen von der tieferen Einsicht in die mathematische Struktur der Theorie gewinnt man dabei auch den Vorteil, die von der Mathematik vorbereiteten Methoden und Ergebnisse verwerten zu können. So werden wir zu einer neuen Definition der Energiekonstanten („Terme“) gelangen, die auch im Falle aperiodischer Bewegungen, also kontinuierlich veränderlicher Indizes gültig bleibt. Hierdurch gewinnt man die Aussicht, Methoden zur direkten Energieberechnung ohne explizite Lösung des Bewegungsproblems zu finden, die der Sommerfeldschen Methode der komplexen Integration in der bisherigen Theorie entsprechen. Sodann werden wir die Störungen einer großen Klasse entarteter Systeme vollständig behandeln können, was mit den vorher erörterten Störungsmethoden noch nicht möglich war.

¹⁾ Die analogen Fälle der klassischen Mechanik sind von M. Born und W. Heisenberg, Ann. d. Phys. 74, 1, 1924, diskutiert worden.

Ist ein Problem von f Freiheitsgraden durch die Energiefunktion $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ vorgelegt, so können wir zunächst irgend ein System von Matrizen $\mathbf{p}_k^0 \mathbf{q}_k^0$ derart wählen, daß jedenfalls die Vertauschungsregeln (3), Kap. 2, erfüllt sind; z. B. können die $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$ eines Systems ungekoppelter harmonischer Oszillatoren genommen werden.

Dann kann man, wie oben Kap. 2, § 1, erwähnt, die dynamische Aufgabe, d. h. die Bestimmung der $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$, auch so formulieren:

Es soll eine Transformation $(\mathbf{p}_k^0 \mathbf{q}_k^0) \rightarrow (\mathbf{p}_k \mathbf{q}_k)$ gefunden werden, welche die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant läßt und zugleich die Energie in eine Diagonalmatrix verwandelt.

Man übersieht die Transformation von Matrizen am besten, wenn man sie als Koeffizientensysteme von linearen Transformationen bzw. bilinearen Formen auffaßt. Wir schicken daher einige bekannte Sätze der Algebra solcher Formen voraus.

Zu jeder Matrix $\mathbf{a} = (a(nm))$ gehört eine bilineare Form

$$A(xy) = \sum_{nm} a(nm) x_n y_m \quad (1)$$

zweier Reihen von Variablen x_1, x_2, \dots und y_1, y_2, \dots . Ist die Matrix vom Hermiteschen Typus, d. h. ist die transponierte Matrix $\tilde{\mathbf{a}} = (a(mn))$ gleich der zur ursprünglichen konjugiert komplexen Matrix:

$$\tilde{\mathbf{a}} = \mathbf{a}^*, \quad a(mn) = a^*(nm), \quad (2)$$

so nimmt die Form A reelle Werte an, wenn man für die Variablen y_n die konjugiert komplexen Werte x_n setzt:

$$A(xx^*) = \sum_{nm} a(nm) x_n x_m^*. \quad (1a)$$

Es sei an die leicht zu beweisende Rechenregel erinnert:

$$(\tilde{\mathbf{a}}\mathbf{b}) = \tilde{\mathbf{b}}\tilde{\mathbf{a}}. \quad (3)$$

Wir unterwerfen nun die x_n einer linearen Transformation

$$x_n = \sum_l v(ln) y_l \quad (4)$$

mit der (komplexen) Matrix $\mathbf{v} = (v(ln))$.

Dann geht die Form A über in:

$$A(xx^*) = B(yy^*) = \sum_{nm} b(nm) y_n y_m^* \quad (5)$$

mit

$$b(nm) = \sum_{kl} v(nk) a(kl) v^*(ml),$$

oder in Matrixschreibweise:

$$\mathbf{b} = \mathbf{v} \mathbf{a} \tilde{\mathbf{v}}^*. \quad (6)$$

Man sagt, die Matrix \mathbf{b} gehe durch die Transformation \mathbf{v} aus \mathbf{a} hervor.

Die Matrix \mathbf{b} ist wieder vom Hermiteschen Typus, denn es gilt nach (3), Kap. 3,

$$\tilde{\mathbf{b}} = \mathbf{v}^* \tilde{\mathbf{a}} \tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v}^* \mathbf{a}^* \tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{b}^*. \quad (7)$$

Wir nennen die Matrix \mathbf{v} orthogonal, wenn die zugehörige Transformation die Hermitesche Einheitsform

$$E(x x^*) = \sum_n x_n x_n^*$$

invariant läßt; nach dem soeben gewonnenen Resultat ist das dann und nur dann der Fall, wenn

$$\mathbf{v} \tilde{\mathbf{v}}^* = \mathbf{1}, \quad \text{oder} \quad \tilde{\mathbf{v}}^* = \mathbf{v}^{-1}. \quad (8)$$

So sind z. B. die in I, § 2, erwähnten Permutationsmatrizen reelle orthogonale Matrizen.

Bei endlicher Variablenzahl ist es bekanntlich immer möglich, eine Form orthogonal auf eine Summe von Quadraten zu transformieren [Hauptachsen-Transformation]¹⁾:

$$A(x x^*) = \sum_n W_n y_n y_n^*. \quad (9)$$

Für die Matrizen bedeutet das: Es gibt eine Matrix, für die

$$\mathbf{v} \tilde{\mathbf{v}}^* = \mathbf{1} \quad \text{und} \quad \mathbf{v} \mathbf{a} \tilde{\mathbf{v}}^* = \mathbf{v} \mathbf{a} \mathbf{v}^{-1} = \mathbf{W}, \quad (10)$$

wo $\mathbf{W} = (W_n \delta_{nm})$ eine Diagonalmatrix ist.

Bei unendlichen Matrizen gilt in allen bisher untersuchten Fällen ein analoger Satz; nur kann es vorkommen, daß rechter Hand der Index n außer einer Reihe diskreter Zahlen auch einen kontinuierlichen Wertebereich durchläuft, dem in (9) und in der Transformation (4) ein Integralbestandteil entspricht²⁾.

Die Größen W_n heißen „Eigenwerte“, ihre Gesamtheit ist das „mathematische“ Spektrum der Form, bestehend aus „Punkt“- und

¹⁾ Wir nennen die Koeffizienten der transformierten Form W_n , weil sie in der Quantendynamik die Bedeutung der „Energie“ haben.

²⁾ Die Theorie der quadratischen (bzw. Hermiteschen) Formen von unendlich vielen Variablen ist bisher hauptsächlich nur für eine besondere Klasse („beschränkte“ Formen) durchgeführt worden (D. Hilbert, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen; F. Hellinger, Crelles Journ. 136, 1, 1910). Hier handelt es sich aber gerade um nicht beschränkte Formen. Trotzdem dürfen wir wohl annehmen, daß die Sätze in der Hauptsache ebenso lauten.

„Strecken“-Spektrum. Dieses ist, wie wir sehen werden, mit dem „Term-spektrum“ der Physik identisch, während das „Frequenzspektrum“ durch Differenzbildung daraus entsteht.

Diese Hauptachsen-Transformation liefert uns nun unmittelbar die Lösung unseres dynamischen Problems: es sollte eine solche Transformation $(p^0 q^0) \rightarrow (p q)$ gefunden werden, welche die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant läßt und zugleich die Energie in eine Diagonalmatrix überführt.

Denn nach dem obigen Satze der Algebra gibt es eine orthogonale Matrix S , für die also

$$S \tilde{S}^* = 1, \quad \tilde{S}^* S = 1 \quad (11)$$

ist, von der Art, daß durch die Transformation

$$\left. \begin{aligned} p_k &= S p_k^0 \tilde{S}^* = S p_k^0 S^{-1}, \\ q_k &= S q_k^0 \tilde{S}^* = S q_k^0 S^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

1. der Hermitesche Charakter von p_k^0, q_k^0 auch für die p_k, q_k erhalten bleibt, 2. die Gleichungen (3), Kap. 2, invariant sind, 3. die Energie in eine Diagonalmatrix

$$H(p q) = S H(p^0 q^0) S^{-1} = W \quad (13)$$

übergeführt wird.

Wir wollen die Frage der Eindeutigkeit dieser Lösung diskutieren, vor allem, ob nicht durch eine andere orthogonale Transformation T andere Energiewerte erzeugt werden können. Angenommen, es wäre

$$T H(p^0 q^0) T^{-1} = W'$$

eine von W verschiedene Diagonalmatrix. Dann hätte man

$$T S^{-1} S H S^{-1} S T^{-1} = T S^{-1} W (T S^{-1})^{-1},$$

und unsere Frage bedeutet, ob es möglich ist, aus einer Diagonalmatrix W eine andere W' durch

$$W' = M W M^{-1}, \quad M \tilde{M}^* = 1 \quad (14)$$

zu bilden, derart, daß W' nicht durch Permutation der Diagonalglieder aus W zu erhalten ist.

Die Gleichung (14), Kap. 3, aber läßt sich schreiben

$$W' M - M W = 0,$$

und bedeutet daher

$$M(n m) (W'_n - W_m) = 0. \quad (14 a)$$

Aus der Orthogonalität von M folgt für $m = n$ insbesondere

$$\sum_k |M(n k)|^2 = 1, \quad \sum_k |M(k n)|^2 = 1;$$

folglich können bei festem n weder alle $M(nk)$ noch alle $M(kn)$ verschwinden. Dann ergibt aber (14a), Kap. 3, daß es zu jedem n sicherlich ein m gibt, für das $W'_n \equiv W_m$ ist, d. h. alle W'_n kommen unter den W_m vor. Und ebenso folgt auch das Umgekehrte.

Daher führen alle aus dem Ansatz (12), Kap. 3, (bei bestimmten $\mathbf{p}_k^0, \mathbf{q}_k^0$) ableitbaren Lösungen auf dieselben Werte für die Energien der stationären Zustände im Einklang mit der in Kap. 2 ausgesprochenen Vermutung, daß die vorkommenden Energien durch die dynamischen Grundgleichungen stets eindeutig bestimmt sind.

Entartete Systeme werden dadurch charakterisiert sein, daß mehrfache Eigenwerte vorkommen. Die Mehrfachheit des Eigenwertes W_n , d. h. die Anzahl der linear unabhängigen Lösungen $v(l_n)$ der Gleichung (4), Kap. 3, wird das statistische Gewicht des betreffenden Zustandes angeben.

Die Wichtigkeit der Gleichung (9), Kap. 3, für unsere physikalische Theorie beruht darauf, daß es in der Algebra endlicher oder beschränkter unendlicher Formen verschiedene Methoden¹⁾ gibt, die Eigenwerte einer Form zu bestimmen, ohne die Transformation wirklich durchzuführen. Man kann hoffen, daß solche Methoden bei der späteren Behandlung bestimmter physikalischer Systeme gute Dienste leisten werden.

§ 2. Anwendung auf die Störungstheorie. Im folgenden wollen wir zeigen, daß die hier dargelegte algebraische Auffassung des dynamischen Problems nicht nur zu genau den Formeln führt, die früher Kap. 1, § 4, im Anschluß an die Störungstheorie der klassischen Mechanik abgeleitet worden sind, sondern daß sie bei der Behandlung entarteter Systeme der bisherigen Theorie noch erheblich überlegen ist.

Wir nehmen also wieder an, H habe die Form

$$H = H_0 + \lambda H_1 + \lambda^2 H_2 + \dots,$$

wo das durch H_0 bestimmte dynamische Problem die Lösung $\mathbf{p}_k^0, \mathbf{q}_k^0$ hat. Diese Größen nehmen wir als die Ausgangskordinaten, aus denen durch eine orthogonale Transformation S die $\mathbf{p}_k, \mathbf{q}_k$ zu finden sind. Die vorausgesetzte Form von H bedeutet natürlich grundsätzlich keine Beschränkung der Allgemeinheit, insofern man ja von H stets einen Anteil H_0 von beliebiger, gewünschter Form abtrennen kann; nur wird die

¹⁾ Bei endlichen Formen sind die Eigenwerte die Wurzeln einer algebraischen Gleichung. Hier und auch bei beschränkten unendlichen Matrizen kann man sie z. B. nach dem Verfahren von Graeffe und Bernoulli bestimmen; siehe etwa C. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, § 3, S. 14, 15. Berlin, Springer, 1924.

