

## Elektrodynamik und Wellenmechanik vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips.

Von **O. Klein** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 6. Dezember 1926.)

Nach einer kurzen Übersicht der Grundbegriffe der Wellenmechanik des Ein-Elektronenproblems in § 1. werden in § 2 Ausdrücke aufgestellt, die als relativistische Verallgemeinerung der von Schrödinger gegebenen wellenmechanischen Ausdrücke für elektrische Dichte und Stromvektor gelten können. Hiervon ausgehend, wird in § 3 die korrespondenzmäßige Verwertung der Maxwell-Lorentz'schen Theorie für die Quantentheorie diskutiert und in § 4 an einigen einfachen Beispielen erläutert. In § 5 und 6 werden als weitere Beispiele der Betrachtungsweise die Theorie der Störungen eines Atoms durch äußere Kräfte und der Compton-Effekt diskutiert. Schließlich werden in § 7 einige Bemerkungen zur fünfdimensionalen Wellenmechanik mitgeteilt.

Einleitung. Die wohlbekannten Schwierigkeiten, die der Anwendung der klassischen Theorien für die Beschreibung der Atomvorgänge im Wege stehen, haben unter dem Einfluß der Quantentheorie zu einer Revision unserer mechanischen Vorstellungen geführt, bei der die bekannte, der Hamilton'schen Theorie zugrunde liegende Analogie zwischen der Punktmechanik und der Wellentheorie herangezogen wurde. Den ersten Schritt in diese Richtung verdanken wir de Broglie, der die Bewegung eines Teilchens mit der Ausbreitung von Wellen in einem dispersierenden Medium verglichen hat, und so zu einer geometrischen Deutung der Quantenbedingungen für die Periodizitätssysteme gelangt ist. Auf diesem Wege ist es dann Schrödinger gelungen, eine allgemeine Wellenmechanik zu entwickeln. Durch die vielen bedeutenden Resultate dieser Theorie wurde die Hoffnung wachgerufen, daß es mit ihrer Hilfe gelingen würde, den in den Postulaten der Bohrschen Theorie des Atombaus formulierten, für die Quantentheorie charakteristischen Diskontinuitäten zu entgehen, und in dieser Weise eine wahre Kontinuums-theorie in Raum und Zeit zu schaffen. Doch stehen einer solchen Auffassung ungelöste Schwierigkeiten tiefliedender Art entgegen, und bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft dürfte eine adäquate Beschreibung der Erscheinungen wohl nur durch die von Bohr begründete korrespondenzmäßige Betrachtungsweise zu erzielen sein. Die Grundlage für eine derartige Verwertung der Wellentheorie wurde auch geschaffen durch den von Schrödinger aufgedeckten Zusammenhang zwischen der nicht-relativistischen Wellenmechanik und der Heisenbergschen Quantenmechanik. Unter Heranziehung einer Matrixdarstellung der mechanischen

Größen nach dem Vorgang von Heisenberg war es bekanntlich schon vor dem Entstehen der Schrödingerschen Theorie gelungen, eine rationelle korrespondenzmäßige Verwertung der Punktmechanik im Sinne der Bohrschen Grundpostulate zu erreichen. Die Möglichkeit, eine noch direktere Beziehung zwischen der Wellenmechanik und den Postulaten der Quantentheorie zu erzielen, wurde besonders von Born betont, in Verbindung mit seiner Behandlung der für die Atomtheorie so wichtigen Stoßerscheinungen.

Die folgende Behandlung der Strahlungserscheinungen geht von den Feldgleichungen der Maxwell-Lorentz'schen Theorie aus und sucht die Wellenmechanik vom Standpunkt des Bohrschen Korrespondenzprinzips einfach zu verwerten. In dieser Weise gelangt man ungezwungen zu einer Beschreibung, die den Forderungen der speziellen Relativitätstheorie genügt. Die Darstellung schließt sich naturgemäß der relativistischen Verallgemeinerung der von Schrödinger aufgestellten Ausdrücke für elektrische Dichte und Stromvektor an. Hierbei beschränken wir uns auf das Einelektronproblem (vereinfacht durch Weglassung der Eigenrotation des Elektrons), wo es bis jetzt allein möglich war, eine dem Relativitätsprinzip genügende Theorie zu schaffen. Schon bei diesem Problem bereitet die Relativitätsforderung der Matrixtheorie eigentümliche Schwierigkeiten, die im Wesen der Sache zu liegen scheinen. Hier sei jedoch an die interessante Behandlung des Comptoneffekts erinnert, die Dirac gegeben hat mit Hilfe seiner symbolischen Darstellung der Matrixmechanik.

Wie der Verfasser bald zu zeigen hofft, läßt sich die Theorie im Sinne der allgemeinen Relativitätstheorie erweitern. Hierbei bekommt man eine korrespondenzmäßige Darstellung der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen als einen unmittelbaren Ausdruck für die Erhaltung von Energie und Impuls, welche eben die notwendige Bedingung für die Verknüpfung der Wellenmechanik mit den Einsteinschen Feldgleichungen bildet. In diesem Zusammenhang soll auch näher auf die fünfdimensionale Wellenmechanik, über die im letzten Paragraphen dieser Mitteilung einige Bemerkungen folgen, eingegangen werden, die sich einer Darstellung der allgemeinen Relativitätstheorie anschließt, wie sie schon Kaluza versucht hat. Diese Form der Wellentheorie geht von der Bestrebung aus, trotz dem befremdenden Zug der Einführung einer neuen Dimension eine Beschreibungsweise zu erreichen, die den klassischen Theorien näher entspricht als die jetzige korrespondenzmäßige Darstellung, die bei einer raumzeitlichen Beschreibung der Erscheinungen unumgänglich zu sein scheint.

Die folgende Schrift verdankt ihre Entstehung ganz wesentlich dem lebhaften freundlichen Interesse, das Prof. N. Bohr seit Jahren dem Verfasser entgegengebracht hat. Nicht nur hat er mir den unschätzbaren Vorteil verschafft, zu dem um ihn arbeitenden Kreis zu gehören, sondern er hat in der tatkräftigsten Weise durch Ratschläge und Kritik an dieser Arbeit teilgenommen, wodurch besonders das Verhältnis der Wellenmechanik zu den Postulaten der Quantentheorie mir wesentlich klarer wurde. Auf diese Frage hofft Professor Bohr bald in Zusammenhang mit einer allgemeinen Diskussion der Fragen der Quantentheorie zurückzukommen. An dieser Stelle möchte ich auch der eingehenden Diskussionen über allgemeine und spezielle Probleme der Wellenmechanik mit Prof. H. A. Lorentz, Prof. P. Ehrenfest und anderen holländischen Physikern gedenken, die eine freundliche Einladung nach Leiden durch die H. A. Lorentzstiftung ermöglicht hat.

§ 1. Grundzüge der Wellenmechanik. Betrachten wir die Bewegung eines Elektrons in einem elektromagnetischen Felde nach der Mechanik der speziellen Relativitätstheorie. Die Ladung des Elektrons sei  $-\varepsilon$ , seine Ruhemasse  $\mu$ , seine Lage sei durch rechtwinklige Koordinaten  $(x, y, z)$  definiert, und die Zeit  $(t)$  sei mit einer im betreffenden Koordinatensystem ruhenden Uhr gemessen. Das elektromagnetische Feld beschreiben wir durch das Vektorpotential  $\mathfrak{A}$  und das skalare Potential  $V$ , denen wir, wie üblich, die Bedingung auferlegen:

$$\operatorname{div} \mathfrak{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial V}{\partial t} = 0, \tag{1}$$

wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet.

Als ein Ausdruck für die Bewegung des Elektrons kann die folgende Hamilton-Jacobische Differentialgleichung für die Wirkungsfunktion  $S$  betrachtet werden:

$$\frac{1}{2\mu} \left\{ \left( \operatorname{grad} S + \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left( \frac{\partial S}{\partial t} - \varepsilon V \right)^2 \right\} + \frac{1}{2} \mu c^2 = 0. \tag{2}$$

Zu dieser Gleichung, die, nach der Hamiltonschen Theorie, der Differentialgleichung für die Wellenfläche in der Optik entspricht, gehören gewisse „Strahlengleichungen“, welche eben die relativistischen Bewegungsgleichungen des Elektrons darstellen. Diese Gleichungen lassen sich folgendermaßen in kanonischer Form schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_x}, & \frac{dy}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_y}, & \frac{dz}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_z}, & \frac{dt}{d\tau} &= \frac{\partial H}{\partial p_t}, \\ \frac{dp_x}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial x}, & \frac{dp_y}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial y}, & \frac{dp_z}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial z}, & \frac{dp_t}{d\tau} &= -\frac{\partial H}{\partial t} \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

mit

$$H = \frac{1}{2\mu} \left\{ \left( p_x + \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A}_x \right)^2 + \left( p_y + \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A}_y \right)^2 + \left( p_z + \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A}_z \right)^2 - \frac{1}{c^2} (p_t - \varepsilon V)^2 \right\} + \frac{1}{2} \mu c^2. \quad (4)$$

Aus (4) und (3) folgt

$$\begin{aligned} p_x &= \mu \frac{dx}{d\tau} - \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A}_x, & p_y &= \mu \frac{dy}{d\tau} - \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A}_y, \\ p_z &= \mu \frac{dz}{d\tau} - \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A}_z, & p_t &= -\mu c^2 \frac{dt}{d\tau} + \varepsilon V. \end{aligned} \quad (5)$$

Wir können folglich für  $H$  schreiben:

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

so daß die aus (2) folgende Beziehung

$$H = 0$$

erfüllt ist, wenn wir  $d\tau$  gleich der zum Elektron gehörigen Eigenzeit setzen, also

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

Dann sind die Größen  $p_x, p_y, p_z$  gerade die Momente, die in das für die Quantentheorie so wichtige Phasenintegral

$$\int (p_x dx + p_y dy + p_z dz)$$

eingehen, während  $-p_t$  ein Maß der Energie des Elektrons ist (Ruheenergie  $\mu c^2$ ).

Die gewöhnliche Quantentheorie der Periodizitätssysteme ergibt sich nun, wenn wir im Falle eines statischen Kraftfelds für die stationären Zustände solche Lösungen der Gleichung (2) aufsuchen, bei denen  $\frac{2\pi i}{h} S$ , wo  $h$  die Plancksche Konstante bezeichnet, eine eindeutige Funktion der Lage im Raume ist. L. de Broglie<sup>1)</sup> folgend, erblicken wir in der letzten Bedingung, die den gewöhnlichen Quantenbedingungen äquivalent ist, eine Interferenzbeziehung, wie sie bei der Bestimmung von Eigenschwingungen vorkommt, wodurch die Quantenzahlen die Bedeutung von Knotenzahlen erhalten, und die Quantenbedingungen organisch mit den Bewegungsgesetzen verknüpft werden. Ferner bringen wir die bekannten Schwierigkeiten der gewöhnlichen Quantentheorie der Periodizitätssysteme, die auf Abweichungen von der gewöhnlichen Mechanik hindeuten, nach Schrödinger<sup>2)</sup> mit dem Umstand in Verbindung, daß auch in der Optik die eben genannte Methode zur Berechnung von Eigenschwingungen nur

<sup>1)</sup> L. de Broglie, Ann. d. physique (10) **3**, 22 1925 (Thèse 1924).

