

# ANNALEN DER PHYSIK

## VIERTE FOLGE. BAND 81

### 1. Quantisierung als Eigenwertproblem; von E. Schrödinger

(Vierte Mitteilung<sup>1)</sup>)

Inhaltsübersicht: § 1. Elimination des Energieparameters aus der Schwingungsgleichung. Die eigentliche Wellengleichung. Nichtkonservative Systeme. — § 2. Ausdehnung der Störungstheorie auf Störungen, welche explizite die Zeit enthalten. Dispersionstheorie. — § 3. Ergänzungen zu § 2: Angeregte Atome, entartete Systeme, Streckenspektrum. — § 4. Erörterung des Resonanzfalles. — § 5. Verallgemeinerung für eine beliebige Störung. — § 6. Relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen. — § 7. Über die physikalische Bedeutung des Feldskalars.

#### § 1. Elimination des Energieparameters aus der Schwingungsgleichung. Die eigentliche Wellengleichung. Nichtkonservative Systeme

Die Wellengleichung (18) bzw. (18') von S. 510 der zweiten Mitteilung

$$(1) \quad \Delta \psi - \frac{2(E - V)}{E^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$$

bzw.

$$(1') \quad \Delta \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0,$$

welche das *Fundament* der in dieser Abhandlungsreihe versuchten Neubegründung der Mechanik bildet, leidet an dem Übelstand, daß sie das Veränderungsgesetz für den „mechanischen Feldskalar“  $\psi$  nicht *einheitlich* und nicht *allgemein* ausspricht. Gleichung (1) enthält nämlich den Energie- oder Frequenzparameter  $E$  und ist, wie a. a. O. ausdrücklich betont, mit einem *bestimmten*  $E$ -Wert gültig für Vorgänge, welche

1) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 361. 489; 80. S. 437. 1926; ferner über den Zusammenhang mit der Heisenbergschen Theorie: ebendort 79. S. 734.

von der *Zeit* ausschließlich durch einen *bestimmten* periodischen Faktor abhängen

$$(2) \quad \psi \sim P \cdot R \cdot \left( e^{\pm \frac{2\pi i E t}{h}} \right).$$

Gleichung (1) ist daher in Wirklichkeit um nichts allgemeiner als die Gleichung (1'), welche dem eben genannten Umstand Rechnung trägt und die *Zeit* gar nicht mehr enthält.

Wenn wir also Gleichung (1) oder (1') gelegentlich als „Wellengleichung“ bezeichnet haben, so geschah das eigentlich zu Unrecht, sie wäre richtiger als „Schwingungs-“ oder „Amplituden“gleichung zu bezeichnen. Wir fanden aber mit ihr das Auslangen, weil ja an *diese* das Sturm-Liouvillesche Eigenwertproblem sich knüpft — ganz ebenso wie bei dem mathematisch völlig analogen Problem der freien Schwingungen von Saiten und Membranen — und nicht an die *eigentliche* Wellengleichung.

Dabei hatten wir bisher stets vorausgesetzt, daß die potentielle Energie  $V$  eine reine Koordinatenfunktion ist und *nicht* explizite von der *Zeit* abhängt. Es besteht aber das dringende Bedürfnis, die Theorie auf *nichtkonservative* Systeme auszudehnen, weil sich nur auf diese Weise das Verhalten des Systems unter der Einwirkung vorgegebener äußerer Kräfte, z. B. einer Lichtwelle oder eines vorüberfliegenden fremden Atoms, studieren läßt. Sobald nun aber  $V$  die *Zeit* explizite enthält, ist es offenbar *unmöglich*, der Gleichung (1) bzw. (1') zu genügen durch eine Funktion  $\psi$ , welche nur nach (2) von der *Zeit* abhängt. Man findet also dann mit der Amplitudengleichung nicht mehr das Auslangen, sondern muß auf die *eigentliche* Wellengleichung greifen.

Für konservative Systeme läßt sich dieselbe leicht angeben. (2) ist ja gleichbedeutend mit

$$(3) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = - \frac{4\pi^2 E^2}{h^2} \psi.$$

Aus (1') und (3) kann man  $E$  durch Differentiationen eliminieren und erhält in leichtverständlicher symbolischer Schreibweise

$$(4) \quad \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right)^2 \psi + \frac{16\pi^2}{h^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0.$$

Dieser Gleichung hat jedes  $\psi$  zu genügen, welches nach (2), jedoch *mit beliebigem*  $E$ , von der *Zeit* abhängt; folglich auch

jedes  $\psi$ , das sich durch eine Fourierreihe nach der Zeit entwickeln läßt (natürlich mit Koordinatenfunktionen als Koeffizienten). Gleichung (4) ist daher offenbar die *einheitliche und allgemeine Wellengleichung für den Feldskalar  $\psi$* .

Sie ist, wie man sieht, nicht mehr von dem ganz einfachen Typus der schwingenden Membran, vielmehr in den Koordinaten von der *vierten* Ordnung und von sehr ähnlichem Typus, wie er bei vielen Problemen der Elastizitätstheorie vorkommt.<sup>1)</sup> Man braucht davon jedoch keine übermäßige Komplikation der Theorie zu befürchten oder gar die Notwendigkeit einer Revision der bisher angegebenen, an Gleichung (1') anknüpfenden Methoden. Enthält  $V$  die Zeit *nicht*, so kann man, von (4) ausgehend, den Ansatz (2) machen und darnach den Operator in (4) folgendermaßen aufspalten:

$$(4') \quad \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V + \frac{8\pi^2}{h^2} E \right) \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V - \frac{8\pi^2}{h^2} E \right) \psi = 0.$$

Diese Gleichung kann man *versuchsweise* aufspalten in zwei durch „entweder — oder“ verbundene Gleichungen, nämlich in Gleichung (1') und eine andere, die sich von (1') nur dadurch unterscheidet, daß in ihr der Eigenwertparameter minus  $E$  heißt, statt plus  $E$ , was nach (2) nicht zu neuen Lösungen führt. Die Aufspaltung von (4') ist nicht zwangsläufig, weil für Operatoren nicht der Satz gilt, daß „ein Produkt nur verschwinden kann, wenn mindestens *ein* Faktor verschwindet“. Dieser Mangel an Zwangsläufigkeit haftet ja aber den Methoden zur Lösung partieller Differentialgleichungen auf Schritt und Tritt an. Seine nachträgliche Rechtfertigung findet das Verfahren durch den Nachweis der *Vollständigkeit* der aufgefundenen Eigenfunktionen als Funktionen der Koordinaten. Sie gestattet, in Verbindung mit der Tatsache, daß nicht nur der Realteil, sondern auch der Imaginärteil von (2) der Gleichung (4) genügt, beliebige Anfangsbedingungen für  $\psi$  und  $\partial \psi / \partial t$  zu erfüllen.

Wir sehen also, daß die Wellengleichung (4), welche das Dispersionsgesetz schon in sich trägt, wirklich als Grundlage

---

1) Z. B. bei der schwingenden Platte:  $\Delta \Delta u + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0$ . Vgl. Courant-Hilbert, Kap. V. § 8. S. 256.

der bisher entwickelten Theorie konservativer Systeme gelten kann. Ihre Verallgemeinerung für den Fall einer zeitlich variablen Potentialfunktion erfordert immerhin einige Vorsicht, weil dabei Glieder mit zeitlichen Ableitungen von  $V$  auftreten können, über die uns die Gleichung (4) nach der Art ihrer Gewinnung natürlich keinen Aufschluß geben kann. In der Tat stößt man nun bei dem Versuch, die Gleichung (4), wie sie dasteht, auf nichtkonservative Systeme zu übertragen, auf Komplikationen, die von einem Glied mit  $\partial V/\partial t$  herzurühren scheinen. Ich habe daher im folgenden einen etwas anderen Weg betreten, der rechnerisch außerordentlich viel einfacher ist und den ich für prinzipiell richtig halte.

Man muß die Ordnung der Wellengleichung nicht auf vier hinaufdrücken, um den Energieparameter aus ihr zu entfernen. Die für die Gültigkeit von (1') erforderliche Zeitabhängigkeit von  $\psi$  läßt sich statt durch (3) auch durch

$$(3') \quad \frac{\partial \psi}{\partial t} = \pm \frac{2\pi i}{h} E \psi$$

ausdrücken. Man kommt dann zu einer der beiden Gleichungen

$$(4'') \quad \Delta \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V \psi \mp \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0.$$

Wir werden verlangen, daß die komplexe Wellenfunktion  $\psi$  einer dieser beiden Gleichungen genüge. Da alsdann die konjugiert komplexe Funktion  $\bar{\psi}$  der anderen Gleichung genügt, wird man als reelle Wellenfunktion (wenn man sie benötigt) den Realteil von  $\psi$  ansehen dürfen. — Im Fall eines konservativen Systems ist (4'') mit (4) wesentlich äquivalent, da sich, wenn  $V$  die Zeit nicht enthält, der reelle Operator in das Produkt der zwei konjugiert komplexen zerlegen läßt.

## § 2. Ausdehnung der Störungstheorie auf Störungen, welche explizite die Zeit enthalten. Dispersionstheorie

Das Hauptinteresse richtet sich nicht auf Systeme, bei denen die zeitlichen Schwankungen der potentiellen Energie  $V$  von derselben Größenordnung sind, wie die räumlichen, sondern auf Systeme, die, an sich konservativ, durch Hinzutritt kleiner vorgegebener Funktionen der Zeit (und der

Koordinaten) zur potentiellen Energie *gestört* werden. Wir machen also den Ansatz:

$$(5) \quad \mathcal{V} = \mathcal{V}_0(x) + r(x, t),$$

wo  $x$ , wie schon früher öfters, als Vertreter der Gesamtheit der Konfigurationskoordinaten steht. Das ungestörte Eigenwertproblem ( $r = 0$ ) sehen wir als *gelöst* an. Dann läßt sich das Störungsproblem durch *Quadraturen* lösen.