Konvergenz der Potenzreihe nach λ wesentlich von der geschickten Wahl von H_0 abhängen.

Um die Hermitesche Form

$$\sum_{mn} H_{mn} x_m x_n^*$$

auf ihre Hauptachsen zu transformieren, kann man bekanntlich so verfahren:

Man suche die linearen Gleichungen

$$W x_k - \sum_l H(kl) x_l = 0 \quad (15)$$

zu lösen; das ist nur möglich für gewisse Werte des Parameters W , nämlich $W = W_n$, wo W_n wieder die Eigenwerte (Energiewerte) bedeuten. Wir nehmen zunächst an, daß keine Entartung vorliegt, also alle W_n verschieden sind. Dann gehört zu jedem W_n eine bis auf einen Faktor bestimmte Lösung $x_k = x_{kn}$; es gelten also die Identitäten

$$W_n x_{kn} - \sum_l H(kl) x_{ln} = 0,$$

$$W_m x_{km}^* - \sum_l H^*(kl) x_{lm}^* = 0.$$

Multipliziert man die erste mit x_{km}^* , die zweite mit x_{kn} und summiert über k , so folgt durch Subtraktion wegen des Hermiteschen Charakters von H :

$$(W_n - W_m) \sum_k x_{kn} x_{km}^* = 0.$$

Durch geeignete Wahl des Proportionalitätsfaktors kann man es ferner erreichen, daß

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1$$

ist. Folglich bilden die x_{kn} eine orthogonale Matrix

$$S = (x_{kn}).$$

Diese ist es gerade, welche die gegebene Form auf eine Quadratsumme transformiert; denn setzt man

$$x_k = \sum_n x_{kn} y_n$$

in die Form ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \sum_{kl} H(kl) x_k x_l^* &= \sum_{kl} \sum_{mn} H(kl) x_{km} x_{ln}^* y_m y_n^* \\ &= \sum_{mn} \sum_l W_m x_{lm} x_{ln}^* y_m y_n^* \\ &= \sum_m W_m y_m y_m^*. \end{aligned}$$

Nach unserer Voraussetzung haben nun die Koeffizienten der Gleichungen (15), Kap. 3, die Form:

$$H(kl) = \delta_{kl} W_l^0 + \lambda H_1(kl) + \lambda^2 H_2(kl) + \dots$$

Daher suchen wir die Lösung von (15), Kap. 3, durch Entwicklungen der Form:

$$\left. \begin{aligned} W &= W^0 + \lambda W^{(1)} + \lambda^2 W^{(2)} + \dots \\ x_k &= x_k^0 + \lambda x_k^{(1)} + \lambda^2 x_k^{(2)} + \dots \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

zu gewinnen. Setzen wir das in (15), Kap. 3, ein, so bekommen wir die Näherungsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } x_k^0 (W^0 - W_k^0) &= 0, \\ \text{b) } x_k^{(1)} (W^0 - W_k^0) &= -x_k^0 W^{(1)} + \sum_l H^{(1)}(kl) x_l^0, \\ \text{c) } x_k^{(2)} (W^0 - W_k^0) &= -(x_k^{(1)} W^{(1)} + x_k^0 W^{(2)}) \\ &\quad + \sum_l (H^{(1)}(kl) x_l^{(1)} + H^{(2)}(kl) x_l^0). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Aus (17a), Kap. 3, folgt, daß W gleich einem der W_k werden muß; denn sonst würden alle x_k^0 verschwinden, und dann würde man aus den folgenden Näherungsgleichungen auch das Verschwinden von $x_k^{(1)}, x_k^{(2)} \dots$ der Reihe nach erschließen können.

Nehmen wir nun das Ausgangssystem als nicht entartet, also alle W_k^0 als verschieden an, so lautet die Lösung von (17a), Kap. 3:

$$W = W_n^0; \quad x_{nn}^0 = y_n^0; \quad x_{kn}^0 = 0 \text{ für } k \neq n. \quad (18)$$

Dabei ist y_n^0 eine beliebige Zahl.

Setzen wir das in (17b), Kap. 3, ein, so hat man, je nachdem $k = n$ oder $k \neq n$ ist:

$$\begin{aligned} 0 &= y_n^0 (-W^{(1)} + H^{(1)}(nn)), \\ x_k^{(1)} (W_n^0 - W_k^0) &= H^{(1)}(kn) y_n^0 \quad k \neq n. \end{aligned}$$

Die Lösung lautet also:

$$W^{(1)} = H^{(1)}(nn); \quad x_{nn}^{(1)} = y_n^{(1)}; \quad x_{kn}^{(1)} = -\frac{H^{(1)}(kn)}{h v_0(kn)} y_n^0 \text{ für } k \neq n, \quad (19)$$

wo $y_n^{(1)}$ wiederum eine beliebige Zahl ist.

Nunmehr folgt ebenso aus (17c), Kap. 3:

$$\left. \begin{aligned} W^{(2)} &= H^{(2)}(nn) - \frac{1}{h} \sum_l \frac{H^{(1)}(nl) H^{(1)}(ln)}{v_0(ln)}, \\ x_{nn}^{(2)} &= y_n^{(2)} \\ x_{kn}^{(2)} &= \left(\frac{1}{h^2} \sum_l \frac{H^{(1)}(kl) H^{(1)}(ln)}{v_0(kn) v_0(ln)} - \frac{H^{(1)}(nn) H^{(1)}(kn)}{h^2 v_0(kn)^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{H^{(2)}(kn)}{h v_0(kn)} \right) y_n^0 - \frac{H^{(1)}(kn)}{h v_0(kn)} y_n^{(1)}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Wir betrachten nun den Fall, daß das Ausgangssystem entartet ist, und zwar sei W_n^0 ein r -facher Eigenwert; das bedeutet, die Gleichung (17 a), Kap. 3, hat die Lösung

$$\left. \begin{aligned} W &= W_n; x_{nn}^0 = y_{1,n}^0, x_{n,n+1}^0 = y_{2,n}^0 \dots \\ &\quad x_{n,n+r-1}^0 = y_{r,n}^0 \\ x_{kn}^0 &= 0 \text{ für } k \neq n, n+1, \dots, n+r-1. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Dann verschwindet die linke Seite von (17 b), Kap. 3, für

$$k = n, n+1, \dots, n+r-1;$$

das liefert (r) Gleichungen:

$$W^{(1)} y_{kn}^0 - \sum_{l=r}^r H^{(1)}(n+k, n+l) y_{ln}^0 = 0; k = 1, 2, \dots, r, \quad (24)$$

deren Koeffizientenschema wieder vom Hermiteschen Typus ist.

Setzt man die Determinante gleich Null, so erhält man eine Säkulargleichung vom r -ten Grade für $W^{(1)}$:

$$\text{Det. } (W^{(1)} \delta_{kl} - H^{(1)}(n+k, n+l)) = 0, \quad (25)$$

deren Wurzeln sicherlich reell sind. Zu jeder Wurzel gehören eine oder mehrere unabhängige Lösungen der Gleichungen (24), Kap. 3.

Wählt man eine solche Lösung aus, so kann man für diese das Näherungsverfahren fortsetzen; doch soll das hier nicht weiter ausgeführt werden.

Es genügt uns, eingesehen zu haben, daß man mit unserer algebraischen Methode alle Entartungen von endlicher Vielfachheit beherrscht, d. h. sie auf die Lösung von algebraischen Gleichungen zurückführen kann. Wenn z. B. jeder Eigenwert zweifach ist, also zu jedem eine verschwindende Frequenz $\nu_0(nm)$ gehört, so führt das Störungsproblem auf eine quadratische Gleichung

$$\begin{vmatrix} W^{(1)} - H^{(1)}(n, n) & -H^{(1)}(n, n+1) \\ -H^{(1)}(n+1, n) & W^{(1)} - H^{(1)}(n+1, n+1) \end{vmatrix} = 0.$$

Dieser Fall liegt vor, wenn zwei ursprünglich gleiche, nicht entartete Systeme (wobei alle Frequenzen eines einzelnen Systems verschieden sein sollen) durch irgendwelche Kräfte gekoppelt werden.

Eine interessante Bedeutung hat ferner die Orthogonalitätsrelation

$$\sum_k x_{kn}^0 x_{kn}^{*0} = 1$$

bei entarteten Systemen. Wegen (23) geht diese Relation über in

$$\sum_{l=1}^r y_{ln}^0 y_{ln}^{*0} = 1.$$

Hieraus folgt, wenn m irgend eine Zahl der Reihe $n, n + 1, \dots, n + r - 1$, und k irgend eine Zahl außerhalb dieser Reihe bedeutet, daß die Summen

$$\sum_{m=n}^{n+r-1} p^0(mk) p^{*0}(mk),$$

$$\sum_{m=n}^{n+r-1} q^0(mk) q^{*0}(mk)$$

auch bei Entartung eindeutig bestimmt sind, d. h. daß diese Summen gegen die Transformationen, die nach (19), Kap. 2, bei Entartung aus gewissen Lösungen p, q neue, davon wesentlich verschiedene Lösungen p', q' hervorgehen lassen, invariant sind. Dieses Ergebnis gibt eine mathematische Darstellung der sogenannten spektroskopischen Stabilität, die in den neueren Theorien über die Feinstrukturintensitäten (vgl. Kap. 4) eine wichtige Rolle gespielt hat.

§ 3. Kontinuierliche Spektren. Das gleichzeitige Auftreten von kontinuierlichen Spektren und Linienspektren als Lösungen derselben Bewegungsgleichungen und derselben Vertauschungsrelationen schien uns ein besonders wesentlicher Zug der neuen Theorie. Trotz dieses engen Zusammenhangs beider Arten von Spektren bestehen aber zwischen den kontinuierlichen und den diskreten Spektren mathematisch wie physikalisch charakteristische Unterschiede, entsprechend dem Unterschied zwischen Fourierreihe und Fourierintegral in der klassischen Theorie; es erscheint uns deshalb notwendig, auch die Behandlung der kontinuierlichen Spektren hier in groben Umrissen darzustellen. Die mathematische Theorie der bei unendlichen quadratischen Formen auftretenden Streckenspektren ist im Anschluß an die grundlegenden Untersuchungen von Hilbert ausführlich entwickelt worden von Hellinger (l. c.) für den Fall beschränkter quadratischer Formen. Wenn wir uns hier erlauben, die Ergebnisse Hellingers auf die bei uns auftretenden unbeschränkten Formen zu übertragen, so scheint uns dies deshalb berechtigt, weil die Methoden Hellingers offenbar vollständig dem physikalischen Sinne des gestellten Problems entsprechen.

Betrachten wir zunächst kurz das klassische Analogon unseres Problems, die aperiodische Bewegung und ihr Fourierintegral. Während in einer Fourierreihe zu einer Schwingung $e^{2\pi i \nu t}$ stets eine gewisse Amplitude $a(\nu)$ gehört, tritt beim Fourierintegral an Stelle von $a(\nu)$ eine Größe der Form $\varphi(\nu) d\nu$, wo man $\varphi(\nu)$ gewissermaßen als Amplitudendichte pro Frequenzintervall $d\nu$ bezeichnen kann. In ähnlicher Weise

kann man, was physikalisch unmittelbar einleuchtet, alle Größen, wie Intensität, Polarisation usw., stets nur auf einen Frequenzbereich $d\nu$ zwischen ν und $\nu + d\nu$ beziehen, nicht aber auf eine bestimmte Frequenz selbst. Ganz ähnliche Verhältnisse werden wir auch in der Quantenmechanik zu erwarten haben. An Stelle der Größen $q(kl)$ werden Größen der Form $q(k, W) dW$ bzw. $q(W, W') dW dW'$ treten, je nachdem der eine der beiden Indizes oder beide im kontinuierlichen Gebiet liegen. Ja, an Stelle der Energie W selbst wird eine „Gesamtenergie“ pro Intervall dW treten müssen, da ja im kontinuierlichen Gebiet die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom eine ganz bestimmte Energie W hat, Null ist. Um über diese Fragen Klarheit zu schaffen, werden wir im folgenden die mathematische Theorie nach Hellinger kurz skizzieren.