<sup>2)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Physik **79**, 361, 489, 734; **80**, 437; **81**, 109, 1926.

dann zu annähernd richtigen Resultaten führt, wenn die Krümmung der Lichtstrahlen auf einer Wellenlänge gering ist (hohe Quantenzahlen) und im allgemeinen Falle durch die Betrachtung der linearen Wellengleichung zweiter Ordnung ersetzt werden muß. Dementsprechend ersetzen wir die Gleichung zweiten Grades erster Ordnung (2) durch die folgende lineare Gleichung zweiter Ordnung:

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \square \varphi + 2 \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\varepsilon}{c} \left[ \mathfrak{A} \operatorname{grad} \varphi + \frac{V}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right] + \left[ \mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2} (\mathfrak{A}^2 - V^2) \right] \varphi = 0, \tag{7}$$

wo  $\varphi$  eine Orts- und Zeitfunktion bedeutet, die  $e^{\frac{2\pi i}{\hbar} S}$  entspricht, und wo

$$\square = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}$$

den d'Alembertschen Wellenoperator bezeichnet<sup>1)</sup>.

Durch den Ansatz 
$$\varphi = e^{\frac{2\pi i}{\hbar} S} \tag{8}$$

erhalten wir aus (7)

$$\left( \operatorname{grad} S + \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A} \right)^2 - \frac{1}{c^2} \left( \frac{\partial S}{\partial t} - \varepsilon V \right)^2 + \mu^2 c^2 + \frac{\hbar}{2\pi i} \square S = 0. \tag{9}$$

Für  $\hbar = 0$  ergibt sich also in der Tat, dem Übergang von der Wellenoptik zur geometrischen Optik entsprechend, die Hamilton-Jacobische Gleichung (2).

Die Gleichung (7), die von verschiedenen Seiten gegeben wurde, repräsentiert die direkte relativistische Verallgemeinerung der Schrödingerschen Wellengleichung für das Einelektronenproblem. Für den Vergleich mit Schrödingers Resultaten soll hier darauf hingewiesen werden, daß seine nicht-relativistische Gleichung aus (7) erhalten wird durch den Ansatz

$$\varphi = \xi e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} \mu c^2 t}, \tag{10}$$

wenn wir annehmen, daß  $\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \xi}{\partial t}$ ,  $\varepsilon V \xi$  und  $\varepsilon |\mathfrak{A}| \xi$  als unendlich klein von der ersten Größenordnung im Vergleich mit  $\mu c^2 \xi$  behandelt werden können. Es folgt dann

$$\mathfrak{A} \xi + \frac{8\pi^2 \mu}{\hbar^2} \left\{ \varepsilon V - \frac{\hbar}{2\pi i} \left[ \frac{\varepsilon}{\mu c} (\mathfrak{A} \operatorname{grad}) + \frac{\partial}{\partial t} \right] \right\} \xi = 0 \tag{11}$$

in Übereinstimmung mit der von Schrödinger gegebenen Gleichung.

<sup>1)</sup> Ebenso wie die Hamilton-Jacobische Gleichung (2) ergibt diese Gleichung eine Klasse von Lösungen, bei denen die Energie negativ ausfällt, und die in keiner direkten Beziehung zu der Bewegung des Elektrons stehen. Diese werden wir naturgemäß von der Betrachtung ausschließen.

Betrachten wir nun als Erläuterung der Gleichung (7) den Fall eines in einem bestimmten Koordinatensystem statischen Kraftfeldes. Wir können dann für  $\varphi$  ansetzen

$$\varphi = \Phi e^{2\pi i T t}, \quad (12)$$

wo  $\Phi$  nicht mehr von der Zeit abhängt und  $T$  eine Konstante bezeichnet. Es ergibt sich so

$$-\frac{h^2}{4\pi^2} \Delta \Phi + 2 \frac{h}{2\pi i} \frac{\varepsilon}{c} (\mathfrak{A} \text{grad } \Phi) + \left[ \mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2} \mathfrak{A}^2 - \right. \\ \left. - \frac{1}{c^2} (hT - \varepsilon V)^2 \right] \Phi = 0. \quad (13)$$

Aus dem Vorhergehenden sehen wir, daß ein natürlicher Anschluß an die gewöhnlichen Quantenbedingungen für die Periodizitätssysteme erreicht wird, wenn wir die zu dieser Gleichung gehörigen Eigenschwingungen als Repräsentanten der stationären Zustände des Atoms betrachten. Der Ersatz der Quantenbedingungen durch das zur Gleichung (11) gehörige Eigenwertproblem führt nun sofort den Vorteil mit sich, daß das fragliche Problem im allgemeinen bestimmte diskrete Lösungen hat, so daß die fundamentale Schwierigkeit gehoben ist, die in der gewöhnlichen Theorie der stationären Zustände durch die Ausnahmestellung der Periodizitätssysteme in der gewöhnlichen Mechanik verursacht war.

An der Grenze, wo die gewöhnliche Relativitätsmechanik gilt, geht, wie aus (8) folgt,  $hT$  in die Größe  $p_t$  über, welche die mit negativem Zeichen genommene Energie mißt. Nach der Bohrschen Frequenzbedingung werden wir folglich erwarten, daß die zugehörigen Eigenwerte  $T$  die Spektraltermine repräsentieren. Die Frequenzbedingung selbst steht jedoch der bisherigen Darstellung ebenso fremd gegenüber wie der auf dem Phasenintegral begründeten Darstellung der gewöhnlichen Quantentheorie. Hier stoßen wir gerade auf den Ausgangspunkt des Bohrschen Korrespondenzprinzips und, wie wir im nächsten Paragraphen sehen werden, ist es in der Tat möglich, in Anschluß an die von Schrödinger entdeckte wellenmechanische Deutung der Frequenzbedingung zu einer sinngemäßen Zuordnung der quantentheoretischen Postulate zu den Forderungen der klassischen Elektrodynamik zu gelangen, wie sie dem Geist des Korrespondenzprinzips entspricht.

Wenn die in (7) eingehenden Kraftfelder sich mit der Zeit verändern, so läßt sich diese Gleichung im Gegensatz zu der Hamilton-Jacobischen Gleichung (2) immer noch für die korrespondenzmäßige Lösung des Quantenproblems verwenden. Dies hängt nahe mit der

Linearität dieser Gleichung zusammen, wodurch ihre Lösungen Eigenschaften aufweisen, die den den Übergängen zwischen stationären Zuständen zugeordneten „virtuellen“ Oszillatoren entsprechen. Hierdurch wird — wie in der Heisenbergschen Theorie — die Brücke geschlagen zwischen der Theorie der Periodizitätssysteme und der korrespondenzmäßigen Dispersionstheorie, wie sie von Ladenburg und Kramers entwickelt worden ist.

§ 2. Wellenmechanische Ausdrücke für elektrische Dichte und Stromvektor. In der Lorentzschen Elektronentheorie wird das elektromagnetische Feld bekanntlich in der folgenden Weise durch die elektrische Dichte  $\rho$  und den (elektrostatisch gemessenen) Stromvektor  $\mathfrak{J}$  bestimmt:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{div} \mathfrak{E} &= 4\pi\rho, \\ \operatorname{rot} \mathfrak{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} &= \frac{4\pi}{c} \mathfrak{J}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Hier bezeichnet  $\mathfrak{E}$  den elektrischen und  $\mathfrak{H}$  den magnetischen Feldvektor. Zwischen den Größen  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  einerseits,  $V$  und  $\mathfrak{A}$  andererseits bestehen folgende, dem zweiten Paar der Maxwell'schen Gleichungen entsprechende Beziehungen

$$\mathfrak{E} = -\left(\operatorname{grad} V + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}\right), \quad \mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}. \quad (15)$$

Aus (14) folgt in wohlbekannter Weise der Satz von der Erhaltung der Elektrizität, nämlich

$$\operatorname{div} \mathfrak{J} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (16)$$

Wenn wir nun Gleichungen von der Form (14) mit Hilfe der Wellenmechanik korrespondenzmäßig verwerten wollen, ist es vor allem notwendig, aus den Lösungen der Wellengleichung Ausdrücke zu bilden, welche die Beziehung (16) erfüllen.

In nahem Anschluß an Überlegungen, die Schrödinger vor kurzem mitgeteilt hat, betrachten wir zu diesem Zwecke die Gleichung (7). Da  $i = \sqrt{-1}$  in dieser Gleichung explizite vorkommt, besteht noch die folgende mit ihr gleichwertige Gleichung, wo  $i$  gegen  $-i$  vertauscht ist:

$$\begin{aligned} -\frac{h^2}{4\pi^2} \square \psi - 2 \frac{h}{2\pi i} \frac{\varepsilon}{c} \left[ (\mathfrak{A} \operatorname{grad} \psi) + \frac{V}{c} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right] + \\ + \left[ \mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2} (\mathfrak{A}^2 - V^2) \right] \psi = 0, \end{aligned} \quad (7a)$$

wo  $\psi$  eine Orts- und Zeitfunktion bezeichnet, die speziell zu der Funktion  $\varphi$  in (7) konjugiert komplex sein kann. Wie die Schrö-

dingersche Gleichung (11) aus (7) folgte, bekommen wir aus (7a) durch den Ansatz

$$\psi = \eta e^{\frac{2\pi i}{h} \mu c^2 t} \quad (10a)$$

die folgende Gleichung:

$$\Delta \eta + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left\{ \varepsilon V + \frac{h}{2\pi i} \left[ \frac{\varepsilon}{\mu c} (\mathfrak{A} \text{ grad}) + \frac{\partial}{\partial t} \right] \right\} \eta = 0. \quad (11a)$$

Ebenso ergibt der Ansatz

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{h} S}, \quad (8a)$$

wenn wir  $h = 0$  setzen, die Hamilton-Jacobische Gleichung (2) für die Funktion  $S$ . In Analogie zu (12) kann man schließlich im Falle eines statischen Kraftfeldes setzen

$$\psi = \Psi e^{-2\pi i T t}, \quad (12a)$$

wodurch für  $\Psi$  die Gleichung folgt

$$\begin{aligned} -\frac{h^2}{4\pi^2} \Delta \Psi - 2 \frac{h}{2\pi i} \frac{\varepsilon}{c} (\mathfrak{A} \text{ grad } \Psi) + \left[ \mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2} \mathfrak{A}^2 - \right. \\ \left. - \frac{1}{c^2} (hT - \varepsilon V)^2 \right] \Psi = 0, \end{aligned} \quad (13a)$$

welche sich von der Gleichung (13) nur durch das Vorzeichen von  $i$  unterscheidet.