Wir wollen jedoch nicht sogleich das allgemeine Problem behandeln, sondern greifen aus der großen Zahl wichtiger Anwendungen, die unter die obige Fragestellung fallen, wegen seiner hervorstechenden Bedeutung, die eine getrennte Behandlung wohl auf alle Fälle rechtfertigt, das Problem der *Dispersionstheorie* heraus. Hier rühren die störenden Kräfte her von einem im Bereich des Atoms homogenen und synchron schwingenden elektrischen Wechselfeld, wir haben also, wenn es sich um linear polarisiertes monochromatisches Licht von der Frequenz  $\nu$  handelt, für das Störungspotential den Ansatz zu machen:

$$(6) \quad r(x, t) = A(x) \cos 2\pi \nu t$$

also

$$(5') \quad \mathcal{V} = \mathcal{V}_0(x) + A(x) \cos 2\pi \nu t.$$

Hier ist  $A(x)$  das negative Produkt der Lichtamplitude in diejenige Koordinatenfunktion, welche *nach der gewöhnlichen Mechanik* die Komponente des elektrischen Moments des Atoms in Richtung des elektrischen Lichtvektors bedeutet (etwa  $-F \sum e_i z_i$ , wenn  $F$  die Lichtamplitude,  $e_i, z_i$  die Ladungen und  $z$ -Koordinaten der Massenpunkte, und das Licht in der  $z$ -Richtung polarisiert ist (wir entnehmen den zeitlich *variablen* Teil der Potentialfunktion mit ebensoviel oder ebensowenig Recht der gewöhnlichen Mechanik, wie früher, z. B. beim Keplerproblem, den *konstanten*).

Mit dem Ansatz (5') lautet Gleichung (4''):

$$(7) \quad \Delta \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} (\mathcal{V}_0 + A \cos 2\pi \nu t) \psi \mp \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0.$$

Für  $A = 0$  verwandeln sich diese Gleichungen durch den Ansatz:

$$(8) \quad \psi = u(x) e^{\pm \frac{2\pi i E t}{h}},$$

(der jetzt zunächst *nicht* als „pars realis“, sondern im eigentlichen Sinn gemeint ist), in die Amplitudengleichung (1') des ungestörten Problems, und man weiß, (vgl. § 1), daß auf diese Weise die Gesamtheit der Lösungen des ungestörten Problems gefunden wird. Es seien

$$E_k \quad \text{und} \quad u_k(x); \quad k = 1, 2, 3 \dots$$

die Eigenwerte und normierten Eigenfunktionen des ungestörten Problems, die wir als *bekannt* ansehen und, um uns nicht an Nebenfragen zu verlieren, die besonders zu überlegen sein werden, als *diskret* und untereinander *verschieden* annehmen wollen (nichtentartetes System ohne Streckenspektrum).

Lösungen des gestörten Problems werden wir dann, ganz genau wie im Falle eines von der Zeit unabhängigen Störungspotentials, in der Nachbarschaft *jeder* möglichen Lösung des ungestörten Problems zu suchen haben, also in der Nachbarschaft einer beliebigen Linearkombination mit konstanten Koeffizienten der [nach (8) mit den gehörigen Zeitfaktoren  $e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}}$  zu beheftenden]  $u_k(x)$ . Die in der Nachbarschaft einer *bestimmten* Linearkombination gelegene Lösung des gestörten Problems wird physikalisch *die* Bedeutung haben, daß *sie* es ist, welche sich zunächst einstellt, wenn beim Eintreffen der Lichtwelle gerade diese bestimmte Linearkombination von freien Eigenschwingungen vorlag (vielleicht mit geringfügigen Änderungen beim Vorgang des „Aufschaukelns“).

Da nun aber die Gleichung auch des gestörten Problems *homogen* ist — dieser Mangel an Analogie mit den „erzwungenen Schwingungen“ der Akustik sei nachdrücklich hervorgehoben! — so genügt es offenbar, die gestörte Lösung in der Nachbarschaft jedes *einzelnen*

$$(9) \quad u_k(x) e^{\pm \frac{2\pi i E_k t}{h}}$$

aufzusuchen, welche man alsdann ad libitum linear kombinieren kann, ganz ebenso wie die ungestörten Lösungen.

Wir machen also jetzt zur Lösung der ersten Gleichung (7) den Ansatz:

$$(10) \quad \psi = u_k(x) e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} + w(x, t).$$

[Das untere Vorzeichen, d. h. die zweite Gleichung (7), lassen wir fortan beiseite, sie würde nichts Neues liefern.] Das Zusatzglied  $w(x, t)$  darf als klein angesehen, sein Produkt mit dem Störungspotential darf vernachlässigt werden. Berücksichtigt man das beim Einsetzen von (10) in (7) und berücksichtigt man, daß  $u_k(x)$  und  $E_k$  Eigenfunktion und Eigenwert des ungestörten Problems sind, so kommt:

$$(11) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta w - \frac{8\pi^2}{h^2} V_0 w - \frac{4\pi i}{h} \frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{8\pi^2}{h^2} A \cos 2\pi \nu t \cdot u_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} \\ &= \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k \cdot \left( e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k + h\nu)} + e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k - h\nu)} \right). \end{aligned} \right.$$

Dieser Gleichung ist leicht und wesentlich *nur* durch den Ansatz zu genügen:

$$(12) \quad w = w_+(x) e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k + h\nu)} + w_-(x) e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k - h\nu)},$$

wenn man die zwei Funktionen  $w_{\pm}$  bzw. den zwei Gleichungen unterwirft

$$(13) \quad \Delta w_{\pm} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - V_0) w_{\pm} = \frac{4\pi^2}{h^2} A u_k.$$

Dieser Schritt ist wesentlich *eindeutig*. Zwar scheint es zunächst, daß man zu (12) noch ein beliebiges Aggregat ungestörter Eigenschwingungen hinzufügen kann. Allein dieses Aggregat müßte klein von erster Ordnung angenommen werden (da diese Annahme über  $w$  gemacht ist) und bietet dann vorläufig kein Interesse, da es höchstens Störungen von der zweiten Ordnung hervorruft.

In den Gleichungen (13) haben wir nun endlich jene *inhomogenen* Gleichungen vor uns, auf die zu stoßen wir füglich erwarten durften — trotz des oben betonten Mangels an Analogie mit eigentlichen erzwungenen Schwingungen. Dieser Mangel an Analogie ist außerordentlich wichtig und gibt sich in den Gleichungen (13) in folgenden zwei Umständen kund. *Erstens* tritt als „zweites Glied“ („erregende Kraft“) nicht die Störungsfunktion  $A(x)$  *allein* auf, sondern ihr *Produkt* mit der schon vorhandenen freien Schwingungsamplitude. Das ist unerlässlich, um den physikalischen Tatsachen gerecht zu werden, denn die Reaktion des Atoms auf eine einfallende Lichtwelle

hängt in eminentem Maße von dem *Zustand* ab, in welchem das Atom sich gerade befindet, während die erzwungenen Schwingungen einer Membran, Platte usw. bekanntlich ganz unabhängig sind von den eventuell übergelagerten Eigenschwingungen, mithin ein ganz unbrauchbares Bild liefern würden. *Zweitens* tritt auf der linken Seite von (13) an der Stelle des Eigenwertes, d. h. als „erregende Frequenz“ nicht die Frequenz  $\nu$  der Störungskraft *allein* auf, vielmehr das eine Mal ihre Summe, das andere Mal ihre Differenz gegen die der schon vorhandenen freien Schwingung. Das ist gleichfalls eine unerläßliche Forderung, denn sonst würden die Eigenfrequenzen selbst, die doch den *Termfrequenzen* entsprechen, als *Resonanzstellen* fungieren, und nicht wie zu fordern ist, und wie Gleichung (13) wirklich ergibt, die *Differenzen* der Eigenfrequenzen und zwar wie man mit Befriedigung erkennt: *nur* die Differenzen einer Eigenfrequenz, *die wirklich angeregt ist*, gegen alle übrigen, *nicht* die Differenzen von Eigenfrequenzpaaren, von denen *keine* angeregt ist.

Um dies genauer zu überblicken, führen wir das Lösungsverfahren bis zu Ende. Nach wohlbekannter Methode<sup>1)</sup> finden wir als *eindeutige* Lösungen von (13):

$$(14) \quad w_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_{kn}' u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu}$$

mit

$$(15) \quad a_{kn}' = \int A(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx.$$

$\rho(x)$  ist die „Dichtefunktion“, d. h. diejenige Funktion der Lagekoordinaten, mit der Gleichung (1') multipliziert werden muß, um sie zu einer selbstadjungierten zu machen. Die  $u_n(x)$  sind als normiert vorausgesetzt. Ferner ist vorausgesetzt, daß  $h\nu$  mit keiner der Eigenwertdifferenzen  $E_k - E_n$  genau übereinstimmt. Von diesem „Resonanzfall“ wird später die Rede sein (vgl. § 4).

Bilden wir nun aus (14) nach (12) und (10) die gesamte gestörte Schwingung, so ergibt sich:

1) Vgl. 3. Mitteilung §§ 1 u. 2, Text bei Gleichungen (8) u. (24).