Bei unendlichen quadratischen Formen kann der Fall eintreten, daß die Form

$$\sum_{mn} H(mn) x_m x_n^*$$

nicht durch eine orthogonale Substitution in die Gestalt $\sum_n W_n y_n y_n^*$ übergeführt werden kann. Dann dürfen wir in Analogie zu den Ergebnissen bei beschränkten Formen annehmen, daß es eine Darstellung mit kontinuierlichem Spektrum

$$\sum_{mn} H(mn) x_m x_n^* = \sum_n W_n y_n y_n^* + \int W(\varphi) y(\varphi) y^*(\varphi) d\varphi \quad (26)$$

gibt, bei der die ursprünglichen Variablen durch eine „orthogonale Transformation“ mit neuen Variablen $y(n)$, $y(\varphi)$ zusammenhängen; nur muß man genauer auseinandersetzen, was man hier unter einer orthogonalen Transformation versteht.

Betrachten wir wieder die linearen Gleichungen (15), Kap. 3,

$$W x_k - \sum_l H(kl) x_l = 0, \quad (27)$$

so wird der betrachtete Fall eines Integralbestandteils in (26), Kap. 3, dann eintreten, wenn es nicht nur diskrete Werte W_n gibt, für die diese Gleichungen lösbar sind, sondern auch ein Kontinuum solcher Werte, eine oder mehrere „Strecken“ der W -Achse (Streckenspektrum). Für irgend einen Punkt W dieses Kontinuums existiert eine Lösung $x_l(W)$ (oder mehrere, was wir der Einfachheit halber ausschließen wollen); für zwei solche W -Werte, W' und W'' , gelten also die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} W' x_k(W') - \sum_l H(kl) x_l(W') &= 0, \\ W'' x_k^*(W'') - \sum_l H^*(kl) x_l^*(W'') &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

aus denen man, wie oben, schließt

$$(W' - W'') \sum_k x_k(W') x_k(W'') = 0. \quad (29)$$

Versucht man zu diesen Orthogonalitätsrelationen die Normierungsbedingung

$$\sum_k |x_k(W)|^2 = 1$$

hinzuzufügen, so sieht man, daß die Funktion der zwei Veränderlichen

$$\sum_k x_k(W') x_k(W'')$$

unstetig in einem schlimmen Sinne wäre, wenn sie überhaupt existierte. Tatsächlich konvergiert die betrachtete Summe nicht, stellt also auch keine Funktion dar.

Daher ist eine andere Art der Normierung notwendig. Nach Hellinger setzt man

$$\sum_k \left| \int x_k(W) dW \right|^2 = \varphi(W). \quad (30)$$

Die Reihe auf der linken Seite ist im allgemeinen konvergent und stellt eine monotone Funktion $\varphi(W)$ dar, die mit gewissen Einschränkungen willkürlich gewählt werden kann, da ja die $x_k(W)$ nur bis auf einen von k unabhängigen Faktor bestimmt sind. Auf die physikalische Bedeutung dieser Funktion $\varphi(W)$, durch welche die Lösungen $x_k(W)$ festgelegt werden, werden wir später eingehen. Hellinger nennt $\varphi(W)$ die „Basisfunktion“ und zeigt, daß sich die Orthogonalitätsbedingungen in folgende Form bringen lassen: Es seien \mathcal{A}_1 und \mathcal{A}_2 irgend zwei Intervalle des Streckenspektrums und \mathcal{A}_{12} das ihnen gemeinsame Teilstück (das auch fehlen kann); dann gilt:

$$\left. \begin{aligned} \sum_k \int_{\mathcal{A}_1} x_k(W') dW' \int_{\mathcal{A}_2} x_k(W'') dW'' &= \int_{\mathcal{A}_{12}} d\varphi(W) \\ &= \varphi(W^{(2)}) - \varphi(W^{(1)}), \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

wo $W^{(1)}, W^{(2)}$ die Endpunkte von \mathcal{A}_{12} sind. Rechts steht also Null, wenn die Strecken $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2$ sich nicht überdecken.

Denkt man sich die Intervalle $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_{12}$ sehr klein, so kann man symbolisch schreiben

$$\sum_k x_k(W') dW' \cdot x_k(W'') dW'' = d\varphi(W). \quad (32)$$

Diese Beziehung legt den Gedanken nahe, allgemein mit den Größen $x_k(W) dW$ als „Differentiallösungen“ von (27), Kap. 3, zu operieren, wobei man nur zu beachten hat, daß die betreffenden Gleichungen stets

Dann ergibt eine einfache Rechnung:

$$\sum_n W_n y_n y_n^* + \int W(\varphi) y(\varphi) y^*(\varphi) d\varphi = \sum_{kl} H(kl) x_k x_l^*. \quad (37)$$

Damit ist die Hauptachsentransformation ausgeführt.

Untersuchen wir nun weiter, welche Darstellung der Koordinaten- und Impulsmatrizen man mit Hilfe dieser orthogonalen Transformation erhält, d. h. was die Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} p &= S p_0 S^{-1} \\ q &= S q_0 S^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

oder allgemein

$$f(p, q) = S f(p_0, q_0) S^{-1} \quad (39)$$

hier bedeuten. Wir finden z. B. für p vier Typen von Elementen:

$$\left. \begin{aligned} p(mn) &= \sum_{kl} x_{km}^* p^0(kl) x_{ln} \\ p(m, W) dW &= \sum_{kl} x_{km}^* p^0(kl) x_l(W) dW, \\ p(W, n) dW &= \sum_{kl} x_k^*(W) dW \cdot p^0(kl) x_{ln}, \\ p(W', W'') dW' dW'' &= \sum_{kl} x_k^*(W') dW' p^0(kl) x_l(W'') dW''. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

In ähnlicher Weise werden allgemein entsprechend unserer früher ausgesprochenen Erwartung an Stelle der Amplituden $p(mn)$ im Falle eines kontinuierlich veränderlichen Index „Amplitudendichten“ $p(m, W) dW$ treten, die sich auf ein Intervall dW beziehen. Dabei ist es aber nicht notwendig, als den kontinuierlich veränderlichen Index eben die Energie zu nehmen. Man könnte statt der Energie z. B. die Größe $\varphi(W)$ einführen. An Stelle von $p(m, W) dW$ würde dann $p(m, \varphi) \frac{dW}{d\varphi} d\varphi$ treten.

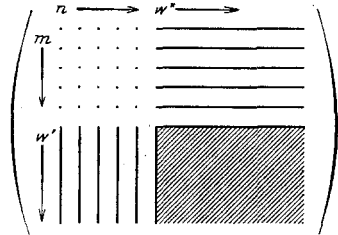
Schließlich wird die Energie W_n im kontinuierlichen Falle ersetzt durch die Größe $W(\varphi) d\varphi$. An Stelle der Energie des einzelnen Atoms tritt also eine Art Gesamtenergie pro Intervall dW . Daher bedeutet $d\varphi$ im wesentlichen die Anzahl der Atome, deren Energie zwischen W und $W + dW$ liegt oder die a priori-Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie des Atoms zwischen W und $W + dW$ liegt. Hier erkennen wir den Unterschied zwischen den Fällen der diskreten stationären Zustände einerseits und der kontinuierlichen Zustandsmannigfaltigkeiten andererseits am deutlichsten und wir sehen einen einfachen Zusammenhang des Problems der statistischen Gewichte mit der Frage nach der Normierung der Lösung von (27), Kap. 3. Im Falle diskreter Zustände machen wir bei nicht mehrfachen Eigenwerten den einfachen physikalischen Ansatz,

daß jeder Zustand das statistische Gewicht 1 haben soll. Dem entspricht es, daß wir eine Normierung der x_{kn} auf Grund der Forderung

$$\sum_k x_{kn} x_{kn}^* = 1$$

durchführten. Im Falle kontinuierlicher Zustandsmannigfaltigkeiten war eine so einfache Festlegung der a priori-Wahrscheinlichkeiten nicht möglich, zu ihrer Bestimmung und damit auch zur Bestimmung der Funktion φ sind eingehendere Untersuchungen des betreffenden Problems notwendig. Daher dürfte sich auch der Zusammenhang der Übergangswahrscheinlichkeiten mit den Amplituden im Falle kontinuierlicher Spektren etwas verwickelter gestalten, als bei den Linienspektren.

Die durch (40), Kap. 3, und entsprechende Formen dargestellten Matrizen von p, q oder $f(p, q)$ lassen sich allgemein durch nebenstehendes Schema anschaulich machen: Die physikalische Bedeutung dieses Schemas leuchtet ein.



Es gibt vier Arten von „Übergängen“, die etwa ein einfaches Analogon bilden zu den in der bisherigen Theorie des Wasserstoffatoms postulierten „Übergängen“:

1. von Ellipse zu Ellipse, 2. von Ellipse zu Hyperbel, 3. von Hyperbel zu Ellipse, 4. von Hyperbel zu Hyperbel.

Gegen die Formeln (38) und (40), Kap. 3, kann noch eingewendet werden, daß die unendlichen Summen der rechten Seite sicher in manchen Fällen nicht konvergieren, also auch keine Funktion darstellen, da ja auch in der klassischen Theorie eine Darstellung einer Funktion $f(p, q)$ durch Fourierintegrale manchmal nicht möglich ist, z. B. dann nicht, wenn die betreffenden Funktionen f für große Zeiten linear mit der Zeit anwachsen (was im allgemeinen für die Koordinate der Fall sein wird). Auf diesen Einwand kann man aber erwidern, daß die beobachtbaren Wirkungen des Atoms (wie die Strahlung, die Kraft auf ein anderes Atom usw.) im allgemeinen nicht zu dieser Art von Funktionen gehören, daß also die ihnen entsprechenden Summen vom Typus der Formeln (40), Kap. 3, konvergieren dürften.

Kapitel 4. Physikalische Anwendungen der Theorie.

§ 1. Sätze über Impuls und Drehimpuls; Intensitätsformeln und Auswahlregeln. Als Anwendung der allgemeinen Theorie, wie sie im vorangehenden begründet wurde, sollen nun die bekannten Tatsachen bezüglich der „Quantelung“ des Drehimpulses und einige damit zusammenhängende Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden.

Wir werden dabei zugleich einige charakteristische Beispiele für die Integration der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen kennenlernen. Die früher besprochenen Störungsmethoden können natürlich erst dann erfolgreich angewandt werden, wenn eine Reihe besonders einfacher Beispiele, welche als ungestörte Systeme H_0 gewählt werden können, auf andere Weise integriert worden sind. Die quantenmechanischen Bewegungsgleichungen, wie sie aus der Komponentenzzerlegung der Matrizen-gleichungen entspringen, bieten nun die besondere Schwierigkeit, daß — abgesehen vom Beispiel des harmonischen Oszillators — in jeder einzelnen Gleichung bereits unendlich viele Unbekannte auftreten. Ein im folgenden mehrfach gebrauchtes und wie es scheint, sehr häufig anwendbares Verfahren, diese Schwierigkeit zu überwinden, besteht im folgenden. Man sucht zunächst in Analogie zur klassischen Theorie Integrale der Bewegungsgleichungen, also Funktionen $A(\mathbf{p}, \mathbf{q})$, welche auf Grund der Bewegungsgleichungen und der Vertauschungsregeln zeitlich konstant sind und daher bei nichtentarteten periodischen Systemen Diagonalmatrizen werden. Ist nun $\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ irgend eine Funktion, so kann die Differenz

$$\varphi A - A \varphi = \psi$$

vermittelst der Vertauschungsregeln berechnet werden; wenn A eine Diagonalmatrix ist, ergibt sich ein System von Gleichungen, die nur je endlich viele Unbekannte, nämlich je eine einzige Komponente der Matrizen φ und ψ (und je zwei Diagonalglieder von A) enthalten.