Wir multiplizieren nun die Gleichung (7) mit  $\psi$  und die Gleichung (7a) mit  $\varphi$  und subtrahieren. Nach einer einfachen Rechnung, wobei von der Bedingung (1) Gebrauch gemacht wird, ergibt sich

$$\begin{aligned} \text{div} \left\{ \frac{h}{2\pi i} (\psi \text{ grad } \varphi - \varphi \text{ grad } \psi) + 2 \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A} \varphi \psi \right\} \\ + \frac{\partial}{\partial t} \left\{ -\frac{h}{2\pi i} \frac{1}{c^2} \left( \psi \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) + \frac{2\varepsilon}{c^2} V \varphi \psi \right\} = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

In (17) haben wir also tatsächlich eine Gleichung von der Form der Kontinuitätsgleichung (16) vor uns. Indem wir die Ausdrücke in den Klammern aus später ersichtlichen Gründen mit  $-\frac{\varepsilon}{2\mu}$  multiplizieren, wollen wir setzen

$$\begin{aligned} \varrho &= -\frac{\varepsilon}{2\mu c^2} \left\{ -\frac{h}{2\pi i} \left( \psi \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \varphi \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) + 2\varepsilon V \varphi \psi \right\}, \quad (18) \\ \mathfrak{S} &= -\frac{\varepsilon}{2\mu} \left\{ \frac{h}{2\pi i} (\psi \text{ grad } \varphi - \varphi \text{ grad } \psi) + 2 \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A} \varphi \psi \right\}. \end{aligned}$$

Wenn wir in diesen Ausdrücken mit Hilfe von (10) und (10a) die Relativität vernachlässigen, und außerdem das Magnetfeld als so schwach

betrachten, daß das mit  $\mathfrak{A}$  proportionale Glied in  $\mathfrak{S}$  weggelassen werden kann, so kommen wir eben zu den von Schrödinger gegebenen Ausdrücken für elektrische Dichte und Stromvektor, nämlich

$$\begin{aligned} \varrho &= -\varepsilon \xi \eta \\ \mathfrak{S} &= -\frac{\varepsilon}{2\mu} \left\{ \frac{h}{2\pi i} (\eta \operatorname{grad} \xi - \xi \operatorname{grad} \eta) \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

Zur Veranschaulichung der Ausdrücke (18) wollen wir zur Grenze  $h = 0$  übergehen. Wir setzen dazu die Ausdrücke (8) und (8a) für  $\varphi$  und  $\psi$  in (18) ein, wodurch sich ergibt:

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= \frac{\varepsilon}{\mu c^2} \left( \frac{\partial S}{\partial t} - \varepsilon V \right), \\ \mathfrak{S} &= -\frac{\varepsilon}{\mu} \left( \operatorname{grad} S + \frac{\varepsilon}{c} \mathfrak{A} \right). \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Mit Hilfe der „Strahlengleichungen“ (3) wollen wir ferner in (20) die Differentialquotienten von  $S$  durch die Komponenten  $\frac{dx}{dt}$ ,  $\frac{dy}{dt}$ ,  $\frac{dz}{dt}$  der „Strahlengeschwindigkeit“  $v$  ausdrücken, wodurch sich ergibt:

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= -\frac{\varepsilon}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}, \\ \mathfrak{S} &= -\frac{\varepsilon v}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Die äußere Ähnlichkeit dieser Ausdrücke mit den entsprechenden Formeln der klassischen Elektronentheorie mag dazu beitragen, das bei dem ersten Anblick befremdende explizite Auftreten der Potentiale in (18) zu beleuchten. Es muß jedoch betont werden, daß der hier betrachtete Grenzübergang als rein formal anzusehen ist und keine Antwort gibt auf die tiefere Frage, wie man von den Eigenschaften des wellenmechanischen Elektronenmodells kontinuierlich zu den Ergebnissen der klassischen Elektronentheorie gelangen kann. Hier hat Schrödinger versucht, einen Zusammenhang zu finden, indem er ein Teilchen mit einem „Wellenpaket“ verglichen hat. Doch ist es in dieser Weise bekanntlich nicht möglich gewesen, ein Zusammenhalten des Elektrons zu erreichen. Es scheint, als ob die Verbindung hier eben durch das Korrespondenzprinzip dargeboten wird, was um so natürlicher vorkommt, wenn man die Existenz der Teilchen selbst als ein Quantenproblem zu betrachten versucht<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. O. Klein, Nature 118, 516, 1926.

Ehe wir zu einer Diskussion der Anwendungen der Beziehungen (18) übergehen, wollen wir durch Multiplikation der Gleichung (16) mit einem Volumenelement  $dv$  und Integration über das ganze Gebiet, worin  $\varrho$  und  $\mathfrak{J}$  existieren, unter der Annahme, daß der elektrische Strom an der Grenzfläche verschwindet, die folgende Hilfsgleichung ableiten:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \varrho dv = 0. \quad (22)$$

Überdies hat bekanntlich (16) zur Folge, daß das Integral  $\int \varrho dv$  auch Lorentztransformationen gegenüber invariant ist.

§ 3. Korrespondenzmäßige Verwertung der Wellenmechanik im Fall eines statischen Kraftfeldes. Indem wir uns nun der Verwertung der Ausdrücke (18) für die Quantentheorie zuwenden, wollen wir zuerst den Fall eines statischen Kraftfeldes betrachten und wollen dabei annehmen, daß es sich um ein nichtentartetes System handelt, was ja keine wesentliche Einschränkung der Betrachtungen bedeutet. Die allgemeinen Lösungen der Gleichungen (7) und (7a) sind in diesem Falle lineare Kombinationen der zu den einzelnen Eigenschwingungen gehörigen Lösungen, so daß wir nach (12) und (12a) setzen können

$$\varphi = \sum_n \Phi_n e^{2\pi i T_n t}, \quad \psi = \sum_n \Psi_n e^{-2\pi i T_n t}, \quad (23)$$

wo  $\Phi_n$  und  $\Psi_n$  ein Paar Eigenfunktionen der Gleichungen (13) und (13a) bezeichnen, und wo alle  $T_n$  verschieden sind. Mit Hilfe dieser Ausdrücke nehmen die Größen  $\varrho$  und  $\mathfrak{J}$  folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} \varrho &= \sum_n \sum_m \varrho_{nm}, \\ \mathfrak{J} &= \sum_n \sum_m \mathfrak{J}_{nm}, \end{aligned} \quad (24)$$

wo

$$\begin{aligned} \varrho_{nm} &= -\frac{\varepsilon}{\mu c^2} \left[ -\frac{h(T_n + T_m)}{2} + \varepsilon V \right] \Phi_n \Psi_m e^{2\pi i (T_n - T_m)t}, \\ \mathfrak{J}_{nm} &= -\frac{\varepsilon}{2\mu} \left\{ \frac{h}{2\pi i} (\Psi_m \text{grad } \Phi_n - \Phi_n \text{grad } \Psi_m) + \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\varepsilon}{c} \Phi_n \Psi_m \right\} e^{2\pi i (T_n - T_m)t}. \end{aligned} \quad (25)$$

Wenn wir das elektromagnetische Feld betrachten, welches nach den Feldgleichungen (14) zu den Ausdrücken (24) gehört, so zeigt sich eine auffallende Ähnlichkeit mit den äußeren Wirkungen eines Atoms, wie sie den Postulaten der Bohrschen Theorie entsprechen, wodurch die

Repräsentation der stationären Zustände durch Eigenschwingungen wesentlich an Inhalt gewinnt. Wie wir sehen, besteht das fragliche Feld teils aus statischen Gliedern, die je zu einer einzigen Eigenschwingung gehören, teils aus rein harmonischen Schwingungen, die den Paaren von zwei verschiedenen Eigenschwingungen angehören. Die zu dem Zahlenpaar  $n, m$  gehörige Frequenz ist hierbei gegeben durch

$$\nu = |T_n - T_m|, \tag{26}$$

so daß das ganze Spektrum dem Rydberg-Ritzschen Kombinationsprinzip genügt. Gleichzeitig ist auch die Bohrsche Frequenzbedingung erfüllt, denn, wie wir gesehen haben, führt die wellenmechanische Betrachtungsweise zu der folgenden Beziehung zwischen der Energie  $E$  des Atoms und der Größe  $T$ :

$$E = -hT. \tag{27}$$

Eben diese bedeutungsvolle Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Wellenmechanik und den Forderungen der Quantentheorie hat Schrödinger als Stütze betrachtet für sein Programm einer rein wellenmechanischen Theorie der Atomvorgänge, in der die Postulate der Quantentheorie nicht mehr explizite auftreten, während sie in der auf die klassische Mechanik begründeten Theorie der Periodizitätssysteme schon für die Erklärung des Kombinationsprinzips erforderlich sind. Indessen hat uns die Wellenmechanik nicht über die fundamentalen Schwierigkeiten hinweggeholfen, wie sie u. a. bei der Anregung der Spektren zum Vorschein kommen, und die in den Postulaten ihren Ausdruck finden. Dagegen erlauben die wellenmechanischen Ausdrücke für  $\varrho$  und  $\mathfrak{J}$  eine quantitative Formulierung der Korrespondenz zwischen den Forderungen der Elektrodynamik und der auf die Bohrschen Postulate begründeten Beschreibung der Atomvorgänge; einer Korrespondenz, zu deren Erkenntnis die klassische Elektronentheorie wohl verhelfen konnte, für die sie jedoch nur einen asymptotisch quantitativen Ausdruck zu geben gestattet<sup>1)</sup>.

Die Korrespondenz verfolgend, ordnen wir die Glieder in den wellenmechanischen Ausdrücken (24) für Dichte und Stromvektor in der folgenden Weise:

$$\left. \begin{aligned} \varrho &= \sum_n \varrho_n, & \varrho_n &= \varrho_{nn} + \sum_{\substack{m \\ E_m < E_n}} (\varrho_{mn} + \varrho_{nm}), \\ \mathfrak{J} &= \sum_n \mathfrak{J}_n, & \mathfrak{J}_n &= \mathfrak{J}_{nn} + \sum_{\substack{m \\ E_m < E_n}} (\mathfrak{J}_{mn} + \mathfrak{J}_{nm}), \end{aligned} \right\} \tag{28}$$

<sup>1)</sup> Siehe N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren. Braunschweig 1923.

wo die Summation in den Ausdrücken für  $\varrho_n$  und  $\mathfrak{Z}_n$  über alle diejenigen Eigenschwingungen zu erstrecken ist, bei denen  $E_m < E_n$  ist. Wir sehen erstens, daß die Größen  $\varrho$  und  $\mathfrak{Z}$  nur dann reell werden, wenn jedes  $\Psi_n$  — bis auf einen für alle  $n$  gemeinsamen Faktor, den wir aus Symmetriegründen naturgemäß gleich Eins setzen — zu dem entsprechenden  $\Phi_n$  konjugiert komplex angenommen wird. Unter dieser Annahme werden die Größen  $(\varrho_{nm} + \varrho_{mn})$  und  $(\mathfrak{Z}_{nm} + \mathfrak{Z}_{mn})$  einzeln reell. Betrachten wir nun die Größen  $\varrho_n$  und  $\mathfrak{Z}_n$ , so sehen wir, daß in denselben eben alle diejenigen Strahlungsfrequenzen repräsentiert sind, die nach den Postulaten der Quantentheorie zu spontanen Übergängen von demjenigen stationären Zustand gehören, dessen Energie gleich  $E_n$  ist.