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \psi = u_k(x) e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} \\ + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} a_{kn}' u_n(x) \left( \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k + h\nu)}}{E_k - E_n + h\nu} + \frac{e^{\frac{2\pi i t}{h} (E_k - h\nu)}}{E_k - E_n - h\nu} \right). \end{array} \right.$$

Es schwingen also im Störungsfalle mit jeder *freien* Schwingung  $u_k(x)$  alle jene Schwingungen  $u_n(x)$  in kleiner Amplitude mit, für welche  $a_{kn}' \neq 0$ . Es sind das genau diejenigen, welche, wenn sie mit  $u_k$  als freie Schwingungen zusammenbestehen, zu einer Ausstrahlung Anlaß geben, die (ganz oder teilweise) in der Polarisationsrichtung der einfallenden Welle polarisiert ist. Denn  $a_{kn}'$  ist ja, von einem Faktor abgesehen, nichts anderes als die in diese Polarisationsrichtung fallende Amplitudenkomponente des mit der Frequenz  $(E_k - E_n)/h$  oszillierenden *elektrischen Moments* des Atoms nach der *Undulationsmechanik*, welches beim Zusammenbestehen von  $u_k$  und  $u_n$  auftritt.<sup>1)</sup> — Das Mitschwingen findet jedoch nicht mit der diesen Schwingungen eigentümlichen Eigenfrequenz  $E_n/h$ , auch nicht mit der Frequenz  $\nu$  der Lichtwelle statt, vielmehr mit der Summe und mit der Differenz von  $E_k/h$  (d. i. die Frequenz der *einen* bestehenden *freien* Schwingung) und  $\nu$ .

Als *reelle* Lösung kann der Realteil oder der Imaginärteil von (16) betrachtet werden. — Wir operieren aber im folgenden mit der komplexen Lösung selbst.

Um die Bedeutung unseres Ergebnisses für die Dispersionstheorie zu erkennen, hat man die Ausstrahlung zu untersuchen, die aus dem Zusammenbestehen der erregten Zwangsschwingungen mit der ursprünglich schon vorhandenen freien Schwingung entspringt. Bilden wir zu dem Zweck nach dem bisher stets benutzten Verfahren<sup>2)</sup> — eine Kritik folgt im § 7 — das Produkt der komplexen Wellenfunktion (16) in den konjugiert komplexen Wert, d. h. also die Norm der komplexen Wellenfunktion  $\psi$ . Dabei beachten wir, daß die Störungsglieder klein

1) Vgl. das Folgende und § 7.

2) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 755. 1926; ferner die Berechnung der Starkeffektintensitäten in der dritten Mitteilung. An der erstgenannten Stelle wurde statt  $\psi \bar{\psi}$  der Realteil von  $\psi \bar{\psi}$  vorgeschlagen. Das war ein Fehlgriff, der schon in der 3. Mitt. verbessert wurde.

sind, so daß ihre Quadrate und Produkte untereinander beiseite zu lassen sind. Man erhält nach leichter Reduktion<sup>1)</sup>:

$$(17) \quad \psi \bar{\psi} = u_k(x)^2 + 2 \cos 2\pi \nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_k - E_n) a_{kn}' u_k(x) u_n(x)}{(E_k - E_n)^2 - h\nu}.$$

Nach der *heuristischen Hypothese* über die elektrodynamische Bedeutung des Feldskalars  $\psi$ , die uns beim Starkeffekt des Wasserstoffs zu den richtigen Auswahl- und Polarisationsregeln und zu einer recht befriedigenden Darstellung der Intensitätsverhältnisse geführt hat, stellt die vorstehende Größe — von einer multiplikativen Konstante abgesehen — die Dichte der Elektrizität als Funktion der Raumkoordinaten und der Zeit dar, wenn  $x$  nur drei Raumkoordinaten vertritt, d. h. wenn es sich um das *Einelektronenproblem* handelt. In sinngemäßer Verallgemeinerung dieser Hypothese — worüber Näheres im § 7 — sehen wir jetzt, im allgemeinen Fall, als Dichte der Elektrizität, die mit *einem* der klassisch-mechanischen Massenpunkte „verknüpft“ ist, oder „von ihm herrührt“ oder „ihm wellenmechanisch entspricht“, folgendes an: das mit einer gewissen Konstante, der klassischen „Ladung“ des betreffenden Massenpunktes, multiplizierte *Integral* von  $\psi \bar{\psi}$  über alle diejenigen Systemkoordinaten, welche klassisch-mechanisch die Lage der *übrigen* Massenpunkte festlegen. Die gesamte Ladungsdichte in einem Raumpunkt wird dann dargestellt durch die über alle Massenpunkte erstreckte *Summe* der genannten Integrale.

Um dann irgendeine Raumkomponente des gesamten wellenmechanischen *Dipolmomentes* als Funktion der Zeit zu finden, hat man nach dieser Hypothese den Ausdruck (17) mit derjenigen Koordinatenfunktion zu multiplizieren, welche *klassisch-mechanisch* die betreffende Dipolkomponente als Funktion der Konfiguration des Punktsystems gibt, also z. B. mit

$$(18) \quad M_y = \sum e_i y_i,$$

1) Wir nehmen einfachheitshalber, wie bisher stets, die Eigenfunktionen  $u_n(x)$  als *reell* an, bemerken aber, daß es unter Umständen sehr viel bequemer ja geradezu geboten ist, mit komplexen Aggregaten der reellen Eigenfunktionen zu arbeiten, z. B. bei den Eigenfunktionen des Keplerproblems mit  $e^{\pm m\varphi i}$  statt mit  $\frac{\cos}{\sin} m\varphi$ .

wenn es sich um das Dipolmoment in der  $y$ -Richtung handelt. Sodann hat man über *alle* Konfigurationskoordinaten zu integrieren.

Führen wir das aus. Setzen wir zur Abkürzung

$$(19) \quad b_{kn} = \int M_y(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx .$$

Verdeutlichen wir ferner die Definition der  $a_{kn}'$  nach (15), indem wir uns erinnern, daß, wenn der einfallende elektrische Lichtvektor durch

$$(20) \quad \mathcal{E}_z = F \cos 2\pi \nu t$$

gegeben ist,  $A(x)$  die Bedeutung hat

$$(21) \quad \left\{ \begin{array}{l} A(x) = -F \cdot M_z(x) , \\ \text{wobei } M_z(x) = \sum e_i z_i . \end{array} \right.$$

Setzt man dann, analog mit (19),

$$(22) \quad a_{kn} = \int M_z(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx ,$$

so ist  $a_{kn}' = -F a_{kn}$  und man findet durch Ausführung der geplanten Integration:

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} \int M_y \psi \bar{\psi} \rho dx = a_{kk} \\ + 2F \cos 2\pi \nu t \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(E_n - E_k) a_{kn} b_{kn}}{(E_k - E_n)^2 - h^2 \nu^2} \end{array} \right.$$

für *das resultierende elektrische Moment, dem die Sekundärstrahlung zuzuschreiben ist*, zu der die einfallende Welle (20) Anlaß gibt.

Für die Ausstrahlung kommt es natürlich nur auf den zweiten, zeitlich variablen Teil an, während der erste das zeitlich konstante Dipolmoment darstellt, das mit der ursprünglich bestehenden freien Schwingung eventuell verknüpft ist. Dieser variable Teil sieht ziemlich vernünftig aus und dürfte allen Anforderungen entsprechen, die man an eine „Dispersionsformel“ zu stellen gewohnt ist. Man beachte vor allem das Auftreten auch derjenigen, sogenannten „negativen“ Glieder, welche — in der üblichen Ausdrucksweise — der Übergangsmöglichkeit auf ein tieferes Niveau ( $E_n < E_k$ ) entsprechen und auf welche

zuerst Kramers<sup>1)</sup> auf Grund korrespondenzmäßiger Überlegungen die Aufmerksamkeit gelenkt hat. Überhaupt ist unsere Formel — trotz der sehr verschiedenen Bezeichnungs- und Denkweise — wohl als formal identisch mit der Kramerschen Sekundärstrahlungsformel zu bezeichnen. Der wichtige Zusammenhang der Sekundärstrahlungskoeffizienten mit den spontanen Strahlungskoeffizienten  $a_{kn}$ ,  $b_{kn}$  ist in Evidenz gesetzt und zwar wird die Sekundärstrahlung auch hinsichtlich ihres Polarisationszustandes genau beschrieben.<sup>2)</sup>

Was den Absolutbetrag der gestreuten Strahlung bzw. der induzierten Dipolmoments anlangt, so möchte ich glauben, daß auch er durch Formel (23) richtig wiedergegeben wird, obwohl ein Fehlgriff im Zahlenfaktor beim Ansetzen der oben eingeführten heuristischen Hypothese selbstverständlich im Bereich der Möglichkeit liegt. Die physikalische Dimension ist jedenfalls die richtige, denn da die Quadratintegrale der Eigenfunktionen auf Eins normiert sind, sind die  $a_{kn}$ ,  $b_{kn}$  nach (18), (19), (21), (22) elektrische Momente. Das Verhältnis des induzierten Dipolmoments zum spontanen ist, wenn  $\nu$  von der betreffenden Emissionsfrequenz weit ab liegt, größenordnungsmäßig gleich dem Verhältnis der potentiellen Zusatzenergie  $F a_{kn}$  zur „Energienstufe“  $E_k - E_n$ .

### § 3. Ergänzungen zu § 2: Angeregte Atome, entartete Systeme, Streckenspektrum

Der Übersichtlichkeit wegen wurden im vorigen Paragraph einige spezielle Annahmen gemacht und manche Fragen beiseite gesetzt, die nun nachträglich zu überlegen sind.

Zunächst: was geschieht, wenn die Lichtwelle das Atom

1) H. A. Kramers, Nature 10. Mai 1924; ebendort 30. August 1924; H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 31. S. 681. 1925. Die am letzteren Ort gegebene korrespondenzmäßige Beschreibung der Polarisation des Streulichts (Gl. 27) ist mit der unseren *formal fast* identisch.