Ist in kartesischen Koordinaten $H = H'(\mathbf{p}) + H''(\mathbf{q})$ — worin also auch die relativistische Mechanik enthalten ist —, so ist sofort zu sehen, daß die Komponenten des Drehimpulses \mathfrak{M} :

$$\left. \begin{aligned} M_x &= \sum_{k=1}^{f/3} (\mathbf{p}_{ky} \mathbf{q}_{kz} - \mathbf{q}_{ky} \mathbf{p}_{kz}), \\ M_y &= \sum_{k=1}^{f/3} (\mathbf{p}_{kz} \mathbf{q}_{kx} - \mathbf{q}_{kz} \mathbf{p}_{kx}), \\ M_z &= \sum_{k=1}^{f/3} (\mathbf{p}_{kx} \mathbf{q}_{ky} - \mathbf{q}_{kx} \mathbf{p}_{ky}) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

unter den gleichen allgemeinen Bedingungen konstant werden, wie in der klassischen Theorie. Denn es ergibt sich für die zeitliche Ableitung etwa von M_z eine Summe

$$\dot{M}_z = \varphi(\mathbf{q}) + \psi(\mathbf{p}),$$

und wegen der Vertauschbarkeit aller \mathbf{p} untereinander und aller \mathbf{q} untereinander verschwinden φ , ψ , unter denselben Bedingungen wie klassisch.

Die gleiche Bemerkung ist anzuwenden auf den Translationsimpuls

$$\mathbf{p} = \sum_{k=1}^{f/3} \mathbf{p}_k; \quad \text{d. h.} \quad p_x = \sum_{k=1}^{f/3} p_{kx}, \dots, \quad (2)$$

der ebenfalls konstant wird. Also gilt auch der Schwerpunktsatz, wie in der klassischen Theorie.

Wir merken hier sogleich eine später zu benutzende Formel an, die aus den Vertauschungsrelationen (3), Kap. 2, abzuleiten ist. Es wird:

$$\begin{aligned} M_x M_y - M_y M_x &= \sum_{kl} \{ (p_{ky} q_{kz} - q_{ky} p_{kz}) (p_{lx} q_{ly} - q_{lx} p_{ly}) \\ &\quad - (p_{kz} q_{kx} - q_{kz} p_{kx}) (p_{ly} q_{lz} - q_{ly} p_{lz}) \}, \\ &= \sum_{kl} \{ p_{ky} q_{lx} (q_{kz} p_{lz} - p_{lz} q_{kz}) \\ &\quad + q_{ky} p_{lx} (p_{kz} q_{lz} - q_{lz} p_{kz}) \}, \\ &= \frac{h}{2\pi i} \sum_k (p_{kx} q_{ky} - q_{kx} p_{ky}), \end{aligned}$$

also

$$M_x M_y - M_y M_x = \varepsilon M_z, \quad \left(\varepsilon = \frac{h}{2\pi i} \right). \quad (3)$$

Man sieht übrigens aus dieser Formel unmittelbar, daß der Flächensatz wie in der klassischen Theorie stets für höchstens eine oder für alle drei Achsen gilt.

Für das Folgende wollen wir annehmen, daß das uns vorliegende Problem bei Behandlung nach den im vorigen Kapitel entwickelten Methoden zu diskreten Energiewerten (Punktspektrum) führt. Ist dann $\dot{M}_z = 0$ bei einem nichtentarteten System — dies wird z. B. der Fall sein, wenn Kräfte mit Symmetrie um die z -Achse auf das Atom wirken —, so muß M_z eine Diagonalmatrix werden; die einzelnen Diagonalglieder sind als Drehmomente des Atoms um die z -Achse für die einzelnen Zustände des Atoms anzusehen. Zur Untersuchung der Elektronenbewegungen in diesem Falle beachten wir zunächst, daß aus (1), Kap. 4,

$$q_{lz} M_z - M_z q_{lz} = 0 \quad (4)$$

folgt, was wegen $M_z(nm) = \delta_{nm} M_{zn}$ bedeutet:

$$q_{lz}(nm) (M_{zn} - M_{zm}) = 0. \quad (5)$$

Man sieht: Bei einem Quantensprung, bei dem sich das Drehmoment M_z ändert, liegt die „Schwingungsebene“ der erzeugten „Kugelwelle“ senkrecht zur z -Achse. Weiter wird

$$\left. \begin{aligned} q_{lx} M_z - M_z q_{lx} &= -\varepsilon q_{ly}, \\ q_{ly} M_z - M_z q_{ly} &= \varepsilon q_{lx}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

also

$$\left. \begin{aligned} q_{lx}(nm) (M_{zn} - M_{zm}) &= -\varepsilon q_{ly}(nm), \\ q_{ly}(nm) (M_{zn} - M_{zm}) &= \varepsilon q_{lx}(nm). \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Bei Sprüngen ohne Änderung von M_z ist das ausgestrahlte Licht parallel der z -Achse linear polarisiert. Aus (7), Kap. 4, folgt weiter

$$\left\{ (M_{zn} - M_{zm})^2 - \frac{h^2}{4\pi^2} \right\} q_{l\eta}(nm) = 0; \quad \eta = x, y. \quad (8)$$

Man schließt endlich: Bei jedem Quantensprung ändert sich M_{zn} um 0 oder um $\pm \frac{h}{2\pi}$. Das im letzteren Falle ausgestrahlte Licht ist nach (7), Kap. 4, zirkular polarisiert. Nach dem obigen Ergebnis betreffs der möglichen Änderungen von M_z kann M_{zn} dargestellt werden in der Form

$$M_{zn} = \frac{h}{2\pi} (n_1 + C), \quad n_1 = \dots - 2, -1, 0, 1, 2 \dots \quad (9)$$

Gäbe es Zustände, deren Drehmoment nicht in diese Reihe paßt, so könnten zwischen diesen und den in (9), Kap. 4, gegebenen keine Übergänge und keinerlei Wechselwirkung eintreten. Man kann (9), Kap. 4, zum Anlaß nehmen, um eine Spaltung von n in zwei Komponenten durchzuführen, von denen die eine die in (9), Kap. 4, eingeführte Zahl n_1 ist, während die andere n_2 die verschiedenen n mit gleichem n_1 abzählt. Unsere Matrizen werden dann vierdimensional, und die gewonnenen Ergebnisse bezüglich der Elektronenbewegungen lassen sich so zusammenfassen:

$$q_{lz}(nm) = \delta_{n_1, m_1} q_{lz}(nm); \quad (10)$$

$$\left. \begin{aligned} q_{lx}(nm) &= \delta_{1, |n_1 - m_1|} q_{lx}(nm), \\ q_{ly}(nm) &= \delta_{1, |n_1 - m_1|} q_{ly}(nm); \end{aligned} \right\} \quad (10')$$

$$q_{lx}(n_1, n_2; n_1 \pm 1, m_2) \mp i q_{ly}(n_1, n_2; n_1 \pm 1, m_2) = 0. \quad (10'')$$

Aus (4), Kap. 4, und (6), Kap. 4, folgt ferner, wenn $\mathbf{q}_i^2 = \mathbf{q}_i^2 = q_{ix}^2 + q_{iy}^2 + q_{iz}^2$ gesetzt wird:

$$\mathbf{q}_i^2 M_z - M_z \mathbf{q}_i^2 = 0. \quad (11)$$

Diese Beziehung bedeutet, daß \mathbf{q}_i^2 in bezug auf die „Quantenzahl“ n_1 eine Diagonalmatrix ist.

Die Relationen (4) bis (7), Kap. 4, und (10), (11), Kap. 4, sind auch dann richtig, wenn wir für q_{lx} , q_{ly} , q_{lz} einsetzen:

$$p_{lx}, p_{ly}, p_{lz} \quad \text{oder auch} \quad M_x, M_y, M_z.$$

Also gilt insbesondere

$$\left. \begin{aligned} M_x(nm) &= \delta_{1, |n_1 - m_1|} M_x(nm); \quad M_y(nm) = \delta_{1, |n_1 - m_1|} M_y(nm), \\ M_x(n_1, n_2; n_1 \pm 1, m_2) &\mp i M_y(n_1, n_2; n_1 \pm 1, m_2) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Ferner ist [vgl. Gleichung (1), Kap. 4] $\mathfrak{M}^2 = M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$ in bezug auf n_1 eine Diagonalmatrix; denn es gilt

$$M^2 M_z - M_z M^2 = 0. \quad (13)$$

Für ein System, in welchem alle drei Flächensätze gelten, können die konstanten Komponenten von \mathfrak{M} gewiß nicht sämtlich Diagonalmatrizen sein. Denn sonst wären auf jede dieser Komponenten die oben für $M_z = \text{Diagonalmatrix}$ ausgeführten Betrachtungen anzuwenden, was zu Widersprüchen führen würde. Ein solches System ist also notwendig entartet.

Wir wollen nun ein System $H = H_0 + \lambda H_1 + \dots$ von folgender Art betrachten: Für $\lambda = 0$ sollen alle drei Flächensätze gelten. Für $\lambda \neq 0$ soll das System nichtentartet sein; dabei soll die Konstanz von M_z bestehen bleiben. Die Energie H_0 hängt nicht von n_1 ab. Die Ergebnisse, die bei dieser Untersuchung für $\lambda \neq 0$ gewonnen werden, können zum Teil auch auf das entartete System H_0 übertragen werden, nämlich soweit, als sie unabhängig sind erstens von λ und zweitens von der ausgezeichneten Richtung z .

Die vorausgesetzte Entartung des Systems für $\lambda = 0$ wird dadurch ausgedrückt, daß $\dot{M}_x, \dot{M}_y, \frac{d}{dt}(M^2)$ keine Glieder mit der nullten Potenz von λ enthalten. Es wird also

$$\left. \begin{aligned} v_0(nm) M_\eta(nm) &= 0, \quad \eta = x, y; \\ v_0(nm) M^2(nm) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Da W_0 von der früher eingeführten Quantenzahl n_1 unabhängig ist, also $v_0(n_1, n_2; m_1, m_2) = 0$, während stets $v_0(n_1, n_2; m_1, m_2) \neq 0$ für $n_2 \neq m_2$ ist, so folgt aus (14), Kap. 4:

$$\left. \begin{aligned} M_\eta^0(nm) &= \delta_{n_2 m_2} M_\eta^0(nm), \\ M^{0^2}(nm) &= \delta_{n_2 m_2} M^{0^2}(nm). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Das Quadrat des Gesamtimpulses M^{0^2} ist wegen (13), (15), Kap. 4, eine Diagonalmatrix. Die Doppelsumme, welche ein Element der Matrix M_x^0, M_y^0 darstellt, zieht sich in eine einfache Summe zusammen:

$$\left. \begin{aligned} &\sum_{k_1 k_2} M_x^0(n_1 n_2; k_1 k_2) M_y^0(k_1 k_2; m_1 m_2) \\ &= \delta_{n_2 m_2} \sum_{k_1} M_x^0(n_1 n_2; k_1 n_2) M_x^0(k_1 n_2; m_1 n_2), \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

die wegen der endlichen Anzahl der bei festem n_2 möglichen n_1 (die Glieder von $M^{0^2} = M_x^{0^2} + M_y^{0^2} + M_z^{0^2} \geq M_z^2$ hängen nicht von n_1 ab)

nur eine endliche Anzahl von Summanden enthält. Wir können in (3), Kap. 4, angewandt für M_x^0 , M_y^0 , M_z^0 , jeweils die zu einem bestimmten n_2 gehörigen Gleichungen nach n_1 summieren und erhalten bei festem n_2 ¹⁾:

$$\sum_{n_1} M_z(n_1, n_2; m_1, n_2) = \sum_{n_1} (n_1 + C) \frac{h}{2\pi} = 0. \quad (17)$$

Wenn wir noch beachten, daß nach (12), Kap. 4, und (16), Kap. 4, die Summe (17), Kap. 4, für jede einzelne lückenlose Reihe der n_1 verschwindet, so folgt, daß die bei festem n_2 möglichen Werte von $n_1 + C$ eine lückenlose Reihe bilden und symmetrisch zu Null liegen, also notwendig entweder ganze Zahlen oder „halbe Zahlen“, d. h. Zahlen der Reihe $\dots - \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ sein müssen. Führen wir nachträglich für das Moment M_z um die z -Achse statt $(n_1 + C) \frac{h}{2\pi}$ die bisher in der

Literatur übliche Bezeichnung $m \frac{h}{2\pi}$ ein, so haben wir also gezeigt, daß

für m die Auswahlregel $m \rightarrow \begin{cases} m+1 \\ m \\ m-1 \end{cases}$ gilt, und daß m entweder „ganz“-

oder „halbzahlig“ ist.