Wir werden also versuchen, die von einem Atom in einem stationären Zustand ausgehenden elektromagnetischen Wirkungen mit Hilfe der Größen  $\varrho_n$  und  $\mathfrak{Z}_n$  zu beschreiben. Zu diesem Zwecke müssen wir erstens verlangen, daß die zu der Dichte  $\varrho_n$  gehörende Gesamtladung gleich der Ladung  $-\varepsilon$  des Elektrons ist. Daß eine solche Forderung möglich ist, liegt nun daran, daß nach der Kontinuitätsgleichung (16), die für jedes Paar von Größen  $\varrho_{nm}$  und  $\mathfrak{Z}_{nm}$  für sich erfüllt ist, die Gesamtladung von der Zeit unabhängig ist. Aus (22) folgt einfach, wenn  $n$  und  $m$  verschieden sind,

$$\int \varrho_{nm} dv = 0,$$

eine Beziehung, die unter Vernachlässigung der Relativität in die wohlbekannte Orthogonalitätsbeziehung für die Eigenfunktionen übergeht. In der Tat folgt auf Grund von (10) und (10a)

$$\int \xi_n \eta_m dv = 0. \quad (29)$$

Nach (28) haben wir also

$$\int \varrho_n dv = \int \varrho_{nn} dv,$$

so daß die Festlegung der Gesamtladung nach (25) zu folgender Beziehung führt:

$$-\frac{1}{\mu c^2} \int (\hbar T_n - \varepsilon V) \Phi_n \Psi_n dv = 1, \quad (30)$$

wodurch jede Eigenfunktion in bestimmter Weise normiert wird. Durch Vernachlässigung der Relativität folgt hieraus

$$\int \xi_n \eta_n dv = 1 \quad (31)$$

in Übereinstimmung mit der Normierungsbedingung, die Schrödinger den Eigenfunktionen auferlegt hat, und die besonders für die Herstellung einer Verbindung zwischen der Wellenmechanik und der Matrixmechanik von Bedeutung ist. In der Tat bilden die Größen  $q_{nm}$ , wenn die Relativität vernachlässigt wird und alle Eigenfunktionen in der besprochenen Weise normiert werden, die Elemente einer Matrix, durch welche die Darstellung der mechanischen Größen der Elektronenbewegung, wie sie der Heisenbergschen Theorie entspricht, einfach erfolgt.

Indem wir hier die Wellenmechanik in direkter Verbindung mit den elektromagnetischen Feldgleichungen zu verwerthen suchen, werden wir annehmen, daß die den Größen  $q_n$  und  $\mathfrak{J}_n$  entsprechenden elektromagnetischen Erscheinungen im Sinne des Bohrschen Korrespondenzprinzips einen quantitativen Ausdruck geben für die an die Anwesenheit eines Atoms in dem betreffenden stationären Zustand geknüpften beobachtbaren Wirkungen. Dabei sind die Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für die spontanen Übergänge auf gewöhnliche Weise unter Annahme der Erhaltung der Energie zu ermitteln. Wir sehen, daß unsere Annahme dazu führt, die Gesamtausdrücke für  $q$  und  $\mathfrak{J}$  der Gesamtheit der elektromagnetischen Erscheinungen zuzuordnen, die einer gedachten gleichzeitigen Anwesenheit von Elektronen angehören, die ohne irgend eine Wechselwirkung in demselben statischen Felde in solcher Weise gebunden sind, daß jeder mögliche stationäre Zustand durch ein Elektron repräsentiert wird. Eben durch diese Zuordnung haben wir einen Anschluß der wellenmechanischen Beschreibung an die quantentheoretischen Vorstellungen über die Wirkungsweise der einzelnen Atome erhalten. Insofern als diese Betrachtungen mit Summen aus harmonischen Schwingungsgliedern operieren, schließen sie sich der auf der klassischen Elektronentheorie basierten asymptotischen Darstellung des Korrespondenzprinzips an. Es ist jedoch zu bemerken, daß eben nach der Art der Wellentheorie die Verbindung in der Grenze, wo der relative Unterschied zwischen den stationären Zuständen verschwindet, wie schon erwähnt, sich nicht besonders einfach gestaltet. Vielmehr ist es eben die von Bohr betonte quantentheoretische Seite der Korrespondenz, die hier den Kern der Betrachtung bildet.

Die beschriebene korrespondenzmäßige Verwertung der Wellenmechanik erlaubt nicht nur den Forderungen der Relativitätstheorie zu genügen, die, wie erwähnt, der Matrixtheorie Schwierigkeiten bereitet, sondern die direkte Anknüpfung an die Feldgleichungen dürfte auch eine Vereinfachung bei der Behandlung des Strahlungsproblems darbieten.

Von seiten der Matrixmechanik ist dieses Problem besonders von Dirac<sup>1)</sup> in Angriff genommen worden, wobei es ihm gelungen ist, einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitskoeffizienten der von äußerer Strahlung induzierten Übergänge abzuleiten, der — unter Heranziehung der von Einstein gegebenen allgemeinen Relation — mit der oben beschriebenen Berechnung der Wahrscheinlichkeitskoeffizienten für spontane Übergänge übereinstimmt. Es möchte in diesem Zusammenhang bemerkt werden, daß in Diracs Berechnung, wie in der Bornschen Stoßtheorie, die Wellengleichung in wesentlich anderer Weise als hier benutzt wird. Während in unserer Darstellung es in der Natur der Sache liegt, daß die Eigenschaften eines Elektrons immer mit normierten Eigenfunktionen in Verbindung gebracht werden, operieren die erwähnten Theorien mit willkürlichen Amplituden, deren Änderungen als Maß der Wahrscheinlichkeit der durch äußere Wirkungen hervorgerufenen Übergangsprozesse betrachtet werden.

Betrachten wir nun, etwas mehr ins einzelne gehend, die nach obigen Überlegungen zu erwartenden äußeren Wirkungen eines Atoms. Wenden wir uns hierbei zuerst dem zu einem einzelnen stationären Zustand gehörigen statischen Felde zu. Hier sind die in Betracht kommenden Größen  $\varrho$  und  $\mathfrak{S}$  von der Zeit unabhängig, so daß wir nach der üblichen Methode die Feldgleichungen (14) durch die folgenden Ausdrücke lösen können:

$$\left. \begin{aligned} V &= \int \frac{\varrho dv}{r_{PQ}}, \\ \mathfrak{A} &= \frac{1}{c} \int \frac{\mathfrak{S} dv}{r_{PQ}}, \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

wo  $r_{PQ}$  die Entfernung vom Quellpunkt  $Q$  zum Aufpunkt  $P$  bezeichnet. Wir wollen nun annehmen, daß das Kraftfeld, worin sich das Elektron bewegt, wie es den wirklichen Atomen entspricht, im wesentlichen zentralsymmetrisch ist. Ferner wollen wir, den gewöhnlichen Versuchsbedingungen entsprechend, den Aufpunkt so weit vom Atom verlegen, daß die Ausdrücke (32) für die Potentiale merkliche Beiträge nur innerhalb Entfernungen vom Atommittelpunkt erhalten, die sehr klein sind im Vergleich mit dem Abstand  $r$  zum Aufpunkt.

Es sei nun  $n$  ein Einheitsvektor, der die Richtung vom Atommittelpunkt zum Aufpunkt angibt, und  $r$  sei der Radiusvektor vom Mittelpunkt

<sup>1)</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

zum Quellpunkt. In Übereinstimmung mit dem eben Gesagten wollen wir die Größe  $\frac{1}{r_{PQ}}$  durch den Näherungswert  $\frac{1}{r} + \frac{(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r})}{r^2}$  ersetzen, wodurch sich ergibt:

$$\left. \begin{aligned} V &= \frac{1}{r} \int \rho \, dv + \frac{1}{r^2} \int (\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}) \rho \, dv, \\ \mathfrak{A} &= \frac{1}{cr} \int \rho \, dv + \frac{1}{cr^2} \int (\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}) \mathfrak{I} \, dv. \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Der Sinn der ersten dieser Formeln leuchtet unmittelbar ein. Das erste Glied gibt das Potential der Gesamtladung des Elektrons an, die eben gleich  $-\varepsilon$  gesetzt wird, was, wie wir sahen, der Normierung der Eigenfunktionen entspricht. Das zweite Glied gibt das Potential des elektrischen Moments der Ladungsverteilung an. Der Vektor des elektrischen Moments  $\mathfrak{D}$  ist hierbei durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mathfrak{D} = \int \mathbf{r} \rho \, dv. \quad (34)$$

Dem Ausdruck für  $\mathfrak{A}$  können wir durch eine einfache Umrechnung die folgende Gestalt geben:

$$\mathfrak{A} = \left[ \frac{\mathbf{n}}{2cr^2} \int [\mathfrak{I} \mathbf{r}] \, dv \right]. \quad (35)$$

Dieser Ausdruck stellt nun das Vektorpotential eines Magnets dar, dessen magnetisches Moment durch den Vektor

$$\mathfrak{B} = \frac{1}{2c} \int [\mathbf{r} \mathfrak{I}] \, dv \quad (36)$$

gegeben ist. In der Tat kann der Ausdruck für den aus (35) folgenden Feldvektor

$$\mathfrak{H} = \text{rot } \mathfrak{A}$$

nach einer bekannten Rechenregel in den nachstehenden Ausdruck transformiert werden:

$$\mathfrak{H} = - \text{grad} \frac{(\mathbf{n} \cdot \mathfrak{B})}{r^2}.$$

Gehen wir nun zu der Betrachtung des Strahlungsfeldes über, das nach (25) einem Übergangsprozeß zugeordnet ist. Hier können wir setzen:

$$\left. \begin{aligned} \rho &= \rho_0 e^{2\pi i \nu t}, \\ \mathfrak{I} &= \mathfrak{I}_0 e^{2\pi i \nu t}, \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

wo  $\rho_0$  und  $\mathfrak{I}_0$  von der Zeit unabhängig sind, und wo  $\nu$  die zu dem Übergangsprozeß gehörige Frequenz bezeichnet. Im Anschluß an die klassische

Strahlungstheorie lösen wir die Feldgleichungen (14) durch retardierte Potentiale, wobei wir nur den mit  $\frac{1}{r}$  proportionalen Teil des Feldes berücksichtigen. Es ergibt sich so

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{r} e^{2\pi i\nu(t-r/c)} \int \varrho_0 e^{\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathbf{n}\mathbf{r})} dv, \\ \mathfrak{A} &= \frac{1}{cr} e^{2\pi i\nu(t-r/c)} \int \mathfrak{J}_0 e^{\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathbf{n}\mathbf{r})} dv. \end{aligned} \quad (38)$$