2) Es ist wohl kaum nötig, zu sagen, daß die beiden Richtungen, die wir einfachheitshalber als „*x*-Richtung“ und „*y*-Richtung“ bezeichnet haben, nicht gerade zueinander senkrecht zu sein brauchen. Das eine ist die Polarisationsrichtung der einfallenden Welle, das andere ist diejenige Polarisationskomponente der Sekundärwelle, für die man sich gerade interessiert.

in einem Zustand antrifft, in welchem nicht, wie bisher angenommen, nur die *eine* freie Schwingung  $u_k$  angeregt ist, sondern mehrere, sagen wir einmal zwei,  $u_k$  und  $u_l$ ? Wie schon oben bemerkt, sind dann im Störungsfalle einfach die zwei dem Index  $k$  und dem Index  $l$  entsprechenden Störungslösungen (16) additiv zu verknüpfen, nachdem man sie mit konstanten (eventuell komplexen) Koeffizienten beheftet hat, die der für die freien Schwingungen vorausgesetzten *Stärke* und dem Phasenverhältnis ihrer Anregung entspricht. Man überblickt wohl, ohne die Rechnung wirklich durchzuführen, daß dann in dem Ausdruck für  $\psi \bar{\psi}$  und ebenso in dem Ausdruck (23) für das resultierende elektrische Moment *nicht bloß* das entsprechende lineare Aggregat der früher erhaltenen Glieder auftritt, d. h. der Ausdrücke (17) bzw. (23), einmal mit  $k$ , das andere Mal mit  $l$  geschrieben; sondern es treten außerdem noch „Kombinationsglieder“ auf, und zwar *erstens*, von höchster Größenordnung, ein Glied mit

$$24) \quad u_k(x) u_l(x) e^{\frac{2\pi i}{h}(E_k - E_l)t}$$

welches die *spontane* Ausstrahlung wiedergibt, die mit dem Zusammenbestehen der beiden *freien* Schwingungen verbunden ist; *zweitens* Störungsglieder erster Ordnung, die mit der störenden Feldamplitude proportional sind und dem Zusammenwirken der zu  $u_k$  gehörigen Zwangsschwingungen mit der freien Schwingung  $u_l$  — und der zu  $u_l$  gehörigen Zwangsschwingungen mit  $u_k$  entsprechen. Die *Frequenz* dieser in (17) bzw. (23) neuauftretenden Glieder ist, wie man wohl auch noch ohne Durchführung der Rechnung überblickt, *nicht*  $\nu$ , sondern

$$(25) \quad |\nu \pm (E_k - E_l)/h| .$$

(Neue „Resonanznenner“ treten jedoch in diesen Gliedern *nicht* auf.) Man hat es also hier mit einer Sekundärstrahlung zu tun, deren Frequenz weder mit der erregenden Lichtfrequenz, noch mit einer Spontanfrequenz des Systems zusammenfällt, sondern eine Kombinationsfrequenz beider ist.

Das Vorhandensein dieser merkwürdigen Art von Sekundärstrahlung wurde zuerst von Kramers und Heisenberg a. a. O. auf Grund korrespondenzmäßiger Überlegungen postuliert, dann von Born, Heisenberg und Jordan auf Grund der Heisen-

bergischen Quantenmechanik.<sup>1)</sup> Experimentell nachgewiesen wurde sie, soviel mir bekannt, noch in keinem Falle. Die vorliegende Theorie läßt nun auch sehr deutlich erkennen, daß das Auftreten dieser Streustrahlung an besondere Bedingungen geknüpft ist, welche wohl eigens zu dem Zweck anzustellende Versuche erheischen. Erstens müssen zwei Eigenschwingungen  $u_k$  und  $u_l$  kräftig erregt sein, so daß alle Versuche ausscheiden, die an Atomen im Normalzustand angestellt sind — und das ist die überwiegende Mehrzahl. Zweitens muß mindestens ein dritter Eigenschwingungszustand  $u_n$  existieren (d. h. möglich, er braucht nicht erregt zu sein), welcher sowohl mit  $u_k$  als auch mit  $u_l$  kombiniert zu kräftiger Spontanemission führt. Denn mit dem Produkt der betreffenden Spontanemissionskoeffizienten ( $a_{kn} b_{ln}$  und  $a_{ln} b_{kn}$ ) ist die aufzufindende außergewöhnliche Streustrahlung proportional. Die Kombination ( $u_k, u_l$ ) brauchte an und für sich nicht kräftig zu emittieren, es würde nichts schaden, wenn selbst — in der Sprache der älteren Theorie — dieser „Übergang verboten“ wäre. Dennoch wird man praktisch auch diese Forderung hinzufügen müssen, und zwar die Forderung, daß die Linie ( $u_k, u_l$ ) während des Versuches wirklich kräftig ausgesandt wird, weil das eigentlich das einzige Mittel ist, um sich zu vergewissern, daß wirklich beide Eigenschwingungen, und zwar in denselben Atomindividuen und in einer hinreichenden Zahl solcher, kräftig erregt sind. Bedenkt man nun, daß in den kräftigen und am meisten untersuchten Termreihen, d. i. in den gewöhnlichen  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -Reihen, die Verhältnisse meistens so liegen, daß zwei Terme, die mit einem dritten kräftig kombinieren, dies untereinander nicht tun, so erscheint wirklich eine besondere Auswahl des Versuchsobjektes und der Versuchsbedingungen nötig, um die in Rede stehende Streustrahlung mit Sicherheit erwarten zu dürfen, besonders da sie von anderer Frequenz ist als das einfallende Licht und daher nicht zu Dispersion oder Rotationspolarisation Anlaß geben, sondern nur als allseitiges Streulicht bemerkt werden kann.

Die oben zitierte quantenmechanische Dispersionstheorie von Born, Heisenberg und Jordan, gestattet, soweit ich es

1) Born, Heisenberg und Jordan, Ztschr. f. Phys. 35. S. 572. 1926.

übersehe, trotz ihrer großen formalen Ähnlichkeit mit der vorliegenden, dennoch *keine* Überlegungen von der eben durchgeführten Art. Denn sie spricht nur von *einer* Reaktionsweise des Atoms gegen einfallende Strahlung. Sie faßt das Atom als ein zeitloses Ganzes und vermag bisher nicht zu sagen, wie sich in ihrer Sprache die unbezweifelbare Tatsache ausdrücken läßt, daß das Atom sich zu verschiedenen Zeiten in *verschiedenen* Zuständen befinden kann und dann erwiesenermaßen in verschiedener Weise auf einfallende Strahlung reagiert.<sup>1)</sup>

Wir wenden uns jetzt einer anderen Frage zu. Im § 2 wurden die sämtlichen Eigenwerte als *diskret* und untereinander *verschieden* vorausgesetzt. Wir lassen zunächst die zweite Voraussetzung fallen und fragen: was ändert sich, wenn *mehrfache* Eigenwerte vorkommen, d. h. wenn *Entartung* vorliegt? Vielleicht erwartet man, daß dann ähnliche Komplikationen auftreten, wie wir ihnen im Falle einer zeitlich konstanten Störung (dritte Mitteilung, § 2) begegnet sind, d. h. daß erst durch Auflösen einer „Säkulargleichung“ ein der speziellen Störung angepaßtes System von Eigenfunktionen des ungestörten Atoms bestimmt und zur Durchführung der Störungsrechnung verwendet werden muß. Das trifft im Falle einer *beliebigen* Störung  $r(x, t)$ , wie wir sie in Gl. (5) angesetzt hatten, in der Tat zu, aber gerade im Falle der Störung durch eine Lichtwelle, Gl. (6) trifft es *nicht* zu, jedenfalls in der bisher verfolgten ersten Näherung und solange an der Voraussetzung festgehalten wird, daß die Lichtfrequenz  $\nu$  mit keiner der in Betracht kommenden spontanen Emissionsfrequenzen zusammenfällt. Dann ist nämlich der Parameterwert in der für die Amplituden der Störungsschwingungen aufgestellten Doppelgleichung (13) *kein* Eigenwert und das Gleichungspaar hat stets das eindeutige Lösungspaar (14), in welchem keine verschwindenden Nenner auftreten, auch wenn  $E_k$  ein mehrfacher Eigenwert ist. Dabei sind *nicht etwa* die Summenglieder, für welche  $E_n = E_k$  ist, zu unterdrücken, ebensowenig wie das Summenglied  $n = k$  selbst. Bemerkenswert ist, daß durch diese Glieder — wenn eines davon wirklich, d. h. mit

1) Zu dieser Schwierigkeit, den *zeitlichen Ablauf* eines Ereignisses zu erfassen, vergleiche man besonders die Schlußworte in Heisenbergs jüngster Darstellung seiner Theorie, Math. Ann. 95. S. 683. 1926.

nichtverschwindendem  $a_{kn}$ , auftritt — auch die Frequenz  $\nu = 0$  unter den Resonanzfrequenzen erscheint. Zu der „gewöhnlichen“ Streustrahlung liefern diese Glieder freilich, wie man aus (23) erkennt, wegen  $E_k - E_n = 0$  keinen Beitrag.

Die Vereinfachung, daß man auf eine eventuell vorhandene Entartung wenigstens in erster Näherung nicht besonders Rücksicht zu nehmen braucht, tritt, wie wir weiter unten überlegen werden (vgl. § 5), immer dann auf, wenn, wie es bei der Lichtwelle der Fall ist, der zeitliche Mittelwert der Störungsfunktion verschwindet oder, was dasselbe ist, wenn deren zeitliche Fourierentwicklung kein konstantes, d. h. von der Zeit unabhängiges Glied enthält.