Unser Ergebnis zeigt ferner, daß Verbote einzelner Zustände, wie sie z. B. in der bisherigen Theorie des Wasserstoffs notwendig waren, um Zusammenstöße des Elektrons mit dem Kerne zu verhüten, in der hier versuchten Theorie keinen Platz haben.

Wir werden nun über (5), Kap. 4, und (8), Kap. 4, hinausgehend auch das Auswahlprinzip für die „Quantenzahl des Gesamtimpulses“, ferner die Intensitäten beim Zeemaneffekt aus den Grundgleichungen unserer Theorie herzuleiten suchen.

Erinnern wir uns an die klassische Theorie dieser Auswahlregeln: Es ist dort nur nötig, ein Koordinatensystem einzuführen, dessen Z -Achse mit der Richtung des Gesamtimpulses zusammenfällt, dann werden für die neuen Koordinaten dieselben Resultate hinsichtlich \mathfrak{M} abgeleitet werden können, wie vorher für M_z . Konstruieren wir uns also klassisch ein solches Koordinatensystem x', y', z' : Es wird jedenfalls gelten müssen:

$$z' = x \frac{M_x}{M} + y \frac{M_y}{M} + z \frac{M_z}{M},$$

damit die z' -Achse die Richtung des Gesamtimpulses habe. (Den Index⁰ bei den Impulsen und Koordinaten werden wir im folgenden der Einfach-

¹⁾ Auf die Tatsache, daß bei endlicher Diagonalsumme $D(\mathbf{a}\mathbf{b})$ stets $D(\mathbf{a}\mathbf{b}) = D(\mathbf{b}\mathbf{a})$ ist, wurde schon in I. aufmerksam gemacht.

heit halber wieder weglassen; es beziehen sich die Rechnungen stets auf den Grenzfall $\lambda = 0$.) Ferner können wir es so einrichten, daß die x' -Achse in der x, y -Ebene liegt. Dadurch ist dann alles festgelegt und es gilt:

$$\begin{aligned} x' &= y \frac{M_y}{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}} - x \frac{M_x}{\sqrt{M_x^2 + M_y^2}}, \\ y' &= \frac{z(M_x^2 + M_y^2) - x M_z M_x - y M_z M_y}{M \sqrt{M_x^2 + M_y^2}}. \end{aligned}$$

Versuchen wir nun ein analoges Verfahren in der Quantenmechanik. Wir führen die drei Größen ein:

$$\left. \begin{aligned} Z_l &= q_{lx} M_x + q_{ly} M_y + q_{lz} M_z, \\ X_l &= q_{ly} M_x - M_y q_{lx}, \\ Y_l &= M_x q_{lz} M_x + M_y q_{lz} M_y - q_{lx} M_z M_x - M_y M_z q_{ly}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Zur Ableitung der gesuchten Auswahlregeln brauchen wir noch einige Vertauschungsrelationen, die sich aus (4), Kap. (4), und (6), Kap. 4, ergeben

$$\left(\varepsilon = \frac{\hbar}{2\pi i} \right): \quad q_{lx} M^2 - M^2 q_{lx} = 2\varepsilon (q_{lz} M_y - M_z q_{ly}) \quad (19)$$

und die durch zyklische Vertauschung hieraus hervorgehenden Gleichungen für q_{ly}, q_{lz} . Dann folgt¹⁾ aus (3), (4), (6) und (19), Kap. 4:

$$\left. \begin{aligned} X_l M^2 - M^2 X_l &= 2\varepsilon Y_l, \\ Y_l M^2 - M^2 Y_l &= \varepsilon (X_l M^2 + M^2 X_l), \\ Z_l M^2 - M^2 Z_l &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

¹⁾ Die erste und dritte Formel von (20), Kap. 4, ergibt sich aus ganz einfacher Rechnung. Die zweite Gleichung (20), Kap. 4, kann etwa folgendermaßen abgeleitet werden. Nach (18), Kap. 4, gilt:

$$Y_l = M_x q_{lz} M_x + M_y q_{ly} M_y - q_{lx} M_z M_x - M_y M_z q_{ly},$$

und wegen (6), Kap. 4:

$$\begin{aligned} Y_l &= q_{lz} (M_x^2 + M_y^2) - \varepsilon q_{ly} M_x + \varepsilon M_y q_{lx} + \varepsilon^2 q_{lz} \\ &\quad - q_{lx} M_z M_x - M_y M_z q_{ly} \\ &= q_{lz} (M^2 - M_z^2) - \varepsilon \cdot X_l + \varepsilon^2 q_{lz} - q_{lx} M_z M_x - M_y M_z q_{ly}. \end{aligned}$$

Bei der Berechnung von $Y_l M^2 - M^2 Y_l$ ist jetzt zu beachten, daß M^2 mit M_x, M_y, M_z vertauschbar ist. Es folgt daher für den zweiten Teil der oben angeschriebenen Formel für Y_l :

$$\begin{aligned} (q_{lx} M_z M_x + M_y M_z q_{ly}) M^2 - M^2 (q_{lx} M_z M_x + M_y M_z q_{ly}) &= (\text{vgl. 19, Kap. 4}) \\ &= 2\varepsilon (q_{lz} M_y M_z M_x - M_z q_{ly} M_z M_x + M_y M_z q_{lx} M_z - M_y M_z M_x q_{lz}). \end{aligned}$$

Ferner folgt aus den Vertauschungsrelationen, wenn man beachtet, daß nach (19, Kap. 4) $q_{lz} M^2 - M^2 q_{lz} = 2\varepsilon X_l$ ist:

$$\begin{aligned} q_{lz} M_y M_z M_x - M_y M_z M_x q_{lz} &= \varepsilon (M_y M_z q_{ly} - q_{lx} M_z M_x), \\ M_y M_z q_{lz} M_z - M_z q_{ly} M_z M_x &= -X_l \cdot M_z^2 - \varepsilon (M_z q_{ly} M_y - q_{lx} M_x M_z), \end{aligned}$$

Diese Gleichungen sind ganz analog zu den für die Auswahlregeln von M_z maßgebenden Relationen (4) und (6), Kap. 4; da wir weiter unten zeigen werden, daß sich die q_{lx} , q_{ly} , q_{lz} wirklich als lineare Funktionen mit für $\lambda = 0$ zeitlich konstanten Koeffizienten der X_l , Y_l , Z_l ausdrücken lassen, so können wir aus (20), Kap. 4, direkt die Auswahlregeln für M bestimmen. Da M^2 eine Diagonalmatrix ist, so folgt aus (20), Kap. 4:

$$\left. \begin{aligned} X_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= -2\varepsilon Y_l(nm), \\ Y_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= \varepsilon X_l(nm)(M_m^2 + M_n^2), \\ Z_l(nm)(M_m^2 - M_n^2) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Die letzte der Gleichungen (21), Kap. 4, sagt aus, daß in Z keine Schwingungen vorkommen, die einer Änderung von M^2 entsprechen. Aus den beiden ersten Gleichungen folgt

$$X_l(nm) \left\{ (M_m^2 - M_n^2)^2 - \frac{h^2}{2\pi^2} (M_m^2 + M_n^2) \right\} = 0. \quad (22)$$

Setzen wir nun $M_m^2 = \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 (a_m^2 - \frac{1}{4})$ (wo a_m irgend eine Funktion der Quantenzahlen bedeutet), so ergibt (22), Kap. 4,

$$X_l(nm) ((a_n - a_m)^2 - 1) ((a_n + a_m)^2 - 1) = 0,$$

oder, wenn $X_l(nm)$ nicht verschwindet,

$$a_n = \pm a_m \pm 1. \quad (23)$$

Es bedeutet keine Beschränkung der Allgemeinheit, wenn wir a_m stets als positiv $\geq \frac{1}{2}$ annehmen. Die a_m bilden also eine Reihe der Form $C, 1 + C, 2 + C, \dots$, wo C eine Konstante $\geq \frac{1}{2}$ vorstellt. Setzen wir $a_m = j + \frac{1}{2}$, so wird

$$M^2 = j(j+1) \cdot \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \quad (24)$$

und für j gilt das Auswahlprinzip $j \rightarrow \begin{cases} j+1 \\ j \\ j-1 \end{cases}$.

Dieses Ergebnis erinnert formal an die in die Landésche g -Formel eingehenden Werte von M^2 .

und schließlich ergibt sich die gesuchte Formel (20), Kap. 4:

$$\begin{aligned} Y_l M^2 - M^2 Y_l &= 2\varepsilon X_l(M^2 - M_z^2 + \varepsilon^2) - \varepsilon(X_l M^2 - M^2 X_l) + 2\varepsilon X_l M_z^2 \\ &\quad - 2\varepsilon^2(q_{lx} M_x M_z - q_{lx} M_z M_x + M_y M_z q_{ly} - M_z M_y q_{ly}) \\ &= 2\varepsilon X_l(M^2 - M_z^2 + \varepsilon^2) - \varepsilon(X_l M^2 - M^2 X_l) + 2\varepsilon X_l M_z^2 - 2\varepsilon^3 X_l \\ &= \varepsilon(X_l M^2 + M^2 X_l). \end{aligned}$$

Führen wir nun wieder für M_z die Bezeichnung $m \frac{h}{2\pi}$ ein, so entnehmen wir aus (12), Kap. 4, und den Relationen:

$$\begin{aligned} M^2 &= M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \text{ und} \\ (M_x + i M_y)(M_x - i M_y) &= M_x^2 + M_y^2 - i \varepsilon M_z = M^2 - M_z^2 - i \varepsilon M_z: \\ \left. \begin{aligned} M_x(j, m-1; j, m) + i M_y(j, m-1; j, m) &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}, \\ M_x(j, m; j, m-1) - i M_y(j, m; j, m-1) &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}. \end{aligned} \right\} (25) \end{aligned}$$

Der Maximalwert m_{\max} von m bei einem gegebenen Werte von j ist dadurch charakterisiert, daß die Sprünge $m_{\max} \rightarrow m_{\max} + 1$ nicht vorkommen, d. h. daß für diese Sprünge z. B. die rechte Seite von (24), Kap. 4, verschwindet. Dies ergibt

$$j = m_{\max}.$$

Also kann auch j nur „halb-“ oder „ganzzahlig“ sein.