Indem wir nur die Dipolstrahlung berücksichtigen wollen, können wir  $e^{\frac{2\pi i\nu}{c}(\mathbf{n}\mathbf{r})}$  in  $\mathfrak{A}$  durch Eins und in  $V$  durch  $1 + \frac{2\pi i\nu}{c}(\mathbf{n}\mathbf{r})$  ersetzen. Aus der Kontinuitätsgleichung, die jetzt lautet

$$\operatorname{div} \mathfrak{J}_0 + 2\pi i\nu \varrho_0 = 0,$$

sehen wir, daß

$$\int \varrho_0 dv = 0$$

und

$$\int \mathfrak{J}_0 dv = 2\pi i\nu \int \mathbf{r} \varrho_0 dv,$$

so daß sich ergeben

$$\left. \begin{aligned} V &= \frac{2\pi i\nu}{cr} e^{2\pi i\nu(t-r/c)} \int (\mathbf{n}\mathbf{r}) \varrho_0 dv, \\ \mathfrak{A} &= \frac{2\pi i\nu}{cr} e^{2\pi i\nu(t-r/c)} \int \mathbf{r} \varrho_0 dv. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Berechnen wir nun die Feldvektoren  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$ , die unmittelbar das Strahlungsfeld beschreiben, so ergibt sich einfach aus (38), wenn nur die mit  $\frac{1}{r}$  proportionalen Glieder berücksichtigt werden,

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= -\frac{2\pi i\nu}{c} (\mathfrak{A} - \mathbf{n}V), \\ \mathfrak{H} &= -\frac{2\pi i\nu}{c} [\mathbf{n}\mathfrak{A}]. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Setzen wir dann

$$\mathfrak{D}_0 = \int \mathbf{r} \varrho_0 dv,$$

so ergibt sich aus (39)

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E} &= \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2r} e^{2\pi i\nu(t-r/c)} [\mathfrak{D}_0 - (\mathbf{n}\mathfrak{D}_0)\mathbf{n}], \\ \mathfrak{H} &= \frac{4\pi^2\nu^2}{c^2r} e^{2\pi i\nu(t-r/c)} [\mathbf{n}\mathfrak{D}_0]. \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Durch die Formeln (41) wird in wohlbekannter Weise eine elektromagnetische Kugelwelle beschrieben. Aus denselben sieht man sofort, daß die elektrische Kraft, sowohl in bezug auf Größe wie Richtung, durch die Komponente des elektrischen Moments auf die zu  $n$  senkrechte Ebene bestimmt wird, und daß die magnetische Kraft sowohl zu  $n$  wie  $\mathfrak{E}$  senkrecht steht und dieselbe Größe wie  $\mathfrak{E}$  hat.

Es sei daran erinnert, daß das einen Übergangsprozeß  $n \rightarrow m$ , wo  $E_n > E_m$ , entsprechende Strahlungsfeld durch die reellen Größen  $\mathfrak{E} + \overline{\mathfrak{E}}$ ,  $\mathfrak{H} + \overline{\mathfrak{H}}$  beschrieben wird, wo  $\overline{\mathfrak{E}}$  zu  $\mathfrak{E}$  und  $\overline{\mathfrak{H}}$  zu  $\mathfrak{H}$  konjugiert komplex ist, wenn für  $\nu$  die Größe  $\frac{E_n - E_m}{h}$  und für  $\mathfrak{D}_0$  die Amplitude von

$$\mathfrak{D}_{nm} = \int r \varrho_{nm} dv \tag{42}$$

substituiert wird. Ebenso wie die Größe  $\mathfrak{D}_{nn}$  nach (34) das statische elektrische Moment des Atoms im Zustand  $n$  bedeutet, werden wir  $\mathfrak{D}_{nm} + \mathfrak{D}_{mn}$  als das zu dem Übergang gehörige elektrische Moment bezeichnen.

§ 4. Erläuternde Beispiele aus der Theorie des Atombaus. In diesem Paragraphen wollen wir die im vorigen Paragraphen angestellten Überlegungen durch einige einfache Beispiele erläutern. Wenden wir uns erst dem einfachen und wichtigen Fall zu, wo das Elektron sich in einem rein zentralsymmetrischen Felde bewegt. Da die absolute Richtung im Raume bei diesem System keine Rolle spielt, haben wir es hier mit einem Falle der Entartung zu tun, wo nur zwei Quantenzahlen,  $n$  und  $k$ , zur Charakterisierung der stationären Zustände notwendig sind. Wir führen ein polares Koordinatensystem  $r, \vartheta, \alpha$  ein, wo  $r$  die Länge des Radiusvektors  $r$ ,  $\vartheta$  den Winkel von  $r$  mit einer festen Achse und  $\alpha$  den Winkel der Projektion von  $r$  auf die zur Achse senkrechte Ebene mit einer festen in dieser Ebene gezogenen Linie bedeuten. Dann können wir bekanntlich für eine Eigenfunktion  $\Phi$  der Gleichung (13) setzen

$$\Phi = X(r) Y(\vartheta, \alpha), \tag{43}$$

wo  $Y(\vartheta, \alpha)$  eine Kugelfunktion bezeichnet, d. h. eine Eigenfunktion der folgenden Gleichung:

$$\mathcal{L}^* Y + \lambda Y = 0, \tag{44}$$

wo  $\mathcal{L}^*$  den zweidimensionalen, auf die Oberfläche der Einheitskugel bezogenen Laplaceschen Operator darstellt. Die Eigenwerte dieser Gleichung sind bekanntlich die Größen  $k(k+1)$ , wo  $k$  eine ganze Zahl bedeutet, und die zugehörigen Lösungen setzen sich linear zusammen aus Ausdrücken wie

$$Y_{k,m} = e^{im\alpha} P_{k,m}(\cos \vartheta), \tag{45}$$

wo  $m$  eine positive oder negative ganze Zahl ist, deren Absolutwert höchstens gleich  $k$  ist, und  $P_{k,m}$  das folgende Polynom bezeichnet:

$$P_{k,m}(s) = \sqrt{1-s^2}^m \frac{d^m}{ds^m} P_k(s), \quad (46)$$

wo

$$P_k(s) = \frac{1}{2! k!} \frac{d^k}{ds^k} (s^2 - 1)^k \quad (47)$$

ein Legendresches Polynom bedeutet.

Zur Untersuchung der zu diesem System gehörenden Lichtstrahlung bilden wir die Komponente der Amplitude  $\mathfrak{D}_0$  in der Richtung der Polarachse, welche lautet

$$\int r \cos \vartheta \varrho_0 dv.$$

Nach (43) zerfällt dieses Integral in zwei Faktoren, von denen der eine ein Integral über  $r$  allein darstellt, und der andere ein ausschließlich über die Winkel  $\vartheta$  und  $\alpha$  erstrecktes Integral bildet. Das erste Integral ist im allgemeinen von Null verschieden und ändert sich von einem Zentralsystem zum anderen. Das zweite, allen Zentralsystemen gemeinsame Integral ist nur unter speziellen Bedingungen von Null verschieden, und drückt hierdurch die wohlbekannte Auswahlregel für die Änderungen der Zahl  $k$  aus, die so weitgehend das charakteristische Bild der gewöhnlichen Serienspektren bedingt.

In der Tat können wir nach (25) und (43) für  $\varrho_0$  schreiben:

$$\varrho_0 = F(r) Y'(\vartheta, \alpha) Y''(\vartheta, \alpha),$$

wo  $F(r)$  eine uns hier nicht interessierende Funktion von  $r$  bedeutet, während  $Y'$  und  $Y''$  zwei zu verschiedenen  $k$ -Werten gehörige Kugelfunktionen sein sollen. Das von den Winkeln abhängige Integral, das einem bestimmten durch die Zahlen  $k'$  und  $k''$  charakterisierten Übergang angehört, läßt sich nach (45) immer linear zusammensetzen aus einer Anzahl von Integralen vom Typus

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m' - m'')\alpha} d\alpha \int_{-1}^{+1} s P_{k',m'}(s) P_{k'',m''}(s) ds,$$

wo wir anstatt  $\vartheta$  die Variable

$$s = \cos \vartheta$$

eingeführt haben. Damit dieses Integral nicht verschwindet, muß erstens, wie man sieht,  $m'$  gleich  $m''$  sein, so daß wir nur das folgende Integral zu untersuchen brauchen:

$$\int_{-1}^{+1} s P_{k',m} P_{k'',m} ds.$$

Die Polynome  $P_{k,m}$  erfüllen nun die folgende Beziehung:

$$s P_{k,m} = \frac{k-m+1}{2k+1} P_{k+1,m} + \frac{k+m}{2k+1} P_{k-1,m}. \quad (48)$$

Wir bekommen also

$$\int_{-1}^{+1} s P_{k',m} P_{k'',m} ds = \frac{k'-m+1}{2k'+1} \int_{-1}^{+1} P_{k',m} P_{k'+1,m} ds + \frac{k'+m}{2k'+1} \int_{-1}^{+1} P_{k',m} P_{k'-1,m} ds.$$

Da die Größen  $P_{k,m}$  die Orthogonalitätsbedingung

$$\int_{-1}^{+1} P_{k',m} P_{k'',m} ds = 0 \quad \text{für } k' \neq k'' \quad (49)$$

befriedigen, so sehen wir, daß die Komponente von  $\mathfrak{D}_0$ , die wir betrachten, nur dann von Null verschieden ist, wenn

$$k' - k'' = \pm 1. \quad (50)$$

Da die Achse eine hinsichtlich des Zentralfeldes ganz beliebige Richtung bezeichnet, muß dieses Resultat für jede Komponente von  $\mathfrak{D}_0$  gelten. Nach (41) bekommen wir also nur dann eine endliche Intensität der Dipolstrahlung, wenn die Beziehung (50) erfüllt ist, welche eben mit der von Bohr aus dem Korrespondenzprinzip abgeleiteten Auswahlregel für die Nebenquantenzahl  $k$  übereinstimmt.