Während also unsere *erste* Voraussetzung über die Eigenwerte — daß sie *einfach* sein sollen — sich eigentlich als eine überflüssige Vorsicht erwiesen hat, führt ein Abgehen von der *zweiten* — daß sie durchaus *diskret* sein sollen — zwar auch keine *prinzipiellen* Änderungen herbei, aber doch recht erhebliche Änderungen im äußeren Habitus der Rechnung, so ferne nämlich zu den diskreten Summen in (14), (16), (17), (23) *Integrale* über das Streckenspektrum der Gleichung (1') hinzutreten. Die Theorie solcher Integraldarstellungen ist von H. Weyl<sup>1)</sup>, allerdings nur für gewöhnliche Differentialgleichungen entwickelt worden, doch dürfte die Übertragung auf partielle wohl gestattet sein. Der Sachverhalt ist in aller Kürze dieser.<sup>2)</sup> Wenn die zu den inhomogenen Gleichungen (13) gehörige homogene Gleichung, d. i. die Schwingungsgleichung (1') des ungestörten Systems, neben einem Punktspektrum auch ein Streckenspektrum besitzt, das von  $E = a$  bis  $E = b$  reichen möge, dann läßt sich eine willkürliche Funktion  $f(x)$  natürlich nicht mehr nach den normierten diskreten Eigenfunktionen  $u_n(x)$  allein entwickeln:

$$(26) \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cdot u_n(x) \quad \text{mit} \quad \varphi_n = \int f(x) u_n(x) \varrho(x) dx,$$

1) H. Weyl, Math. Ann. 68. S. 220. 1910; Gött. Nachr. 1910. Vgl. auch E. Hilb, Sitz.-Ber. d. Physik. Mediz. Soc. Erlangen 43. S. 68. 1911; Math. Ann. 71. S. 76. 1911. — Hrn. H. Weyl verdanke ich nicht nur diese Literaturangaben, sondern auch sehr wertvolle mündliche Unterweisung in diesen nicht ganz einfachen Dingen.

2) Die hier gegebene Darstellung verdanke ich Hrn. E. Fues.

sondern es muß eine Integralentwicklung nach den Eigenlösungen  $u(x, E)$ , welche zu den Eigenwerten  $a \leq E \leq b$  gehören, hinzutreten:

$$(27) \quad f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n \cdot u_n(x) + \int_a^b u(x, E) \varphi(E) dE,$$

wobei wir zur Betonung der Analogie für die „Koeffizientenfunktion“  $\varphi(E)$  absichtlich denselben Buchstaben wählen, wie für die diskreten Koeffizienten  $\varphi_n$ . Hat man nun die Eigenlösung  $u(x, E)$  ein für allemal durch Beheftung mit einer passenden Funktion von  $E$  derart *normiert*, daß

$$(28) \quad \int_{E'}^{E'+\Delta} dx \varrho(x) \int_{E'} u(x, E) u(x, E') dE' = 1$$

bzw. = 0,

je nachdem  $E$  dem Intervall  $E', E' + \Delta$  angehört oder nicht, dann ist in der Entwicklung (27) unter dem Integralzeichen zu setzen:

$$(29) \quad \varphi(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int_{E'}^{E'+\Delta} \varrho(\xi) f(\xi) \cdot \int_E u(\xi, E') dE' \cdot d\xi,$$

wobei das *erste* Integralzeichen sich wie immer auf das Grundgebiet der Variablengruppe  $x$  bezieht.<sup>1)</sup> Die Erfüllbarkeit von (28) und die Existenz der Entwicklung (27) vorausgesetzt — welches beides, wie gesagt von Weyl für gewöhnliche Differentialgleichungen bewiesen ist — leuchtet die Bestimmung der „Koeffizientenfunktion“ nach (29) fast ebenso unmittelbar ein, wie die wohlbekannteste Bestimmung von Fourierkoeffizienten.

Die wichtigste und schwierigste Aufgabe im konkreten Einzelfall ist dabei die Durchführung der Normierung von  $u(x, E)$ , d. h. die Aufsuchung derjenigen Funktion von  $E$  mit welcher die zunächst nichtnormierte vorliegende Eigenlösung des Streckenspektrums zu multiplizieren ist, um darnach der Bedingung (28) genüge zu tun. Auch für diese praktische Aufgabe enthalten Hr. Weyls oben zitierte Arbeiten sehr

1) Wie mir Hr. E. Fues mitteilt, darf man in praxi sehr häufig den Grenzprozeß unterdrücken und für das innere Integral  $u(\xi, E)$  schreiben; nämlich immer dann, wenn  $\int \varrho(\xi) f(\xi) u(\xi, E) d\xi$  existiert.

wertvolle Anleitung und einige durchgerechnete Beispiele. Ein Beispiel aus der Atomdynamik ist in einer gleichzeitig in diesen Annalen erscheinenden Abhandlung des Hrn. Fues über die Intensitäten der Bandenspektren durchgeführt.

Wir wenden das jetzt auf unser Problem, d. h. auf die Auflösung des Gleichungspaares (13) für die Amplituden  $w_{\pm}$  der Störungsschwingungen an, wobei wir jedoch nach wie vor voraussetzen, daß die *eine* erregte *freie* Schwingung  $u_k$  dem diskreten Punktspektrum angehöre. Wir entwickeln die rechte Seite von (13) nach dem Schema (27)

$$(30) \quad \frac{4\pi^2}{h^2} A(x) u_k(x) = \frac{4\pi^2}{h^2} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha'_{kn} u_n(x) + \frac{4\pi^2}{h^2} \int_a^b u(x, E) \alpha'_k(E) dE,$$

wo  $\alpha'_{kn}$  durch (15) und  $\alpha'_k(E)$  nach (29) durch

$$(15) \quad \alpha'_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int_A^{A+\Delta} \varrho(\xi) A(\xi) u_k(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') dE' \cdot d\xi$$

gegeben ist. Denkt man sich die Entwicklung (30) in (13) eingesetzt, entwickelt dann auch die gesuchte Lösung  $w_{\pm}(x)$  in ganz analoger Weise nach den Eigenlösungen  $u_n(x)$  und  $u(x, E)$  und berücksichtigt, daß für die letztgenannten Funktionen die linke Seite von (13) den Wert

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E_n) u_n(x)$$

bzw.

$$\frac{8\pi^2}{h^2} (E_k \pm h\nu - E) u(x, E)$$

annimmt, dann erhält man durch „Koeffizientenvergleichung“ als Verallgemeinerung von (14)

$$(14') \quad w_{\pm}(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\alpha'_{kn} u_n(x)}{E_k - E_n \pm h\nu} + \frac{1}{2} \int_a^b \frac{\alpha'_k(E) u(x, E)}{E_k - E \pm h\nu} dE.$$

Die weitere Durchführung ist völlig analog mit der in § 2. Man erhält schließlich als *Zusatzglied* zu (23)

$$(23') \quad + 2 \cos 2\pi\nu t \int d\xi \varrho(\xi) M_y(\xi) u_k(\xi) \int_a^b \frac{(E_k - E) \alpha'_k(E) u(\xi, E)}{(E_k - E)^2 - h^2 \nu^2} dE.$$

Hier darf man die Integrationsfolge vielleicht nicht immer ohne weiteres vertauschen, weil das Integral nach  $\xi$  eventuell nicht konvergiert. Man kann jedoch — ein anschauliches Surrogat eines exakten Grenzüberganges, der hier übergangen werden

möge — das Integral  $\int_a^b$  in viele kleine Stücke, sagen wir von

der Länge  $\Delta$  zerlegen, hinreichend klein, um alle auftretenden Funktionen von  $E$  auf einem solchen Stück als konstant anzusehen, mit Ausnahme von  $u(x, E)$ , für welches sich das, wie aus der allgemeinen Theorie folgt, nicht durch eine feste, von  $\xi$  unabhängige Intervallteilung erreichen läßt. Dann kann man die übrigen Funktionen aus den Teilstreckenintegralen herausheben und erhält schließlich exakt als *Zusatzglied* zu dem sekundärstrahlenden Dipolmoment (23) folgendes:

$$(23'') \quad 2 F \cos 2 \pi \nu t \int_a^b \frac{(E - E_k) \alpha_k(E) \beta_k(E)}{(E_k - E)^2 - h^2 \nu^2} d E$$

mit

$$(22') \quad \alpha_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \varrho(\xi) M_x(\xi) u_k(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') d E' \cdot d \xi$$

$$(19') \quad \beta_k(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int \varrho(\xi) M_y(\xi) u_k(\xi) \cdot \int_E^{E+\Delta} u(\xi, E') d E' \cdot d \xi$$

(ich bitte, die volle Analogie zu den mit gleicher Nummer, ohne Striche, versehenen Formeln von § 2 zu beachten).

Die vorstehende Rechenskizze kann natürlich nicht mehr sein als ein allgemeiner Rahmen, sie soll bloß zeigen, daß der vielerörterte Einfluß des kontinuierlichen Spektrums auf die Dispersion, der erfahrungsgemäß vorhanden zu sein scheint<sup>1)</sup>, von der vorliegenden Theorie genau in der erwarteten Form gefordert wird, und sie sollte den Weg umreißen, auf dem das Problem rechnerisch in Angriff zu nehmen sein wird.

#### § 4. Erörterung des Resonanzfalles

Wir haben bisher stets vorausgesetzt, daß die Frequenz  $\nu$  der auftreffenden Lichtwelle mit keiner der in Betracht

1) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. 76. S. 71. 567. 1925; H. Kollmann u. H. Mark, Die NW. 14. S. 648. 1926.

kommenden Emissionsfrequenzen übereinstimmt. Wir nehmen nun an, es sei etwa

$$(31) \quad h\nu = E_n - E_k > 0,$$

wobei wir im übrigen, der einfacheren Sprechweise wegen, zu den beschränkenden Annahmen von § 2 zurückkehren (einfache, diskrete Eigenwerte, eine einzige freie Schwingung  $u_k$  erregt). Im Gleichungspaar (13) erhält dann der Eigenwertparameter die Werte

$$(32) \quad E_k \pm E_n \mp E_k = \begin{cases} E_n \\ 2E_k - E_n \end{cases}.$$

D. h. für das obere Zeichen liegt ein *Eigenwert*, nämlich  $E_n$ , vor. — Dann sind zwei Fälle möglich. Entweder die mit  $\rho(x)$  multiplizierte rechte Seite dieser Gleichung *steht senkrecht* auf der zugehörigen Eigenfunktion  $u_n(x)$ , d. h. es ist

$$(33) \quad \int A(x) u_k(x) u_n(x) \rho(x) dx = a'_{kn} = 0$$

oder physikalisch:  $u_k$  und  $u_n$  würden, wenn sie als freie Schwingungen nebeneinander bestehen, entweder zu gar keiner oder zu einer Spontanemission Anlaß geben, die senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes polarisiert ist. In diesem Falle besitzt auch die kritische Gleichung (13) nach wie vor eine Lösung, welche nach wie vor durch (14) gegeben ist, worin das Katastrophenglied verschwindet. Physikalisch bedeutet dies — in der alten Sprechweise — daß ein „verbotener Übergang“ durch Resonanz nicht angeregt werden kann, bzw. daß ein „Übergang“, auch wenn er nicht verboten ist, nicht durch Licht angeregt werden kann, das senkrecht zur Polarisationsrichtung desjenigen Lichtes schwingt, welches beim „spontanen Übergang“ emittiert werden würde.