Die Berechnung der Intensitätsformeln beim Zeemaneffekt, d. h. der Abhängigkeit q_{lx} , q_{ly} , q_{lz} von m erscheint jetzt sehr einfach. Wir entnehmen aus (18), Kap. 4, durch Auflösen nach q_{lx} , q_{ly} , q_{lz} die Relationen

$$\left. \begin{aligned} q_{lz} &= (Z_l M_z + \varepsilon X_l + Y_l) M^{-2}, \\ q_{lx} + i q_{ly} &= [Z_l - q_{lz}(M_z + i \varepsilon) + i X_l] (M_x - i M_y)^{-1}, \\ q_{lx} - i q_{ly} &= [Z_l - q_{lz}(M_z - i \varepsilon) - i X_l] (M_x + i M_y)^{-1}. \end{aligned} \right\} (26)$$

Diese Gleichungen erbringen auch den früher versäumten Beweis, daß die q_{lx} , q_{ly} , q_{lz} dargestellt werden können als lineare Funktionen der X_l , Y_l , Z_l mit für $\lambda = 0$ zeitlich konstanten Koeffizienten. Zugleich enthalten die Gleichungen (26), Kap. 4, die gesuchten Intensitätsformeln. Um dies einzusehen, bemerken wir zunächst, daß die X_l , Y_l , Z_l in bezug auf m Diagonalmatrizen sind. Denn es gilt:

$$\left. \begin{aligned} X_l M_z - M_z X_l &= 0, \\ Y_l M_z - M_z Y_l &= 0, \\ Z_l M_z - M_z Z_l &= 0. \end{aligned} \right\} (27)$$

Jetzt zerfällt unser Problem in zwei Teile, in die Diskussion der Intensitäten bei den Sprüngen $j \rightarrow j$ und $j \rightarrow j - 1$ (die Sprünge $j \rightarrow j + 1$ geben dann nichts Neues). Wir behandeln zunächst die Übergänge $j \rightarrow j$. Für diese sind nach (20), Kap. 4, nur Glieder in Z_l

vorhanden. Wir nennen diese Glieder $Z_l(j; m)$. Dann ergibt (26), Kap. 4, unter Berücksichtigung von $M_z = m \frac{h}{2\pi}$ und (24), Kap. 4:

$$\left. \begin{aligned} q_{lz}(j, m) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m) \frac{m}{j(j+1)}, \\ (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j, m) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m-1) \sqrt{\frac{j(j+1) - m(m-1)}{j(j+1)}}, \\ (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j, m-1) &= \frac{2\pi}{h} Z_l(j, m) \sqrt{\frac{j(j+1) - m(m-1)}{j(j+1)}}. \end{aligned} \right\} (28)$$

Um schließlich noch die Abhängigkeit der Größe $Z_l(j, m)$ von m zu erhalten, benutzen wir etwa die Relation

$$M_x q_{ly} - q_{ly} M_x = \varepsilon q_{lz}; \quad (29)$$

sie ergibt in unserem Falle, daß $Z_l(j, m)$ nicht von m abhängt. Wir erhalten so für die Übergänge $j \rightarrow j$:

$$\left. \begin{aligned} q_{lz}(j, m) : (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j, m) : (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j, m-1) \\ = m : \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} : \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}. \end{aligned} \right\} (30)$$

Analog behandeln wir die Sprünge $j \rightarrow j-1$. Für diese ist nach (21), Kap. 4, $X_l(j, m; j-1, m) = \frac{\varepsilon}{j} Y_l(j, m; j-1, m)$. Drücken wir aus (26), Kap. 4, die Intensitäten durch $X_l(j, m; j-1, m)$ aus, so ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} q_{lz}(j, m; j-1, m) &= i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m; j-1, m) \frac{1}{j}, \\ (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j-1, m) \\ &= i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m-1; j-1, m-1) \frac{\sqrt{j-m}}{j\sqrt{j+m-1}}, \\ (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j-1, m-1) \\ &= -i \frac{2\pi}{h} X_l(j, m; j-1, m) \frac{\sqrt{j+m-1}}{j\sqrt{j-m}}. \end{aligned} \right\} (31)$$

Um schließlich noch die Abhängigkeit der Größe $X_l(j, m; j-1, m)$ von m festzulegen, benutzen wir wieder die Relation (29), Kap. 4, die uns hier nach einfacher Rechnung ergibt:

$$X_l(j, m; j-1, m) = A(j, j-1) \sqrt{j^2 - m^2}. \quad (32)$$

Wir erhalten so

$$\left. \begin{aligned} q_{lz}(j, m; j-1, m) : (q_{lx} + i q_{ly})(j, m-1; j-1, m) \\ : (q_{lx} - i q_{ly})(j, m; j-1, m-1) = \sqrt{j^2 - m^2} : \sqrt{(j-m)(j-m+1)} \\ : -\sqrt{(j+m)(j+m-1)}. \end{aligned} \right\} (33)$$

Die Sprünge $j \rightarrow j + 1$ geben im wesentlichen dieselben Intensitäten; es gilt dann:

$$\left. \begin{aligned} q_{1z}(j, m; j + 1, m) : (q_{1x} + i q_{1y})(j, m; j + 1, m + 1) \\ : (q_{1x} - i q_{1y})(j, m + 1; j + 1, m) = \sqrt{(j + 1)^2 - m^2} \\ : \sqrt{(j + m + 2)(j + m + 1)} : - \sqrt{(j - m + 1)(j - m)}. \end{aligned} \right\} (34)$$

Die Formeln (30), (33), (34), Kap. 4, stimmen mit den auf korrespondenzmäßigem Wege gefundenen Intensitätsformeln¹⁾ überein.

Auf eine einfache Folgerung aus (21), Kap. 4, müssen wir noch hinweisen: Die Sprünge $\Delta j = 0$ kommen nur in der „Z-Richtung“ vor. Wenn wir die Bewegung eines einzigen Elektrons um einen Kern, also den Fall des Wasserstoffatoms betrachten, so folgt direkt aus (1), Kap. 4, daß Z verschwindet. Also kommen dann Sprünge $\Delta j = 0$ überhaupt nicht vor.

§ 2. Der Zeemaneffekt. Wenn man die Lorentzsche Kraft eines Magnetfeldes \mathfrak{H} auf das Elektron $e/c [v\mathfrak{H}]$ in die Quantenmechanik übernimmt, so scheint es zunächst selbstverständlich, daß sich für die Atome der normale Zeemaneffekt ergibt. Denn genau unter denselben Voraussetzungen, unter denen klassisch das Larmorsche Theorem für das Kernatom abgeleitet werden kann — nämlich Vernachlässigung der Glieder mit \mathfrak{H}^2 —, ergibt sich auch hier das Larmorsche Theorem. Trotzdem besteht ein gewisser Unterschied zwischen der Quantenmechanik und der klassischen Theorie in der Berechtigung der Vernachlässigung von \mathfrak{H}^2 . In der klassischen Theorie ist die Vernachlässigung von \mathfrak{H}^2 sicher für die Bahnen kleiner Dimensionen erlaubt, sicher nicht erlaubt für sehr große Bahnen oder gar Hyperbelbahnen. In der Quantenmechanik sind alle diese Bahnen — die weit außen liegenden, wie die innersten — wegen der der Quantenmechanik eigentümlichen Kinematik so eng miteinander verknüpft, daß die Berechtigung zur Vernachlässigung der Größe \mathfrak{H}^2 nicht ohne weiteres einleuchtet. Sind doch selbst vom Normalzustand aus die Wahrscheinlichkeiten von Übergängen zu freien Elektronen beträchtlich.

Für den Oszillator sind wir also des normalen Zeemaneffekts sicher; für das Kernatom dagegen scheint es nicht völlig ausgeschlossen, daß der enge Zusammenhang der weit außen und weit innen liegenden Bahnen zu Ergebnissen führt, die etwas vom normalen Zeemaneffekt abweichen. Wir

¹⁾ S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturwiss. 13, 90, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. 32, 340, 1925.

müssen aber hervorheben, daß eine Reihe gewichtiger Gründe gegen die Möglichkeit einer Deutung der anomalen Zeemaneffekte auf dieser Grundlage sprechen. Vielmehr wird man vielleicht hoffen dürfen, daß die Uhlenbeck-Goudsmitsche Hypothese (vgl. S. 560) später eine quantitative Beschreibung der genannten Phänomene gestattet.

§ 3. Gekoppelte harmonische Resonatoren. Statistik der Wellenfelder. Ein System gekoppelter harmonischer Oszillatoren, gegeben durch

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^f \frac{p_k^2}{m_k} + Q(q), \quad (35)$$

mit einer quadratischen Form $Q(q)$ der Koordinaten (mit Zahlen als Koeffizienten) stellt das denkbar einfachste System von mehreren Freiheitsgraden dar. Wie in Kap. 2, § 1, festgestellt wurde, bleiben die Vertauschungsregeln invariant bei gleichzeitiger orthogonaler Transformation der Koordinaten und Impulse. Es kann deshalb das System (35), Kap. 4, wie in der klassischen Theorie in ein System ungekoppelter Oszillatoren übergeführt werden. Insbesondere sind die Schwingungen eines Kristallgitters wie in der klassischen Theorie nach Eigenschwingungen zu zerlegen. Jede einzelne Eigenschwingung ist in der früher ausführlich erörterten Weise als einfacher linearer Oszillator zu behandeln, und die Zusammenfassung sämtlicher ungekoppelter Oszillatoren zu einem einzigen System hat in der in Kap. 2, § 1, erläuterten Weise zu geschehen. Dasselbe wird auch dann gelten, wenn wir zum Grenzfall eines Systems von unendlich vielen Freiheitsgraden übergehen und etwa die Schwingungen eines zum Kontinuum idealisierten elastischen Körpers oder endlich eines elektromagnetischen Hohlraums betrachten.

Auch in der bisherigen Quantentheorie sind die Schwingungen eines elektromagnetischen Hohlraums oft Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Denn einerseits handelt es sich hier eben um das denkbar einfachste, nach den bisherigen Methoden zu behandelnde Problem des harmonischen Oszillators, andererseits weist das bekannte Ergebnis, daß die Energie einer Eigenschwingung ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ sein sollte, eine formale Ähnlichkeit mit den Ansätzen der Lichtquantentheorie auf, und man hoffte deshalb durch die Behandlung der Hohlraumstrahlung Einblick in das Wesen der Lichtquanten zu bekommen. Allerdings ist es von vornherein klar, daß der eben geschilderte Angriff auf das Problem der Lichtquanten von der wesentlichsten Seite dieses Problems, nämlich von dem Phänomen der Kopplung entfernter Atome keineswegs Rechenschaft geben kann. Denn dieses Problem geht über-

haupt nicht in unsere Fragestellung nach den Schwingungen eines Hohlraums ein. Trotzdem kann zwischen den Eigenschwingungen des Hohlraums und den einmal postulierten Lichtquanten eine so enge Zuordnung durchgeführt werden, daß jeder Statistik der Eigenschwingungen des Hohlraums auch eine bestimmte Statistik der Lichtquanten entspricht und umgekehrt.

Debye¹⁾ hat versucht, durch eine Verteilung individueller Lichtquanten auf die Eigenschwingungen des Hohlraums eine solche Statistik zu geben, und es gelang ihm, auf diese Weise die Plancksche Formel abzuleiten. Uns scheint jedoch eine solche Mischung wellentheoretischer und lichtquantenmäßiger Begriffe kaum dem Wesen des Problems zu entsprechen. Vielmehr glauben wir, daß es konsequent sei, die wellentheoretische Seite des Problems ganz von der Lichtquantentheorie zu trennen, also die wellentheoretische Statistik der Hohlraumstrahlung durchaus nach den allgemeinen, z. B. für quantentheoretische Atomsysteme geltenden statistischen Gesetzen zu behandeln. Die zugeordnete Lichtquantenstatistik ist dann, wie wir zeigen werden, die Bosesche Statistik²⁾; dieses Ergebnis scheint nicht unnatürlich, da diese Statistik hier nichts mit der Annahme unabhängiger Lichtkorpuskeln zu tun hat, sondern als Übertragung der Statistik der Eigenschwingungen aufzufassen ist — was nur zeigt, daß eben die Annahme statistisch unabhängiger Lichtkorpuskeln nicht das Richtige treffen würde.

Für jede derartige Behandlung der Hohlraumstrahlung in der bisherigen Quantentheorie ergab sich aber die grundsätzliche Schwierigkeit, daß sie zwar zum Planckschen Strahlungsgesetz, nicht aber zum richtigen Mittelwert des Schwankungsquadrates der Energie in einem Teilvolumen führte. Es zeigt sich also, daß eine konsequente Behandlung der Eigenschwingungen eines mechanischen Systems oder eines elektromagnetischen Hohlraums nach der bisherigen Theorie zu den schwersten Widersprüchen führt. Wir hatten deshalb die Hoffnung, daß die veränderte Kinematik, die der hier versuchten Theorie zugrunde liegt, den richtigen Wert für die Interferenzschwankungen liefert, so daß die genannten Widersprüche fortfallen und sich eine konsequente Statistik der Hohlraumstrahlung als möglich erweist.