Nehmen wir als ein weiteres einfaches Beispiel den Fall eines axialsymmetrischen Systems. Hier wollen wir erstens als Beispiel für die Anwendung der Formel (35) das magnetische Moment des Systems in einem stationären Zustand unter Vernachlässigung der Relativität berechnen. Wir führen zylindrische Koordinaten  $z, a, \alpha$  ein, wo  $z$  die Projektion von  $r$  auf die Achse,  $a$  seine Projektion auf die zur Achse senkrechte Ebene und  $\alpha$  den Winkel dieser Projektion mit einer festen Linie in dieser Ebene bezeichnen. Für die Eigenfunktionen der Gleichung (13) können wir in diesem Falle setzen:

$$\Phi = e^{im\alpha} \theta(z, a), \quad (51)$$

wo  $m$  eine ganze positive oder negative Zahl bezeichnet und  $\theta$  eine Funktion von  $z$  und  $a$  bedeutet. Für den Stromvektor bekommen wir unter Vernachlässigung des von  $\mathfrak{A}$  abhängigen Gliedes

$$\mathfrak{J} = -\frac{\varepsilon}{2\mu} \frac{h}{2\pi i} (\Psi \text{ grad } \Phi - \Phi \text{ grad } \Psi), \quad (52)$$

wo  $\Psi$  zu  $\Phi$  konjugiert komplex ist, und wo nach (26) unter Vernachlässigung der Relativität gilt

$$\int \Phi \Psi dv = 1. \quad (53)$$

Aus Symmetriegründen ist es klar, daß das magnetische Moment in die  $z$ -Richtung fallen wird, so daß wir nur die  $z$ -Komponente des Vektors  $[\mathfrak{J}]$  zu berechnen brauchen, die offenbar gleich  $a \mathfrak{J}_\alpha$  ist, wo  $\mathfrak{J}_\alpha$  die Komponente von  $\mathfrak{J}$  in die Richtung bedeutet, die durch einen Zuwachs von  $\alpha$  bezeichnet wird. Aus (52) bekommen wir nun

$$a \mathfrak{J}_\alpha = -\frac{\varepsilon}{2\mu} \frac{h}{2\pi i} \left( \Psi \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} - \Phi \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} \right)$$

und also nach (51)

$$a \mathfrak{J}_\alpha = -\frac{\varepsilon h}{2\pi\mu} m \Phi \Psi,$$

und schließlich nach (35) und (53)

$$\mathfrak{B}_z = -m \frac{\varepsilon h}{4\pi\mu c}. \quad (54)$$

Je nachdem  $m$  in (51) positiv oder negativ ist, was nach (8) der positiven oder negativen Umlaufsrichtung um die  $z$ -Achse entspricht, bekommen wir also ein magnetisches Moment, das in die Richtung der negativen oder positiven  $z$ -Achse zeigt, wie es der negativen Ladung des Elektrons entspricht, und dessen Größe ein  $m$ -faches Multiplum des Bohrschen Magnetons ist. Im Zusammenhang mit der Wirkung eines schwachen störenden Magnetfeldes auf das Atom wollen wir bald zu dieser Frage zurückkehren.

Betrachten wir nun die Strahlungseigenschaften dieses Atoms, so sehen wir aus (51), daß die  $z$ -Komponente des zu einem Übergang ( $m', m''$ ) gehörenden elektrischen Moments einen Faktor von der Form

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m' - m'')\alpha} d\alpha$$

enthält, der nur dann von Null verschieden ist, wenn  $m' = m''$  ist. Nur in diesem Falle enthält also die Lichtwelle (42) einen Anteil, dessen Polarisationsrichtung mit der Richtung der  $z$ -Achse zusammenfällt. Ebenso enthalten die auf der  $z$ -Achse senkrechten Komponenten von  $\mathfrak{D}_\alpha$  einen Faktor von der Form

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m' - m'' \pm 1)\alpha} d\alpha,$$

so daß der entsprechende Teil der Strahlung nur dann auftritt, wenn

$$m' - m'' = \pm 1.$$

Wir kommen also zu den wohlbekannten Auswahl- und Polarisationsregeln für die Quantenzahl  $m$ .

Als ein spezielles axialsymmetrisches System betrachten wir ein Elektron, das sich in einem axialsymmetrischen elektrostatischen Felde bewegt, worüber ein schwaches, längs der Achse des Systems gerichtetes homogenes Magnetfeld superponiert ist. Wir können dann setzen

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{2} [\mathfrak{H}r].$$

In dem erwähnten zylindrischen Koordinatensystem ist dann der Operator  $(\mathfrak{A} \text{ grad})$  einfach gleich  $\frac{1}{2} \left| \mathfrak{H} \right| \frac{\partial}{\partial \alpha}$ . Da das elektrostatische Potential  $V$  sowohl von  $t$  wie von  $\alpha$  unabhängig ist, können wir hier durch Einführung einer neuen Veränderlichen

$$\alpha' = \alpha - \frac{\varepsilon |\mathfrak{H}|}{2 \mu c} t, \tag{55}$$

unter Vernachlässigung von Größen zweiter Ordnung in  $|\mathfrak{H}|$ , die nicht-relativistische Wellengleichung (11) auf die entsprechende Gleichung ohne Magnetfeld zurückführen. In der Tat wird durch diese Transformation, die genau dem Larmorschen Theorem entspricht, der Operator  $\frac{\varepsilon |\mathfrak{H}|}{2 \mu c} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{\partial}{\partial t}$  durch den Operator  $\frac{\partial}{\partial t}$  ersetzt, während  $\mathcal{A}$  in denjenigen Operator  $\mathcal{A}'$  übergeht, der aus  $\mathcal{A}$  durch Ersatz von  $\alpha$  durch  $\alpha'$  entsteht. Die Gleichung (11) nimmt also die Form an

$$\mathcal{A}' \xi + \frac{8 \pi^2 \mu}{h^2} \left( \varepsilon V - \frac{h}{2 \pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \xi = 0,$$

wo das Magnetfeld verschwunden ist. Die Lösungen dieser Gleichungen können nun nach (10), (12) und (51) in der Form geschrieben werden:

$$\xi = \theta(z, a) e^{-\frac{2 \pi i}{h} E t + i m \alpha'},$$

wo  $E$  die Energie (Ruheenergie des Elektrons = 0) des Atoms ohne Magnetfeld repräsentiert. Nach (55) hat man also

$$\xi = \theta(z, a) e^{-\frac{2 \pi i}{h} \left( E + m \frac{\varepsilon |\mathfrak{H}|}{4 \pi \mu c} \right) t + i m \alpha}. \tag{56}$$

Durch das Magnetfeld wird somit die Energie um  $m \frac{\varepsilon |\mathfrak{H}|}{4 \pi m c}$  verändert, was zusammen mit den oben abgeleiteten Auswahlregeln für  $m$  zu einem normalen Zeemaneffekt führt.

In dem speziellen axialsymmetrischen System, das durch die Störung eines zentralsymmetrischen Systems durch ein schwaches konstantes

Magnetfeld entsteht, sind die Eigenfunktionen in erster Näherung durch (43) und (45) gegeben, wo die Achse in der Richtung des Magnetfeldes liegt. In diesem Falle ist der Maximumwert von  $m$  also durch  $k$  gegeben. Wir können daher — unter Vernachlässigung der Relativität — sagen, daß die Zahl  $k$  die Anzahl von Magnetonen des magnetischen Moments eines Zentralsystems bestimmt, dessen Richtung wegen der Entartung willkürlich ist.

§ 5. Störung eines Atoms durch äußere Kräfte. Einen weiteren Fall der Anwendung der korrespondenzmäßigen Verwertung der Wellenmechanik bieten die Wirkungen eines schwachen störenden Kraftfeldes auf ein Atom in einem stationären Zustand dar. Der Einfachheit halber wollen wir hierbei von dem Einfluß der Relativität absehen und das Kraftfeld im ungestörten Atom als rein elektrostatisch annehmen. Bezeichnen wir das zu diesem Felde gehörige Potential mit  $V_0$ , so haben wir nach (11) die folgende Gleichung zur Bestimmung der stationären Zustände des ungestörten Atoms:

$$\Delta \xi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + \varepsilon V_0 \right) \xi = 0 \quad (57)$$

mit den Eigenlösungen

$$\xi_n = u_n e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t}, \quad (58)$$

wo  $u_n$  von der Zeit unabhängig ist, und wo wir anstatt der Terme die auf gewöhnliche Weise definierten (Ruheenergie = 0) Energiewerte der stationären Zustände eingeführt haben. Hierbei wollen wir annehmen, daß das ungestörte System nichtentartet sei, d. h. zu jedem Eigenwert gehöre (abgesehen von einem konstanten Faktor vom Modul Eins, der die Phase definiert) nur eine Eigenfunktion.

Die Potentiale des störenden Kraftfeldes wollen wir mit  $\sigma V$  und  $\sigma \mathfrak{A}$  bezeichnen, wo  $\sigma$  ein konstanter Parameter sei, der als unendlich klein von der ersten Größenordnung behandelt werden kann. Wir suchen nun eine Lösung von der Form  $\xi_n + \sigma f_n$  der Gleichung (11), wodurch wir die folgende Störungsgleichung für die Funktion  $f_n$  bekommen

$$\Delta f_n + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left( -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + \varepsilon V_0 \right) f_n = -\frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left[ \varepsilon V - \frac{h}{2\pi i} \frac{\varepsilon}{\mu c} (\mathfrak{A} \text{ grad}) \right] \xi_n. \quad (59)$$

Um diese Gleichung zu lösen, entwickeln wir, Schrödinger folgend, die Funktion  $f_n$  sowie die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden

Größen nach den Funktionen  $\xi_n$  des ungestörten Atoms. Wir setzen also

$$f_n = \sum_s f_{ns} \xi_s, \quad V \xi_n = \sum_s V_{ns} \xi_s, \quad -\frac{h}{2\pi i} (\mathfrak{A} \text{grad } \xi_n) = \sum_s A_{ns} \xi_s \quad (60)$$

mit

$$V_{ns} = \int V \xi_n \eta_s dv \quad \text{und} \quad A_{ns} = -\frac{h}{2\pi i} \int (\mathfrak{A} \text{grad } \xi_n) \eta_s dv, \quad (61)$$

wo die Größen  $f_{ns}$ ,  $V_{ns}$  und  $A_{ns}$  Funktionen der Zeit, nicht aber der Lagekoordinaten sind, und wo  $\eta_s$  zu  $\xi_s$  konjugiert komplex ist. Führen wir diese Ausdrücke in (59) ein, so ergibt sich auf Grund von (57) durch Identifizieren der Koeffizienten von  $\xi_s$  auf beiden Seiten der Gleichung

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{df_{ns}}{dt} = \varepsilon V_{ns} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns}. \quad (62)$$

Diese allgemeinen Störungsgleichungen wollen wir nun erst auf den Fall anwenden, wo das störende Kraftfeld statisch ist, und wo also alle Betrachtungen des § 3 ihre Gültigkeit bewahren. Da die Größen  $V_{ns}$  und  $A_{ns}$  hier die Zeit nur in dem Faktor  $e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_s)t}$  enthalten, können wir die Gleichungen (62) durch folgende Ausdrücke lösen:

$$f_{ns} = -\frac{\varepsilon V_{ns} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns}}{E_n - E_s}, \quad (s \neq n), \quad f_{nn} = \frac{2\pi i}{h} \left( \varepsilon V_{nn} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{nn} \right) t. \quad (63)$$

Wir bekommen also

$$\xi_n + \sigma f_n = \left[ 1 + \sigma \frac{2\pi i}{h} \left( \varepsilon V_{nn} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{nn} \right) t \right] \xi_n - \sigma \sum_{s \neq n} \frac{\varepsilon V_{ns} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns}}{E_n - E_s} \xi_s,$$

wofür wir — da der Ausdruck nur in erster Größenordnung richtig ist — auch schreiben können:

$$\xi_n + \sigma f_n = e^{\frac{2\pi i}{h} \sigma \left( \varepsilon V_{nn} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{nn} \right) t} \left[ \xi_n - \sigma \sum_{s \neq n} \frac{\varepsilon V_{ns} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns}}{E_n - E_s} \right]. \quad (64)$$

Da der Ausdruck in der Klammer nach (58) und (61) die Zeit in dem gemeinsamen Faktor  $e^{-\frac{2\pi i}{h} E_n t}$  enthält, kann diese Lösung in dem Sinne als eine Eigenfunktion des gestörten Atoms betrachtet werden, daß in ihm nur eine einzige Frequenz auftritt. Man zeigt ferner leicht, daß  $\xi_n + \sigma f_n$  auch die Bedingung der Orthogonalität erfüllt.