Oder zweitens, (33) ist *nicht* erfüllt. Dann besitzt die kritische Gleichung *keine* Lösung. Der Ansatz (10), der eine Schwingung annimmt, welche sich nur *wenig* — um Größen von der Ordnung der Lichtamplitude  $F$  — von der ursprünglich bestehenden freien Schwingung unterscheidet, und *unter dieser Annahme* der *allgemeinste* ist, *führt dann also nicht zum Ziel*. Es existiert dann also keine Lösung, welche sich nur um Größen von der Ordnung  $F$  von der ursprünglich bestehenden freien Schwingung unterscheidet, das einfallende

Licht hat also auf den Zustand des Systems *einen ändernden Einfluß, der in keinem Verhältnis zur Größe der Lichtamplitude steht*. Welchen? Auch dies läßt sich noch ohne neue Rechnung beurteilen, indem wir von dem Fall ausgehen, daß die Resonanzbedingung (31) nicht exakt, sondern nur angenähert erfüllt ist. Dann sieht man aus (16), daß  $u_n(x)$  wegen des kleinen Nenners zu ungewöhnlich starken Zwangsschwingungen angeregt wird und daß — was nicht minder wichtig ist, — die Frequenz dieser Zwangsschwingungen sich der natürlichen Eigenfrequenz  $E_n/h$  der Eigenschwingung  $u_n$  nähert. (All das ist zwar sehr *ähnlich*, aber doch in eigenartiger Weise *anders* als bei anderweitig bekannten Resonanzphänomenen, sonst würde ich es nicht so ausführlich besprechen.)

Bei allmählicher Annäherung an die kritische Frequenz wird also die früher nicht erregte Eigenschwingung  $u_n$ , deren Möglichkeit für die Krisis verantwortlich ist, immer stärker angeregt und zugleich immer angenäherter und angenäherter mit der ihr eigentümlichen Eigenfrequenz. Im Unterschied von gewöhnlichen Resonanzphänomenen kommt aber, und zwar noch vor dem Erreichen der kritischen Frequenz, ein Augenblick, wo unsere Lösung den Sachverhalt nicht mehr richtig erfaßt, selbst unter der Annahme, daß unser, offenbar „dämpfungsfreier“ Wellenansatz exakt richtig sei. Denn wir haben ja die Zwangsschwingung  $w$  als klein angesehen gegen die vorhandene freie Schwingung und [in Gleichung (11)] ein quadratisches Glied fortgelassen.

Ich glaube, die vorstehenden Überlegungen lassen bereits mit hinlänglicher Deutlichkeit durchblicken, daß die Theorie im Resonanzfalle wirklich dasjenige Resultat ergeben wird, das sie geben muß, um mit dem Woodschen Resonanzphänomen in Übereinstimmung zu sein: ein Aufschaukeln der zur Krisis Anlaß gebenden Eigenschwingung  $u_n$  zu endlicher, mit der ursprünglich vorhandenen  $u_k$  vergleichbarer Größe, woraus dann natürlich „Spontanemission“ der Spektrallinie ( $u_k, u_n$ ) folgt. Ich möchte aber an dieser Stelle noch nicht versuchen, die Rechnung für den Resonanzfall wirklich durchzuführen, weil das Ergebnis doch nur von geringem Wert sein würde, solange die *Rückwirkung* der emittierten Strahlung auf das emittierende

System nicht in Rechnung gestellt ist. Eine solche Rückwirkung muß bestehen, nicht nur weil gar kein Grund vorliegt, zwischen der von außen einfallenden Lichtwelle und der vom System selbst emittierten Lichtwelle einen prinzipiellen Unterschied zu machen, sondern auch weil sonst bei einem sich selbst überlassenen System, wenn mehrere Eigenschwingungen gleichzeitig erregt sind, die Spontanemission unbegrenzt fort-dauern würde. Die zu fordernde Rückkoppelung muß be-wirken, daß in diesem Falle, Hand in Hand mit der Licht-emission, die höheren Eigenschwingungen allmählich abklingen und zuletzt die Grundschiwingung allein übrig bleibt, die dem Normalzustand des Systems entspricht. Die Rückkoppelung ist offenbar das genaue Analogon zu der Reaktionskraft der Strahlung  $\left(\frac{2e^2}{3m c^3} \ddot{v}\right)$  beim klassischen Elektron. Diese Analogie beschwichtigt auch die aufsteigende Besorgnis wegen der bis-herigen Nichtberücksichtigung der Rückkoppelung. Der Einfluß des betreffenden (wahrscheinlich nicht mehr linearen) Gliedes in der Wellengleichung wird im allgemeinen gering sein, genau wie beim Elektron die Reaktionskraft der Strahlung im all-gemeinen sehr gering ist gegen die Trägheitskraft und gegen die äußere Feldkraft. Im Resonanzfall jedoch wird — genau wie in der Elektronentheorie — die Koppelung mit der Eigen-lichtwelle von derselben Größenordnung werden wie die mit der einfallenden und wird berücksichtigt werden müssen, wenn man das „Gleichgewicht“ zwischen den verschiedenen Eigen-schwingungen, das sich bei gegebener Bestrahlung einstellt, richtig berechnen will.

Ausdrücklich sei jedoch bemerkt: zur *Vermeidung einer Resonanzkatastrophe* wäre das Rückkoppelungsglied *nicht* er-forderlich! Eine solche kann unter gar keinen Umständen eintreten, weil nach dem unten im § 7 bewiesenen Satz von der *Persistenz der Normierung* das Konfigurationenraumintegral von  $\psi \bar{\psi}$  auch bei Einwirkung beliebiger äußerer Kräfte stets auf denselben Wert normiert bleibt — und zwar ganz auto-matisch, als Folge der Wellengleichungen (4''). Die Amplituden der  $\psi$ -Schwingungen können daher nicht unbegrenzt wachsen, sie haben „durchschnittlich“ immer denselben Wert. Wenn *eine* Eigenschwingung aufgeschaukelt wird, so muß eine andere dafür abnehmen.

## § 5. Verallgemeinerung für eine beliebige Störung

Liegt eine beliebige Störung vor, wie in Gl. (5) am Anfang von § 2 zunächst vorausgesetzt war, so wird man die Störungsenergie  $r(x, t)$  in eine Fourierreihe oder in ein Fourierintegral nach der Zeit entwickeln. Die Glieder dieser Entwicklung haben dann die Gestalt (6) des Störungspotentials einer Lichtwelle. Man übersieht ohne weiteres, daß man dann einfach nur in der Gl. (11) auf der rechten Seite zwei Reihen (oder eventuell Integrale) von imaginären  $e$ -Potenzen erhält, anstatt bloß zwei Stück. Fällt keine der erregenden Frequenzen mit einer kritischen Frequenz zusammen, so erhält man die Lösung genau auf dem in § 2 angegebenen Weg, und zwar als Fourierreihen (oder eventuell Fourierintegrale) der Zeit. Es hat wohl keinen Zweck, die formalen Entwicklungen hier hinzuschreiben und eine genauere Verfolgung einzelner Probleme liegt außerhalb des Rahmens der vorliegenden Mitteilung. Doch muß ein wichtiger Umstand, der schon im § 3 gestreift wurde, erwähnt werden.

Unter den kritischen Frequenzen der Gleichung (13) figuriert im allgemeinen auch die Frequenz  $\nu = E_k - E_k = 0$ . Denn auch für sie tritt als Eigenwertparameter auf der linken Seite ein Eigenwert auf, nämlich  $E_k$ . Kommt also in der Fourierentwicklung der Störungsfunktion  $r(x, t)$  die Frequenz 0, d. h. ein von der Zeit unabhängiges Glied vor, so kommt man nicht genau auf dem früheren Weg zum Ziel. Man erkennt aber leicht, wie er abzuändern ist, denn der Fall einer zeitlich konstanten Störung ist uns ja von früher her bekannt (vgl. dritte Mitteilung). Man hat dann eine kleine Verlagerung und eventuell Aufspaltung des Eigenwertes oder der Eigenwerte der erregten freien Schwingungen mit in Betracht zu ziehen, d. h. man hat im Exponenten der  $e$ -Potenz des ersten Gliedes rechter Hand der Gl. (10) statt  $E_k$  zu schreiben:  $E_k$  plus einer kleinen Konstante, der Eigenwertstörung. Diese Eigenwertstörung wird, genau wie in der dritten Mitteilung § 1 und § 2 beschrieben, aus der Forderung bestimmt, daß die rechte Seite der kritischen Fourierkomponente der hiesigen Gl. (13) auf  $u_k$  (oder eventuell: auf allen zu  $E_k$  gehörigen Eigenfunktionen) senkrecht stehen soll.