Die Zustände des Oszillatorensystems können gekennzeichnet werden durch „Quantenzahlen“ n_1, n_2, n_3, \dots der einzelnen Oszillatoren, so daß

¹⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910. Vgl. auch P. Ehrenfest, Phys. ZS. **7**, 528, 1906.

²⁾ S. N. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924.

die Energien der einzelnen Zustände bis auf eine additive Konstante gegeben sind durch

$$E_n = h \cdot \sum_k \nu_k n_k \quad (36)$$

Die additive Konstante, die „Nullpunktenergie“, ist gleich

$$C = \frac{1}{2} h \sum_k \nu_k \quad (36')$$

(sie wäre insbesondere im Grenzfall unendlich vieler Freiheitsgrade unendlich groß). Wir wollen die Größe E_n in (2), Kap. 4, weiterhin kurz als thermische Energie bezeichnen. Nach dem in Teil I Gesagten ist jedem der durch ein bestimmtes Wertesystem n_1, n_2, n_3, \dots gekennzeichneten Zustände des Systems das gleiche statistische Gewicht zuzuschreiben. Die Folgerungen, die sich hieraus ergeben, sind unmittelbar zu übersehen auf Grund der folgenden Bemerkung:

Pflanzen sich in einem s -dimensionalen isotropen Raumstück der Größe $V = l^s$ Wellen fort mit der Phasengeschwindigkeit ν , so ist die Anzahl der Eigenschwingungen für den Frequenzbereich $d\nu$ gleich der Anzahl der „Zellen“ im Bose-Einsteinschen Sinne für $d\nu$; und zwar gilt das für beliebige s , also auch etwa für schwingende Membranen oder Saiten. Denn wenn von Polarisations-eigenschaften usw. abgesehen wird, so bestimmt sich die Anzahl der Eigenschwingungen für $d\nu$ durch Beantwortung der Frage, auf wieviele Weisen ganze positive Zahlen m_1, \dots, m_s so gewählt werden können, daß das aus

$$\frac{2l}{\nu} \cdot \nu = \sqrt{m_1^2 + \dots + m_s^2}$$

bestimmte ν in $d\nu$ fällt. Ist $K_s(a)$ das Volumen einer s -dimensionalen Kugel vom Radius a , so gibt es $\frac{V}{v^s} K_s(\nu)$ Eigenschwingungen einer Frequenz kleiner als ν . Andererseits ist die Anzahl der Zellen für $d\nu$ so zu bestimmen: Die Impulskomponenten p_1, \dots, p_s des Quants genügen der Gleichung

$$\frac{h\nu}{v} = \sqrt{p_1^2 + \dots + p_s^2}$$

und die Größe der Zellen im $2s$ -dimensionalen Phasenraum ist h^s . Daraus ersieht man, daß auch die Anzahl der zu Frequenzen kleiner als ν gehörigen Zellen gleich $\frac{V}{v^s} K_s(\nu)$ ist.

Es kann also, wie oben erwähnt, eine umkehrbar eindeutige Zuordnung der Zellen zu den Eigenschwingungen derart durchgeführt werden, daß die einzelnen Paare immer zum gleichen $d\nu$ gehören. Dabei kann

übrigens diese Zuordnung noch derart durchgeführt werden, daß auch die Richtungen einer Eigenschwingung und der Lichtquanten der zugeordneten Zelle in den gleichen infinitesimalen Winkelbereich fallen. Nach (36), Kap. 4, ist dann die Quantenzahl eines Oszillators der Anzahl der Quanten in der zugehörigen Zelle gleichzusetzen. Jede Statistik der Lichtquanten ergibt eine zugeordnete Statistik der Eigenschwingungen und umgekehrt. Man sieht, daß die oben gemachte Feststellung über die Gewichte der Zustände des Oszillatorsystems durch diese Zuordnung unmittelbar in die Grundannahme der Bose-Einsteinschen Statistik übergeht. Die gleichwahrscheinlichen Komplexionen sind dadurch definiert, daß angegeben wird, wieviele Quanten in jeder Zelle sitzen¹⁾.

Nach der Debyeschen Statistik ist die Anzahl der mit r Quanten behafteten Oszillatoren (bis auf einen nur von ν abhängigen Faktor) gleich

$$\frac{1}{r} \cdot e^{-r \frac{h\nu}{kT}}, \quad (37)$$

und das Plancksche Gesetz kommt durch

$$\sum_{r=1}^{\infty} e^{-r \frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

zustande; unbefriedigenderweise gilt übrigens (37), Kap. 4, nur für $r > 0$ und gibt nicht auch die Anzahl der mit Null Quanten behafteten Oszillatoren an. Nach der neuen Auffassung tritt an Stelle von (37), Kap. 4, nach Bose der Ausdruck²⁾

$$\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-r \frac{h\nu}{kT}}, \quad (38)$$

der in der Sprache der Lichtquantentheorie die Anzahl der „ r -fach besetzten Zellen“ gibt, und die Plancksche Formel folgt aus

$$\sum_{r=0}^{\infty} r \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) e^{-r \frac{h\nu}{kT}} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

¹⁾ A. Einstein, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 3. Für die Beurteilung der Einsteinschen Hypothese, daß auch auf das ideale Gas diese Form der Statistik anzuwenden sei, können unsere Betrachtungen natürlich keinen neuen Gesichtspunkt ergeben.

²⁾ Natürlich muß dieser Ausdruck auch beispielsweise für die elastischen Wellen in einem Kontinuum angenommen werden, wodurch eine gewisse Abänderung an einer von Schrödinger (Phys. ZS. 25, 89, 1924) gegebenen Betrachtung über das thermische Gleichgewicht zwischen Licht- und Schallstrahlen nötig wird. Diese Abänderung ist leicht auszuführen in Analogie zum Wahrscheinlichkeitsansatz für den Comptoneffekt unter Annahme der Einsteinschen Gastheorie, wie er früher (P. Jordan, ZS. f. Phys. 33, 649, 1925) mitgeteilt wurde.

Die zugeordnete Lichtquantenstatistik zur Debyeschen Schwingungsstatistik wird durch die von Wolfke¹⁾ und Bothe²⁾ entwickelte Theorie dargestellt. Allerdings sprechen diese Verfasser nicht von r -fach besetzten Zellen, sondern bezeichnen (37), Kap. 4, als Anzahl der „ r -quantigen Lichtquantenmoleküle“.

Die erwähnte Unzulänglichkeit der klassischen Wellentheorie tritt bekanntlich bei der Untersuchung der Energieschwankungen im Strahlungsfeld folgendermaßen zutage. Kommuniziert ein Volumen V mit einem sehr großen Volumen derart, daß die Wellen eines schmalen Bereichs $\nu, \nu + d\nu$ ungehindert von einem ins andere laufen können, während für alle anderen Wellen die Volumina getrennt bleiben, und ist E die Energie der Wellen mit der Frequenz ν in V , so kann das Schwankungsquadrat $\overline{\Delta^2} = (E - \overline{E})^2$ nach Einstein durch eine Umkehrung des Boltzmannschen Prinzips berechnet werden. Ist $z_\nu d\nu$ die auf die Volumeneinheit bezogene Anzahl der Eigenschwingungen (Zellen) für $d\nu$, so daß

$$\overline{E} = \frac{z_\nu h \nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \nu \quad (39)$$

gilt, so ergibt sich

$$\overline{\Delta^2} = h \nu \overline{E} + \frac{\overline{E}^2}{z_\nu V} \quad (40)$$

Berechnet man jedoch die Energieschwankungen aus den Interferenzen im Wellenfeld, so ergibt die klassische Theorie, wie Lorentz³⁾ ausführlich nachgerechnet hat, nur den zweiten Summanden in (40), Kap. 4. Dieser Widerspruch besteht natürlich ganz allgemein auch für die Wellen etwa in einem Kristallgitter oder einem elastischen Kontinuum. Sein Ursprung ist nach Ehrenfest⁴⁾ darin zu suchen, daß in der Einsteinschen Überlegung Additivität der Entropien von V und dem großen Volumen vorausgesetzt wurde. Diese Additivität der Entropien besteht aber nach der klassischen Theorie der Eigenschwingungen nur im Gültigkeitsbereich des Rayleigh-Jeansschen Gesetzes. Eben das Nichtbestehen statistischer Unabhängigkeit der Teilvolumina im allgemeinen Falle ist ein so unnatürliches Ergebnis der bisherigen Theorie der Hohl-

¹⁾ M. Wolfke, Phys. ZS. **22**, 375, 1921.

²⁾ W. Bothe, ZS. f. Phys. **20**, 145, 1923; **23**, 214, 1924.

³⁾ H. A. Lorentz, Les Théories Statistiques en Thermodynamique (Leipzig, 1916), S. 59.

⁴⁾ P. Ehrenfest, Vortrag im Göttinger Seminar über Struktur der Materie, Sommer 1925. Der Inhalt dieses Vortrages ist uns bei unseren Überlegungen eine wertvolle Hilfe gewesen. Inzwischen veröffentlicht, ZS. f. Phys. **34**, 362, 1925.

raumstrahlung, daß man auf ein Versagen dieser Theorie schon beim einfachen Problem des harmonischen Oszillators schließen muß.

Wir wollen nun das Schwankungsquadrat $\overline{\Delta}^2$ aus den Interferenzen gemäß der Quantenmechanik berechnen. Zur Vermeidung rechnerischer Komplikationen, die das Wesen der Sache nicht berühren, beziehen wir uns auf den denkbar einfachsten Fall, nämlich eine eingespannte schwingende Saite. Es können übrigens alle wesentlichen Punkte der Rechnung ohne weiteres auf allgemeinere Fälle übertragen werden. Zunächst werde die klassische Behandlungsweise erläutert.

Die Länge der Saite sei l und $u(x, t)$ die seitliche Auslenkung. Bei Einführung der durch

$$u(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} q_k(t) \sin k \frac{\pi}{l} x, \quad (41)$$

oder

$$q_k(t) = \frac{2}{l} \int_0^l u(x, t) \sin k \frac{\pi}{l} x \cdot dx \quad (41')$$

gegebenen Fourierkoeffizienten $q_k(t)$ als Koordinaten geht die Energie der Saite in eine Quadratsumme über. Es wird nämlich bei geeigneter Wahl der Einheiten

$$H = \frac{1}{2} \int_0^l \left\{ u^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 \right\} dx = \frac{l}{4} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \dot{q}_k(t)^2 + \left(k \frac{\pi}{l} \right)^2 q_k(t)^2 \right\}. \quad (42)$$

Für die Energie E auf einem Abschnitt $(0, a)$ der Saite erhalten wir allgemeiner

$$E = \frac{1}{2} \int_0^a \sum_{j,k=1}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k \sin j \frac{\pi}{l} x \sin k \frac{\pi}{l} x + q_j q_k j k \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 \cos j \frac{\pi}{l} x \cos k \frac{\pi}{l} x \right\} dx. \quad (43)$$