Betrachten wir nun den Ausdruck (64) etwas näher, so sehen wir, daß die Energie des mit  $n$  bezeichneten Zustandes um

$$\gamma_n = -\sigma \left( \varepsilon V_{nn} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{nn} \right) \quad (65)$$

zugenommen hat. Nach (61) können wir hierfür schreiben:

$$\gamma_n = -\sigma\varepsilon \int V \xi_n \eta_n dv + \sigma \frac{\varepsilon}{\mu c} \frac{h}{2\pi i} \int (\mathfrak{A} \operatorname{grad} \xi_n) \eta_n dv,$$

oder nach (19) und (66)

$$\gamma_n = \sigma \int V \varrho_{nn} dv - \frac{\sigma}{c} \int (\mathfrak{A} \mathfrak{F}_{nn}) dv. \quad (66)$$

Diese Formel für die Energieänderung der stationären Zustände hat eine einfache Bedeutung, die vollständig der Bohrschen Theorie für die Störungen eines Periodizitätssystems entspricht<sup>1)</sup>. Das erste Glied bedeutet, wie man sieht, die potentielle Energie der durch  $\varrho_{nn}$  symbolisierten Dichteverteilung in bezug auf das störende elektrostatische Feld, während das zweite Glied gleich der mit negativen Zeichen genommenen Wechselwirkungsenergie des vom Atom hervorgebrachten Magnetfeldes mit dem störenden Magnetfeld ist. Um den letzten Punkt klar hervortreten zu lassen, formen wir das zweite Glied von (66) dadurch um, daß wir auf Grund von (14) die Größe  $\mathfrak{F}_{nn}$  durch  $\frac{c}{4\pi} \operatorname{rot} \mathfrak{H}_n$  ersetzen, wo  $\mathfrak{H}_n$  den zu  $\mathfrak{F}_{nn}$  gehörenden magnetischen Feldvektor bezeichnet. Wir bekommen so

$$-\frac{\sigma}{4\pi} \int (\mathfrak{A} \operatorname{rot} \mathfrak{H}_n) dv,$$

was gleich

$$-\frac{\sigma}{4\pi} \int (\operatorname{rot} \mathfrak{A} \mathfrak{H}_n) dv$$

ist, oder gleich

$$-\frac{1}{4\pi} \int (\mathfrak{H} \mathfrak{H}_n) dv,$$

wo  $\mathfrak{H}$  den zu  $\sigma\mathfrak{A}$  gehörenden Feldvektor bezeichnet. Die magnetische Energie unseres Systems ist aber

$$\frac{1}{8\pi} \int (\mathfrak{H} + \mathfrak{H}_n)^2 dv = \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{H}^2 dv + \frac{1}{4\pi} \int (\mathfrak{H} \mathfrak{H}_n) dv + \frac{1}{8\pi} \int \mathfrak{H}_n^2 dv,$$

wobei das mittlere Glied eben die Wechselwirkungsenergie repräsentiert, so daß die Behauptung bewiesen ist.

In dem Spezialfall, wo das störende Feld homogen ist, können wir (66) auf eine besonders einfache Form bringen. Für das elektrostatische Potential  $\sigma V$  können wir dann, indem wir als Nullpunkt des Potentials den Mittelpunkt des Atoms wählen, setzen:

$$\sigma V = -(\mathfrak{E}r),$$

<sup>1)</sup> N. Bohr, l. c. S. 123.

wo  $\mathfrak{E}$  den elektrischen Feldvektor des störenden Feldes bezeichnet, während das Vektorpotential durch die entsprechende Festsetzung folgende Gestalt annimmt:

$$\sigma \mathfrak{A} = \frac{1}{2} [\mathfrak{H} \mathfrak{r}].$$

Wir bekommen dann

$$\gamma_n = -\mathfrak{E} \cdot \int \mathfrak{r} \rho_{nn} dv - \frac{1}{2c} \int [\mathfrak{H} \mathfrak{r}] \mathfrak{J}_{nn} dv$$

oder nach (34) und (36)

$$\gamma_n = -(\mathfrak{E} \mathfrak{D}_n) - (\mathfrak{H} \mathfrak{B}_n), \tag{67}$$

wo  $\mathfrak{D}_n$  und  $\mathfrak{B}_n$  die zu dem Zustand  $n$  gehörigen Vektoren des elektrischen und magnetischen Moments bezeichnen. Dieser Ausdruck zeigt, daß auch in energetischer Beziehung das Atom in einem stationären Zustand sich wie ein Dipol vom Moment  $\mathfrak{D}_n$  bzw. ein Magnet vom Moment  $\mathfrak{B}_n$  verhält. Für den oben betrachteten Fall eines axialsymmetrischen Atoms führt die Formel (67), wenn das Magnetfeld der Achse parallel angenommen wird, nach (54) zu dem gewöhnlichen Ausdruck für die Energie bei dem normalen Zeemaneffekt.

Um nun den Einfluß des störenden Kraftfeldes auf die vom Atom ausgesandte Strahlung zu finden, bilden wir das zu einem Paar von stationären Zuständen gehörige elektrische Moment

$$\mathfrak{D}_{n'n''} + \sigma \mathfrak{d}_{n'n''} = -\varepsilon \int \mathfrak{r} (\xi_{n'} + \sigma f_{n'}) (\eta_{n''} + \sigma g_{n''}) dv,$$

welches nach (41) für die Strahlung maßgebend ist. Aus (64) folgt dann für das von der Störung hervorgebrachte Moment

$$\sigma \mathfrak{d}_{n'n''} = -\sigma \sum_s \left[ \frac{\left( \varepsilon V_{n's} + \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{n's} \right) \mathfrak{D}_{sn''}}{E_{n'} - E_s} + \frac{\left( \varepsilon \bar{V}_{n''s} + \frac{\varepsilon}{\mu c} \bar{A}_{n''s} \right) \mathfrak{D}_{n's}}{E_{n''} - E_s} \right]. \tag{68}$$

Zur Erläuterung der letzten Formel betrachten wir den Fall, daß das störende Feld homogen und rein elektrostatisch ist. Denn gilt nach (61)

$$\sigma \varepsilon V_{ns} = (\mathfrak{E} \mathfrak{D}_{ns}), \quad A_{ns} = 0,$$

so daß wir bekommen

$$\sigma \mathfrak{d}_{n'n''} = - \sum_s \left[ \frac{(\mathfrak{E} \mathfrak{D}_{n's}) \mathfrak{D}_{sn''}}{E_{n'} - E_s} + \frac{(\mathfrak{E} \mathfrak{D}_{sn''}) \mathfrak{D}_{n's}}{E_{n''} - E_s} \right]. \tag{69}$$

Diese Gleichung gibt unmittelbaren Aufschluß über die Änderung der Intensität der Strahlung, die zu einem bestimmten Übergangsprozeß gehört. Beispielsweise gibt sie den Ausdruck für das von Bohr aus der asymptotischen Form des Korrespondenzprinzips geschlossene Auftreten von neuen Kombinationslinien in den Serienspektren unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Denn, wie man unmittelbar sieht, sind die

in (69) auftretenden Frequenzen die Summen und Differenzen der Frequenzen der zum ungestörten Atom gehörigen Spektrallinien. Schließlich ergibt diese Formel für  $n'$  gleich  $n''$  das von der elektrischen Kraft induzierte statische elektrische Moment.

Wir wenden uns nun der Frage zu, wie im Falle eines zeitlich veränderlichen Störungsfeldes die Wellenmechanik korrespondenzmäßig zu verwenden ist. Als Beispiel werden wir hier den wichtigen Fall der Lichtzerstreuung durch ein Atom näher betrachten. Für eine monochromatische Lichtwelle können wir das skalare Potential gleich Null setzen, so daß der elektrische Vektor der Lichtwelle gegeben ist durch

$$\mathfrak{E} = -\frac{\sigma}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}, \quad (70)$$

wo  $\mathfrak{A}$  so gewählt werden soll, daß sein Zeitmittelwert in jedem Punkte verschwindet. Dann ist der Ausdruck für  $\mathfrak{E}$  offenbar von der Größenordnung  $\sigma |\mathfrak{A}|/\lambda$ , wo  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes bezeichnet. Diese möge nun, den gewöhnlichen Versuchen entsprechend, sehr groß sein im Vergleich mit den Atomdimensionen. Da die elektrische Feldstärke der magnetischen gleich ist, so ist  $\sigma |\mathfrak{A}|$  von der Größenordnung  $\lambda |\mathfrak{H}|$ , und wir können der eben genannten Annahme zufolge die Variation von  $\mathfrak{A}$  mit der Lage im Raume vernachlässigen und einfach seinen Wert im Mittelpunkt des Atoms in die Gleichung (62) einführen. Setzen wir demnach

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{C} e^{2\pi i v t} + \bar{\mathfrak{C}} e^{-2\pi i v t}, \quad (71)$$

wo  $\mathfrak{C}$  und  $\bar{\mathfrak{C}}$  zwei konstante konjugiert komplexe Vektoren bezeichnen, so haben wir

$$\mathfrak{E} = -\sigma \frac{2\pi i v}{c} (\mathfrak{C} e^{2\pi i v t} - \bar{\mathfrak{C}} e^{-2\pi i v t}). \quad (72)$$

Nach einer einfachen Rechnung bekommen wir

$$\frac{\varepsilon}{\mu c} A_{n_s} = \frac{1}{c} \int (\mathfrak{A} \mathfrak{Z}_{n_s}) dv = \frac{1}{c} \int (\mathfrak{C} e^{2\pi i v t} + \bar{\mathfrak{C}} e^{-2\pi i v t}) \hat{\mathfrak{Z}}_{n_s} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_s)t},$$

wo  $\hat{\mathfrak{Z}}_{n_s}$  die Amplitude von  $\mathfrak{Z}_{n_s}$  bezeichnet. Durch einige Umrechnung folgt hieraus

$$\frac{\varepsilon}{\mu c} A_{n_s} = -2\pi i \frac{E_n - E_s}{ch} \int (\mathfrak{C} e^{2\pi i v t} + \bar{\mathfrak{C}} e^{-2\pi i v t}) \hat{\mathfrak{Q}}_{n_s} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_n - E_s)t} dv$$

oder

$$\frac{\varepsilon}{\mu c} A_{n_s} = -2\pi i \frac{\nu_{n_s}}{c} [(\mathfrak{C} \hat{\mathfrak{D}}_{n_s}) e^{-2\pi i(\nu_{n_s} - \nu)t} + (\bar{\mathfrak{C}} \hat{\mathfrak{D}}_{n_s}) e^{-2\pi i(\nu_{n_s} + \nu)t}], \quad (73)$$

wo wir die Größe  $\frac{E_n - E_s}{h}$  mit  $\nu_{ns}$  bezeichnet haben. Unsere Störungsgleichungen lauten nun nach (62)