Die Zahl der speziellen Probleme, welche unter die Fragestellung des vorliegenden Paragraphen fallen, ist außerordentlich

groß. Durch Superposition der Störung durch ein konstantes elektrisches oder magnetisches Feld und durch eine Lichtwelle kommt man zur magnetischen und elektrischen Doppelbrechung und zur magnetischen Rotationspolarisation. Auch die Resonanzstrahlung im Magnetfeld gehört hierher, doch muß zu dem Zweck erst der im § 4 erörterte Resonanzfall einer exakten Lösung zugeführt werden. Ferner wird man die Wirkung eines am Atom vorüberfliegenden  $\alpha$ -Partikels oder Elektrons in der angegebenen Weise behandeln können<sup>1)</sup>, wenn die Begegnung nicht zu eng ist, um die Störung jedes der beiden Systeme aus der ungestörten Bewegung des anderen berechnen zu können. Alle diese Fragen sind eine bloße Sache der Ausrechnung, sobald die Eigenwerte und Eigenfunktionen der ungestörten Systeme bekannt sind. Es ist darum sehr zu hoffen, das es gelinge, diese Funktionen wenigstens näherungsweise auch für höhere Atome zu bestimmen, in Analogie zur näherungsweise Bestimmung der Bohrschen Elektronenbahnen, welche zu den verschiedenen Termtypen gehören.

#### § 6. Relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen

Im Anschluß an die zuletzt erwähnten physikalischen Probleme, bei denen das in dieser Mitteilungsreihe bisher gänzlich beiseite gelassene *Magnetfeld* eine wichtige Rolle spielt, möchte ich nun doch die vermutliche relativistisch-magnetische Verallgemeinerung der Grundgleichungen (4'') hier ganz kurz mitteilen, wenn ich es auch vorerst nur für das Einelektronenproblem und nur mit der allergrößten Reserve tun kann. Letzteres aus zwei Gründen. Erstens beruht die Verallgemeinerung vorläufig auf rein formaler Analogie. Zweitens führt sie, wie schon in der *ersten* Mitteilung<sup>1)</sup> erwähnt wurde, im Falle des Keplerproblems zwar formal auf die Sommerfeldsche Feinstrukturformel und zwar mit „halbzahligem“ Azimutal-

1) Einen sehr interessanten und erfolgreichen Versuch, die Wirkung vorbeifliegender geladener Teilchen durch Fourierzerlegung ihres Feldes mit der Wirkung von Lichtwellen zu vergleichen, findet man bei E. Fermi, Ztschr. f. Phys. 29. S. 315. 1924.

1) Ann. d. Phys., 79. S. 372. 1926.

und Radialquant, was heute allgemein als korrekt angesehen wird; allein es *fehlt* noch die zur Herstellung numerisch richtiger Aufspaltungsbilder der Wasserstofflinien notwendige *Ergänzung*, die im Bohrschen Bilde durch den Goudsmit-Uhlenbeck'schen Elektronendrall geliefert wird.

Die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung für das Lorentzsche Elektron läßt sich leicht in folgende Gestalt setzen

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} \left( \frac{1}{c} \frac{\partial W}{\partial t} + \frac{e}{c} V \right)^2 - \left( \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_x \right)^2 - \left( \frac{\partial W}{\partial y} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_y \right)^2 \\ - \left( \frac{\partial W}{\partial z} - \frac{e}{c} \mathfrak{A}_z \right)^2 - m^2 c^2 = 0 . \end{aligned} \right.$$

Hier sind  $e$ ,  $m$ ,  $c$  Ladung, Masse des Elektrons und Lichtgeschwindigkeit;  $V$ ,  $\mathfrak{A}$  sind die elektromagnetischen Potentiale des äußeren elektromagnetischen Feldes am Elektronenort.  $W$  ist die Wirkungsfunktion.

Aus der klassischen (relativistischen) Gleichung (34) suche ich nun die *Wellengleichung* für das Elektron abzuleiten durch folgendes *rein formale* Verfahren, welches, wie man leicht überlegt, auf die Gleichungen (4'') führen würde, wenn es auf die Hamiltonsche Gleichung eines in beliebigem Kraftfeld bewegten Massenpunktes der gewöhnlichen (nichtrelativistischen) Mechanik angewendet wird. — Ich ersetze in (34) *nach* dem Ausquadrieren die *Größen*

$$(35) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t}, \quad \frac{\partial W}{\partial x}, \quad \frac{\partial W}{\partial y}, \quad \frac{\partial W}{\partial z}, \\ \text{bzw. durch die Operatoren} \\ \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \pm \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} . \end{aligned} \right.$$

Den so erhaltenen linearen Doppeloperator, ausgeübt an einer Wellenfunktion  $\psi$  setze ich gleich Null:

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \mp \frac{4\pi i e}{hc} \left( \frac{V}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \mathfrak{A} \text{ grad } \psi \right) \\ + \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \left( V^2 - \mathfrak{A}^2 - \frac{m^2 c^4}{e^2} \right) \psi = 0 . \end{aligned} \right.$$

(Die Zeichen  $\Delta$  und grad haben hier die elementare dreidimensionaleuklidische Bedeutung.) Das Gleichungspaar (36) wäre die vermutete relativistisch-magnetische Verallgemeinerung

von (4'') für den Fall eines einzigen Elektrons und zwar wäre es ebenfalls in dem Sinne zu verstehen, daß die komplexe Wellenfunktion entweder der einen oder der anderen Gleichung zu genügen hat.

Für das Wasserstoffatom läßt sich aus (36) die Sommerfeldsche Feinstrukturformel genau nach der in der ersten Mitteilung beschriebenen Methode gewinnen und ebenso läßt sich (unter Vernachlässigung des Gliedes mit  $\mathcal{Q}^2$ ) der normale Zeemaneffekt ableiten, sowie auch die wohlbekannteren Auswahl- und Polarisationsregeln nebst Intensitätsformeln; sie folgen aus den am Ende der dritten Mitteilung angeführten Integralrelationen zwischen den Kugelfunktionen.

Aus den im ersten Absatz dieses Paragraphen genannten Gründen verzichte ich vorläufig auf die ausführliche Wiedergabe dieser Rechnungen und beziehe mich auch im folgenden Schlußparagraphen auf die „klassische“ und nicht auf die noch unvollkommene relativistisch-magnetische Fassung der Theorie.

#### § 7. Über die physikalische Bedeutung des Feldskalars

Im § 2 wurde die früher für das *Einelektronenproblem* verwendete heuristische Hypothese über die elektrodynamische Bedeutung des Feldskalars  $\psi$  kurzerhand auf ein beliebiges System geladener Massenpunkte verallgemeinert und eine eingehendere Besprechung dieses Vorgehens in Aussicht gestellt. Wir hatten dort die Dichte der Elektrizität in einem beliebigen Raumpunkt folgendermaßen berechnet: man greift *einen* Massenpunkt heraus, hält das Koordinatentripel, welches nach der gewöhnlichen Mechanik *seine* Lage beschreibt, fest, integriert  $\psi \bar{\psi}$  über alle übrigen Systemkoordinaten und multipliziert das Ergebnis mit einer gewissen Konstante, der „Ladung“ des herausgegriffenen Massenpunktes; in der nämlichen Weise verfährt man mit jedem Massenpunkt (Koordinatentripel), wobei dem jeweils herausgegriffenen Massenpunkt jedes Mal dieselbe Lage erteilt wird, nämlich die Lage desjenigen *Raumpunktes*, in welchem man die Elektrizitätsdichte kennen zu lernen wünscht. Letztere ist gleich der algebraischen Summe der Teilresultate.

Diese Vorschrift ist nun gleichbedeutend mit der folgenden Auffassung, welche die eigentliche Bedeutung von  $\psi$  besser

hervortreten läßt.  $\psi \bar{\psi}$  ist eine Art *Gewichtsfunktion* im Konfigurationenraum des Systems. Die *wellenmechanische* Konfiguration des Systems ist eine *Superposition* vieler, streng genommen *aller*, kinematisch möglichen punktmechanischen Konfigurationen. Dabei steuert jede punktmechanische Konfiguration mit einem gewissen *Gewicht* zur wahren wellenmechanischen Konfiguration bei, welches Gewicht eben durch  $\psi \bar{\psi}$  gegeben ist. Wenn man Paradoxien liebt, kann man sagen, das System befindet sich gleichsam in allen kinematisch denkbaren Lagen gleichzeitig, aber nicht in allen „gleich stark“. Bei makroskopischen Bewegungen zieht sich die Gewichtsfunktion praktisch auf ein kleines Gebiet von praktisch nicht unterscheidbaren Lagen zusammen, dessen Schwerpunkt im Konfigurationenraum makroskopisch wahrnehmbare Strecken zurücklegt. Bei mikroskopischen Bewegungsproblemen interessiert jedenfalls *auch*, und für gewisse Fragen sogar *in erster Linie*, die wechselnde *Verteilung* über das Gebiet.

Diese Umdeutung mag im ersten Augenblick choquieren, nachdem wir bisher oft in so anschaulich konkreter Form von den „ $\psi$ -Schwingungen“ als von etwas ganz Realem gesprochen haben. Etwas greifbar Reales liegt ihnen ja aber auch nach der jetzigen Auffassung zugrunde, nämlich die höchst realen, elektrodynamisch wirksamen Fluktuationen der elektrischen Raumdichte. Die  $\psi$ -Funktion soll nicht mehr und nicht weniger sein bzw. leisten, als daß sie gestattet, die Gesamtheit dieser Fluktuationen durch eine einzige partielle Differentialgleichung mathematisch zu beherrschen und zu übersehen. Daß die  $\psi$ -Funktion selbst im allgemeinen nicht direkt dreidimensional räumlich interpretiert werden kann und darf, so sehr das Ein-elektronenproblem dazu verleitet, weil sie eben im allgemeinen eine Funktion im Konfigurationenraum, nicht im wirklichen Raum ist, ist zu wiederholten Malen hervorgehoben worden.<sup>1)</sup>

Von einer Gewichtsfunktion im oben dargelegten Sinne wird man wünschen, daß ihr Integral über den ganzen Konfigurationenraum beständig auf ein und denselben unveränderlichen Wert, am liebsten auf Eins, normiert bleibe. In der Tat überzeugt man sich leicht, daß dies notwendig ist, damit

---

1) Ann. d. Phys. 79. S. 526. 754. 1926.

nach den obigen Definitionen die Gesamtladung des Systems konstant bleibe. Und zwar ist diese Forderung selbstverständlich auch für nichtkonservative Systeme zu stellen. Denn es darf natürlich die Ladung eines Systems sich nicht ändern, wenn z. B. eine Lichtwelle einfällt, eine Zeitlang andauert, dann wieder aufhört. (NB.: Das gilt auch für Ionisationsprozesse. Ein abgetrenntes Teilchen ist zunächst weiter mit zum System zu rechnen, bis die Abtrennung auch *logisch* — durch Aufspaltung des Konfigurationenraums — vollzogen wird.)