Nehmen wir in (43), Kap. 4, nur die Glieder mit $j = k$, so erhalten wir unter der ausdrücklichen Voraussetzung, daß alle in Betracht kommenden Wellenlängen klein gegen a seien, gerade den Wert $\frac{a}{l} H$. Man sieht daraus: Die Differenz

$$\mathcal{A} = E - \overline{E},$$

worin der Querstrich die Mitteilung über die Phasen φ_k in

$$q_k = a_k \cos(\omega_k t + \varphi_k); \quad \omega_k = k \frac{\pi}{l} \quad (44)$$

bedeutet, geht aus (43), Kap. 4, hervor, indem die Summanden mit $j = k$ ausgelassen werden. Dieses Phasennittel ist mit dem Zeitmittel identisch. Man erhält dann durch Ausführung der Integration

$$\mathcal{A} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k K_{jk} + jk q_j q_k \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 K'_{jk} \right\} \quad (45)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} K_{jk} &= \frac{\sin(j-k) \frac{\pi}{l} a}{(j-k) \frac{\pi}{l}} - \frac{\sin(j+k) \frac{\pi}{l} a}{(j+k) \frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin(\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k} - \frac{\sin(\omega_j + \omega_k) a}{\omega_j + \omega_k} \\ K'_{jk} &= \frac{\sin(j-k) \frac{\pi}{l} a}{(j-k) \frac{\pi}{l}} + \frac{\sin(j+k) \frac{\pi}{l} a}{(j+k) \frac{\pi}{l}} \\ &= \frac{\sin(\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k} + \frac{\sin(\omega_j + \omega_k) a}{\omega_j + \omega_k} \end{aligned} \right\} \quad (45')$$

Das Quadrat $\bar{\mathcal{A}}^2$ soll in Rücksicht auf die spätere quantenmechanische Rechnung ausführlich angeschrieben werden. Es ist

$$\mathcal{A}^2 = (\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2)^2 = \mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 + \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_1 \quad (46)$$

mit

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1^2 + \mathcal{A}_2^2 &= \frac{1}{16} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \sum_{\substack{i,x=1 \\ i \neq x}}^{\infty} \left\{ \dot{q}_j \dot{q}_k \dot{q}_i \dot{q}_x K_{jk} K_{ix} \right. \\ &\quad \left. + jkix \left(\frac{\pi}{l} \right)^4 q_j q_k q_i q_x K'_{jk} K'_{ix} \right\} \end{aligned} \quad (46')$$

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_1 &= \frac{1}{16} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^{\infty} \sum_{\substack{i,x=1 \\ i \neq x}}^{\infty} \left(\frac{\pi}{l} \right)^4 \left\{ jk q_j q_k \dot{q}_i \dot{q}_x K'_{jk} K_{ix} \right. \\ &\quad \left. + ix \dot{q}_j \dot{q}_k q_i q_x K_{jk} K'_{ix} \right\}. \end{aligned} \quad (46'')$$

Aus (44), Kap. 4, folgt $\mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_2 \mathcal{A}_1 = 0$ und

$$\bar{\mathcal{A}}^2 = \bar{\mathcal{A}}_1^2 + \bar{\mathcal{A}}_2^2 = \frac{1}{8} \sum_{j,k=1}^{\infty} \left\{ \bar{q}_j^2 \bar{q}_k^2 K_{jk}^2 + j^2 k^2 \left(\frac{\pi}{l} \right)^4 \bar{q}_j^2 \bar{q}_k^2 K_{jk}^2 \right\}. \quad (47)$$

Lassen wir nun die Seitenlänge l sehr groß werden, so rücken die ω_k nach (44), Kap. 4, immer enger zusammen, so daß die Summe (47) in ein Integral übergeht:

$$\bar{\mathcal{A}}^2 = \bar{\mathcal{A}}_1^2 + \bar{\mathcal{A}}_2^2 = \frac{1}{8} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} d\omega_j d\omega_k \frac{l^2}{\pi^2} \left\{ \bar{q}_j^2 \bar{q}_k^2 K_{jk}^2 + j^2 k^2 \left(\frac{\pi}{l} \right)^4 \bar{q}_j^2 \bar{q}_k^2 K_{jk}^2 \right\}. \quad (47')$$

Endlich nehmen wir auch das „Volum“ a als sehr groß an und machen Gebrauch von der Beziehung

$$\lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{a} \int_{-\Omega}^{\Omega'} \frac{\sin^2 \omega a}{\omega^2} f(\omega) d\omega = \pi f(0) \quad \text{für } \Omega, \Omega' > 0. \quad (48)$$

Man sieht dann, daß nur die ersten Summanden $\frac{\sin(\omega_j - \omega_k) a}{\omega_j - \omega_k}$ in (45) einen in Betracht kommenden Beitrag liefern; und zwar ergibt sich in (47'):

$$\overline{\mathcal{A}^2} = \frac{al}{8\pi} \int_0^\infty d\omega \{(\overline{q_\omega^2})^2 + (\omega^2 \overline{q_\omega^2})^2\}. \quad (49)$$

Andererseits wird die mittlere Energie im Volumen a nach (42), Kap. 4, gleich

$$\overline{E} = \frac{a}{l} \cdot \frac{l}{4} \cdot \int_0^\infty d\omega \frac{l}{\pi} \cdot \{\overline{q_\omega^2} + \omega^2 \overline{q_\omega^2}\} = \frac{al}{4\pi} \int_0^\infty d\omega \{\overline{q_\omega^2} + \omega^2 \overline{q_\omega^2}\}. \quad (50)$$

Dabei gilt

$$\overline{q_\omega^2} = \omega^2 \overline{q_\omega^2}, \quad (51)$$

eine Beziehung, die — woran gleich hier erinnert sei — nach Kap. 1 auch in der Quantenmechanik gültig bleibt. Um zu den in (39), (40), Kap. 4, gebrauchten Größen $\overline{\mathcal{A}^2}$, \overline{E} überzugehen, haben wir in (49), (50), Kap. 4 nur die auf $d\nu = \frac{d\omega}{2\pi}$ bezüglichen Anteile zu entnehmen und diese durch $d\nu$ zu dividieren. Dann ergibt sich mit $\nu = a$:

$$\overline{\mathcal{A}^2} = \frac{\overline{E}^2}{2\nu} \quad (52)$$

Aus (44), Kap. 4, entnimmt man, daß in unserem Falle $z_\nu = 2$ ist; denn es wird

$$d\omega_k = 2\pi d\nu_k = \frac{\pi}{l} dk.$$

Daher gibt also (52), Kap. 4, in der Tat gerade das zweite Glied in (40), Kap. 4.

Beim Übergang zur Quantenmechanik sind (41), (41'), (42), (43), Kap. 4, als Matrizengleichungen für u , H , q , E aufzufassen. Dabei bleibt jedoch x eine Zahl; denn betrachten wir statt der kontinuierlichen Saite eine elastische Punktreihe, so bedeutet x die (mit der Gitterkonstanten multiplizierte) Nummer jeweils eines bestimmten Punktes.

Die Matrix q_k hat $2f$ Dimensionen, wenn f die Anzahl der Eigenschwingungen ist; bei der elastischen Saite also unendlich viele. Die Komponenten $q_k(nm)$ von q_k verschwinden sämtlich, außer denen mit

$$\left. \begin{aligned} n_j - m_j &= 0 \text{ für } j \neq k, \\ n_k - m_k &= \pm 1. \end{aligned} \right\} \quad (53)$$

Das Phasennittel einer Matrix ist diejenige Diagonalmatrix, die mit der Diagonale der betreffenden Matrix übereinstimmt. Aus (53), Kap. 4, können zum Teil ähnliche Folgerungen gezogen werden, wie aus (44), Kap. 4. Die Überlegungen, die früher zu (46), 46'), (46'') führten, bleiben für die Quantenmechanik erhalten. Auch gelten für die Diagonalmatrix $\overline{A_1^2 + A_2^2}$ die Formeln (47), (47'), Kap. 4, mit Matrizen q_k und endlich wird entsprechend (52), Kap. 4, wenn wir die zu einem bestimmten ν gehörigen Teile von $\overline{A^2}$ als $\overline{A^2}$ bezeichnen:

$$\overline{A_1^2 + A_2^2} = \frac{\overline{E^{*2}}}{2\nu}. \quad (52')$$

Darin ist gemäß (49), (50), (51), Kap. 4, E^* nicht mehr die mittlere thermische Energie, sondern die Summe von dieser und [der Nullpunktenergie; nach den elementaren Oszillatorformeln ist

$$\begin{aligned} \overline{E^*} &= h\nu \cdot \nu + \overline{E}, \\ \overline{A_1^2 + A_2^2} &= \frac{1}{2} (h\nu)^2 \nu + h\nu \overline{E} + \frac{\overline{E^2}}{2\nu}; \end{aligned} \quad (54)$$

denn die Nullpunktenergie für $d\nu$ wird gleich

$$\frac{\nu}{l} \cdot \frac{h\nu}{2} \cdot l z_\nu d\nu = h\nu \cdot \nu d\nu.$$

Wir haben nun noch $A_1 A_2 + A_2 A_1$ zu betrachten. Indem wir diese Größe ganz entsprechend behandeln wie $\overline{A_1^2 + A_2^2}$, erhalten wir entsprechend zu (49), Kap. 4, den Ausdruck

$$\overline{A_1 A_2 + A_2 A_1} = \frac{a l^2}{8\pi} \int_0^\infty d\omega \cdot \omega^2 \{ (q_\omega \dot{q}_\omega)^2 + (\dot{q}_\omega q_\omega)^2 \}.$$

Nach den Vertauschungsregeln wird nun aber, da zufolge (42), Kap. 4, die Größe $l/2$ als „Masse“ der Resonatoren anzusehen ist:

$$-q_j \dot{q}_j(nn) = \dot{q}_j q_j(nn) = \frac{1}{2} \cdot \frac{2}{l} \cdot \frac{h}{2\pi i} = \frac{h}{2l\pi i}.$$

Folglich wird der zu $d\nu$ gehörige Anteil $\overline{A_1 A_2 + A_2 A_1}$ von $\overline{A_1 A_2 + A_2 A_1}$ nach Division durch $d\nu$ gleich

$$\overline{A_1 A_2 + A_2 A_1} = -\frac{1}{2} (h\nu)^2 \nu,$$

und mit (54) folgt in der Tat

$$\overline{\mathcal{A}^2} = h\nu \overline{E} + \frac{\overline{E^2}}{z_\nu V} \quad (55)$$

in Übereinstimmung mit (40), Kap. 4.

Wenn man bedenkt, daß die hier behandelte Frage doch ziemlich weit entfernt liegt von den Problemen, aus deren Untersuchung die Quantenmechanik erwachsen ist, so wird man das mit (55), Kap. 4, erzielte Ergebnis als besonders ermutigend für den weiteren Ausbau der Theorie betrachten.

Man würde nach dem oben erwähnten Ergebnis von Ehrenfest die interferenzmäßige Berechnung der Schwankungen ersparen können — und zugleich die Gewißheit gewinnen, daß auch bei anderen, ähnlichen Fragestellungen keine Widersprüche möglich sind —, wenn man unmittelbar die Additivität der Entropien der Teilvolumina in der Quantenmechanik der Wellenfelder nachweisen könnte. Daß die Additivität wirklich allgemein besteht, möchten wir nach unserem obigen Ergebnis vermuten.

Die Gründe für das Auftreten des von der klassischen Theorie nicht gelieferten Gliedes in (55), Kap. 4, sind offenbar mit den Gründen für das Auftreten der Nullpunktenergie eng verwandt. In beiden Fällen liegt der wesentliche Unterschied der hier versuchten Theorie von der bisherigen nicht in einer Verschiedenheit der mechanischen Gesetze, sondern in der für diese Theorie charakteristischen Kinematik. Man könnte sogar in der Formel (55), Kap. 4, in die ja gar keine mechanischen Prinzipien eingehen, eines der anschaulichsten Beispiele für die Verschiedenheit der quantentheoretischen Kinematik von der bisherigen erblicken.

Wenn sich die hier versuchte Quantenmechanik als schon in wesentlichen Zügen richtig erweisen sollte, so wäre wohl ganz allgemein als der wichtigste Fortschritt gegenüber der bisherigen Theorie eben dies zu bezeichnen: daß in dieser Theorie Kinematik und Mechanik wieder in eine so enge Verbindung gebracht sind, wie etwa Kinematik und Mechanik in der klassischen Theorie, und daß die fundamentalen neuen Gesichtspunkte, welche aus den Grundpostulaten der Quantentheorie für die mechanischen Begriffe und die Begriffe von Raum und Zeit folgen, in der Kinematik ebenso wie in der Mechanik und in der Verbindung von Kinematik und Mechanik einen adäquaten Ausdruck finden.