Es fragt sich nun, ob diese zu fordernde *Persistenz der Normierung* durch die Änderungsgleichungen (4'') von S. 112, denen  $\psi$  unterworfen ist, auch wirklich garantiert wird. Wäre es nicht der Fall, so wäre das für unsere ganze Auffassung ziemlich katastrophal. Glücklicherweise ist es der Fall. Bilden wir

$$(37) \quad \frac{d}{dt} \int \psi \bar{\psi} \rho \, dx = \int \left( \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} + \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) \rho \, dx .$$

Nun genügt  $\psi$  der einen von den beiden Gleichungen (4''),  $\bar{\psi}$  also der anderen. Daher wird vorstehendes Integral, von einer multiplikativen Konstante abgesehen:

$$(38) \quad \int (\psi \Delta \bar{\psi} - \bar{\psi} \Delta \psi) \rho \, dx = 2i \int (J \Delta R - R \Delta J) \rho \, dx ,$$

wobei für den Augenblick

$$\psi = R + iJ$$

gesetzt ist. Das Integral (38) verschwindet nach dem Greenschen Satz identisch; die einzige Bedingung, welcher die Funktionen  $R$  und  $J$  dafür zu genügen haben — hinreichend stark im Unendlichen zu verschwinden — bedeutet physikalisch nichts anderes, als daß das betrachtete System praktisch auf einen *endlichen* Bereich beschränkt sei.

Man kann das Vorstehende noch etwas anders wenden, indem man nicht gleich über den ganzen Konfigurationenraum integriert, sondern bloß den zeitlichen Differentialquotienten der Gewichtsfunktion durch die Greensche Umformung in eine Divergenz verwandelt. Man erhält dadurch Einblick in die Strömungsverhältnisse, zunächst der Gewichtsfunktion und durch sie: der Elektrizität. Die beiden Gleichungen

$$(4'') \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{h}{4\pi i} \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right) \psi \\ \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} = -\frac{h}{4\pi i} \left( \Delta - \frac{8\pi^2}{h^2} V \right) \bar{\psi} \end{array} \right.$$

multipliziere man mit  $\rho \bar{\psi}$  bzw.  $\rho \psi$  und addiere sie:

$$(39) \quad \frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi \bar{\psi}) = \frac{h}{4\pi i} \rho \cdot (\bar{\psi} \Delta \psi - \psi \Delta \bar{\psi}) .$$

Um die Umformung der rechten Seite in extenso durchzuführen, muß man sich an die explizite Gestalt unseres mehrdimensionalen nichteuklidischen Laplaceschen Operators erinnern<sup>1)</sup>:

$$(40) \quad \rho \Delta = \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left[ \rho T_{p_k} \left( q_l, \frac{\partial \psi}{\partial q_l} \right) \right] .$$

Man findet dann leicht durch eine kleine Umformung:

$$(41) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \psi \bar{\psi}) = \frac{h}{4\pi i} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left[ \rho \bar{\psi} T_{p_k} \left( q_l, \frac{\partial \psi}{\partial q_l} \right) - \right. \\ \left. - \rho \psi T_{p_k} \left( q_l, \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial q_l} \right) \right] . \end{array} \right.$$

Die rechte Seite erscheint als Divergenz eines mehrdimensionalen reellen Vektors, welcher offenbar als die *Stromdichte der Gewichtsfunktion* im Konfigurationsraum zu interpretieren ist. Gl. (41) ist die *Kontinuitätsgleichung* der Gewichtsfunktion.

Aus ihr kann man die *Kontinuitätsgleichung der Elektrizität* gewinnen, und zwar gilt eine solche einzeln für die „von jedem einzelnen Massenpunkt herrührende“ Ladungsdichte. Fassen wir etwa den  $\alpha$ -ten Massenpunkt ins Auge, seine „Ladung“ sei  $e_\alpha$ , seine Masse  $m_\alpha$ , sein Koordinatenraum sei einfachheitshalber durch kartesische Koordinaten beschrieben,  $x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$ . Wir bezeichnen das Produkt der Differentiale der übrigen Koordinaten abkürzend mit  $dx'$ . Über sie integriere man die

1) Ann. d. Phys. 79. S. 748. 1926, Gleichung (31). Die dort mit  $\Delta_p^{-\frac{1}{2}}$  bezeichnete Größe ist unsere „Dichtefunktion“  $\rho(x)$  (z. B.  $r^2 \sin \vartheta$  für ein Polarkoordinatentripel).  $T$  ist die kinetische Energie als Funktion der Lagekoordinaten und *Impulse*, der Index bei  $T$  meint die Ableitung nach einer Impulsordinate. — In Gleichung (31) und (32) a. a. O. wurde leider versehentlich der Index  $k$  zweimal verwendet, einmal als Summationsindex, dann aber auch als repräsentativer Index im Argument der Funktionen.

Gl. (41), bei festem  $x_a, y_a, z_a$ . Bei dieser Integration fallen rechter Hand alle Glieder fort bis auf drei, und man erhält:

$$(42) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left[ e_a \int \psi \bar{\psi} dx' \right] &= \frac{h e_a}{4\pi i m_a} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_a} \left[ \int \left( \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x_a} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x_a} \right) dx' \right] + \right. \\ &+ \frac{\partial}{\partial y_a} \left[ \int \left( \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial y_a} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial y_a} \right) dx' \right] + \cdot \left. \right\} \\ &= \frac{h e_a}{4\pi i m_a} \operatorname{div}_a \left[ \int \left( \bar{\psi} \operatorname{grad}_a \psi - \psi \operatorname{grad}_a \bar{\psi} \right) dx' \right]. \end{aligned} \right.$$

In dieser Gleichung haben  $\operatorname{div}$  und  $\operatorname{grad}$  die gewöhnliche dreidimensional-euklidische Bedeutung und es sind  $x_a, y_a, z_a$  als kartesische Koordinaten des wirklichen Raumes aufzufassen. Die Gleichung ist die Kontinuitätsgleichung *der Ladungsdichte* die „vom  $\alpha$ -ten Massenpunkt herrührt“. Bildet man die übrigen analog und addiert alle, so erhält man die pauschale Kontinuitätsgleichung. Es ist natürlich zu betonen, daß, wie stets in solchen Fällen, die Auffassung der Integrale rechter Hand als *Komponenten der Stromdichte* nicht absolut zwangsläufig ist, weil ein divergenzfreier Vektor hinzutreten könnte.

Um ein Beispiel zu geben, erhält man für das konservative *Einelektronenproblem*, wenn  $\psi$  durch

$$(43) \quad \psi = \sum_k c_k u_k e^{2\pi i \nu_k t + i \vartheta_k} \quad (c_k, \vartheta_k \text{ reelle Konstante})$$

gegeben ist als *Stromdichte*  $J$

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} J &= \frac{h e_1}{2\pi m_1} \sum_{(k,l)} c_k c_l (u_l \operatorname{grad} u_k - u_k \operatorname{grad} u_l) \\ &\cdot \sin [2\pi (\nu_k - \nu_l) t + \vartheta_k - \vartheta_l]. \end{aligned} \right.$$

Man sieht, und das gilt allgemein für konservative Systeme — daß, wenn nur eine einzige Eigenschwingung erregt ist, die Stromkomponenten verschwinden und die Verteilung der Elektrizität zeitlich konstant wird; wieweil letzteres man ja auch unmittelbar übersieht, da  $\psi \bar{\psi}$  zeitlich konstant wird. Das trifft auch dann noch zu, wenn zwar mehrere Eigenschwingungen erregt sind, aber alle zum selben Eigenwert gehören. Dagegen braucht die Stromdichte dann nicht mehr zu verschwinden, sondern es kann und wird im allgemeinen eine *stationäre* Stromverteilung vorliegen. Da im ungestörten Normalzustand das eine oder das andere jedenfalls zutrifft, kann man in gewissem Sinne von einer *Rückkehr zu elektrostatistischen und magneto-*

statischen Atommodellen sprechen. Damit findet die Strahlungslosigkeit des Normalzustandes allerdings eine verblüffend einfache Lösung.

Ich hoffe und glaube, daß die vorstehenden Ansätze sich zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften der Atome und Moleküle und weiterhin auch zur Erklärung der Elektrizitätsströmung in festen Körpern als nützlich erweisen werden.

Eine gewisse Härte liegt ohne Zweifel zurzeit noch in der Verwendung einer *komplexen* Wellenfunktion. Würde sie *grundsätzlich* unvermeidlich und nicht eine bloße Rechen-erleichterung sein, so würde das heißen, daß grundsätzlich *zwei* Wellenfunktionen existieren, die erst *zusammen* Aufschluß über den Zustand des Systems geben. Diese etwas unsympathische Folgerung läßt, wie ich glaube, die sehr viel sympathischere Deutung zu, daß der Zustand des Systems durch eine reelle Funktion und ihre Ableitung nach der Zeit gegeben ist. Daß wir hierüber noch keinen genaueren Aufschluß geben können, hängt damit zusammen, daß wir in dem Gleichungspaar (4'') nur das — für die Rechnung allerdings außerordentlich bequeme — *Surrogat* einer reellen Wellengleichung von wahrscheinlich der vierten Ordnung vor uns haben, deren Aufstellung mir jedoch im nichtkonservativen Fall nicht gelingen wollte.

Zürich, Physikalischen Institut der Universität.

(Eingegangen 21. Juni 1926)