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{df_{ns}}{dt} = \frac{\varepsilon}{\mu c} A_{ns}, \tag{74}$$

Nehmen wir, indem wir den Fall der Resonanz ausschließen, an, daß  $\nu$  von allen Frequenzen  $\nu_{ns}$  verschieden ist, so können wir also setzen:

$$f_{ns} = \frac{2\pi i}{hc} \nu_{ns} \left( \frac{\mathfrak{E} e^{-2\pi i(\nu_{ns} - \nu)t}}{\nu_{ns} - \nu} + \frac{\overline{\mathfrak{E}} e^{-2\pi i(\nu_{ns} + \nu)t}}{\nu_{ns} + \nu} \right) \mathring{\mathfrak{D}}_{ns}, \tag{75}$$

und folglich

$$\left. \begin{aligned} f_n &= \frac{2\pi i}{hc} \sum_s \nu_{ns} \left( \frac{\mathfrak{E} e^{-2\pi i(\nu_{ns} - \nu)t}}{\nu_{ns} - \nu} + \frac{\overline{\mathfrak{E}} e^{-2\pi i(\nu_{ns} + \nu)t}}{\nu_{ns} + \nu} \right) \mathring{\mathfrak{D}}_{ns} \xi_s, \\ g_n &= - \frac{2\pi i}{hc} \sum_s \nu_{ns} \left( \frac{\overline{\mathfrak{E}} e^{2\pi i(\nu_{ns} - \nu)t}}{\nu_{ns} - \nu} + \frac{\mathfrak{E} e^{2\pi i(\nu_{ns} + \nu)t}}{\nu_{ns} + \nu} \right) \mathring{\mathfrak{D}}_{ns} \eta_s. \end{aligned} \right\} \tag{76}$$

Um das Resultat der Störungsrechnung nun für die Ermittlung der äußeren Wirkungen des Atoms zu verwerten, wollen wir ähnlich wie in § 3 einen Ausdruck für die einem bestimmten stationären Zustand des Atoms zuzuordnende elektrische Dichte aufstellen. Bezeichnen wir diese Dichte für den Zustand  $n$  mit  $\varrho_n + \sigma P_n$ , wo  $\varrho_n$  die entsprechende Dichte bei Abwesenheit der störenden Strahlung bedeutet, so kommen wir durch eine ähnliche Überlegung wie dort zu dem folgenden Ausdruck für die Größe  $P_n$ :

$$P_n = P_{nn} + \sum_m^{E_m < E_n \pm h\nu} (P_{nm} + P_{mn}). \tag{77}$$

Hier ist

$$P_{nm} = \xi_n g_m + \eta_m f_n, \tag{78}$$

und bei der Summation sind nur solche Glieder der Größen  $P_{nm} + P_{mn}$  mitzunehmen, wo die Bedingung  $E_m < E_n + h\nu$  bzw.  $E_m < E_n - h\nu$  erfüllt ist. Der Ausdruck für  $P_n$ , der — wenn  $\xi_n$  und  $\eta_n$  normierte Eigenfunktionen des ungestörten Systems bedeuten, und  $f_n$  und  $g_n$  durch (76) gegeben sind — der Forderung genügt, daß die Gesamtladung gleich  $-\varepsilon$  sein soll, stellt das Analogon dar zu dem durch die Lichtwelle gestörten Teil der Fourierentwicklung der Bewegung des Elektrons. In der Tat sehen wir aus (78), daß das Glied  $P_{nn}$  eine harmonische Schwingung darstellt, deren Frequenz mit der Frequenz des einfallenden Lichtes übereinstimmt und also einer kohärenten Streustrahlung entspricht, wie sie bei der Erklärung der gewöhnlichen Dispensionserscheinungen angenommen wird. Die übrigen Glieder in  $P_n$  stellen, wie man sieht,

harmonische Schwingungsglieder dar, deren Frequenzen Summen oder Differenzen von Spektralfrequenzen mit der Frequenz des einfallenden Lichtes sind. Diese Glieder entsprechen der von Smekal auf Grund der Einsteinschen Lichtquantenhypothese und von Kramers und Heisenberg auf Grund des Bohrschen Korrespondenzprinzips vorhergesagten nichtkohärenten Streustrahlung. Nach der Quantentheorie können Strahlungen mit den Frequenzen  $\nu_{nm} + \nu$  und  $\nu_{nm} - \nu$ , die in  $P_{nm}$  auftreten, nur mit Übergängen von einem der beiden durch die Buchstaben  $n$  und  $m$  bezeichneten stationären Zustände zu dem anderen verknüpft sein, die durch die Lichtstrahlung induziert werden. Dabei wird die Frage, ob der Übergang von dem Zustand  $n$  oder dem Zustand  $m$  ausgeht, durch das Vorzeichen der Größe  $\nu_{nm} + \nu$  ( $= \frac{E_n - E_m + h\nu}{h}$ ) bzw.  $\nu_{nm} - \nu$  ( $= \frac{E_n - E_m - h\nu}{h}$ ) entschieden, und zwar ist der mit  $n$  bezeichnete Zustand Anfangszustand, wenn die betreffende Größe positiv ist und umgekehrt. In der Tat entspricht diese Zuordnung, die wir bei der Aufstellung des Ausdrucks für  $P_n$  berücksichtigt haben, den von Smekal<sup>1)</sup> auf Grund der Lichtquantenhypothese entwickelten Überlegungen.

Wenn wir den Gesamtausdruck für die Dichte mit dem gedachten System, wo jeder stationäre Zustand durch ein Elektron repräsentiert wird, vergleichen wollen, so stoßen wir auf eine gewisse Schwierigkeit, die davon herrührt, daß die verschiedenen Größen  $P_{nn}$  bei der Summation hinsichtlich  $n$  einander gegenseitig aufheben. Diese Schwierigkeit, die beim ersten Anblick eine eindeutige Definition der Größen  $P_n$  verhindert, da in jedem  $P_{nn}$  Größen vorkommen, die sich auf alle möglichen Zustände beziehen, hängt physikalisch damit zusammen, daß man tatsächlich keine Dispersion von einem System wie das gedachte erwarten darf. Denn da die nach Einstein durch die Strahlung induzierten Übergänge bei einem gegebenen Paar von stationären Zuständen in beiden Richtungen dieselbe Häufigkeit haben, verschwindet die Gesamtabsorption. Wir haben es hier offenbar mit einem der Entartung analogen Fall zu tun. In der Tat können wir die Gleichheit der Frequenzen von  $\xi_n$  und  $\eta_n$  als eine Art von Entartung ansehen, und die Schwierigkeit kann dadurch überwunden werden, daß wir die Kombinationsfrequenz  $\nu_{nn}$  von  $\xi_n$  mit  $\eta_n$  nicht von vornherein gleich Null setzen, wodurch die verschiedenen Glieder  $P_{nn}$  voneinander getrennt werden.

<sup>1)</sup> A. Smekal, Naturw. **11**, 873, 1923.

Nach dem Vorhergehenden bekommen wir nun Aufschluß über die bei der Anwesenheit des Atoms in dem Zustand  $n$  durch das einfallende Licht hervorgerufene Strahlung, wenn wir die Größe

$$\sigma d_n = \sigma \int r P_n dv \tag{79}$$

betrachten, welche die Änderung des zu dem betreffenden Zustand gehörigen elektrischen Moments durch die Bestrahlung bedeutet. Für die Größe  $d_n$  können wir nach (77) schreiben:

$$d_n = d_{nn} + \sum_m^{E_m < E_n \pm h\nu} (d_{nm} + d_{mn}), \tag{80}$$

wo

$$d_{nm} = \int r P_{nm} dv = \sum_s (f_{ns} \mathfrak{D}_{sm} + g_{ms} \mathfrak{D}_{ns}) \tag{81}$$

oder nach (77)

$$d_{nm} = \frac{2\pi i}{hc} \sum_s \left\{ \left[ \nu_{ns} \frac{(\mathfrak{D}_{ns}) \dot{\mathfrak{D}}_{sm}}{\nu_{ns} - \nu} - \nu_{ms} \frac{(\mathfrak{D}_{sm}) \dot{\mathfrak{D}}_{ns}}{\nu_{ms} + \nu} \right] e^{-2\pi i(\nu_{nm} - \nu)t} + \left[ \nu_{ns} \frac{(\bar{\mathfrak{D}}_{ns}) \dot{\mathfrak{D}}_{sm}}{\nu_{ns} + \nu} - \nu_{ms} \frac{(\bar{\mathfrak{D}}_{sm}) \dot{\mathfrak{D}}_{ns}}{\nu_{ms} - \nu} \right] e^{-2\pi i(\nu_{nm} + \nu)t} \right\}. \tag{82}$$

Das Glied  $d_{nn}$ , das für die Dispersion verantwortlich ist, ist nun, wie man leicht zeigt, identisch mit der von Kramers<sup>1)</sup> auf Grund einer geistreichen Anwendung des Korrespondenzprinzips auf das Ergebnis einer klassisch-mechanischen Störungsrechnung abgeleiteten Formel für den entsprechenden Teil des streuenden elektrischen Moments eines bestrahlten Atoms; eine Formel, die auch in der Matrixmechanik ihre Gültigkeit unverändert beibehält. Die obige Ableitung schließt sich formal nahe der von Schrödinger<sup>2)</sup> gegebenen wellenmechanischen Ableitung an. Der tiefgehende Unterschied zwischen der von Schrödinger vertretenen mehr klassischen Auffassung und dem hier eingenommenen korrespondenzmäßigen Standpunkt kommt indessen klar zutage, wenn wir diejenigen Glieder in (82) betrachten, die zu der nichtkohärenten Streustrahlung gehören. Der Ausdruck für  $\sigma d_n$  stimmt in der Tat überein mit der von Kramers und Heisenberg<sup>3)</sup> gegebenen vollständigen Formel für das streuende elektrische Moment eines Atoms, so daß die von Schrödinger erhobenen Bedenken gegen die Realität der nichtkohärenten Streustrahlung in unserer Darstellung wegfallen.

1) H. A. Kramers, Nature **113**, 673; **114**, 310, 1924.

2) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.

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

In dieser Verbindung sei noch bemerkt, daß ebenso wie Formel (82), wenn  $n = m$  ist, in der Grenze  $\nu = 0$  das induzierte statische elektrische Moment des Atoms ergibt, so geht sie, wenn  $n \neq m$  ist, in dieser Grenze in den Ausdruck (72) für die durch ein äußeres elektrisches Feld hervorgerufenen neuen Kombinationslinien über, ein Umstand, den Pauli<sup>1)</sup> schon vor dem Ausbau einer rationellen Quantenmechanik zur Berechnung der Intensität solcher Kombinationslinien benutzt hat.

§ 6. Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen. Die in den vorhergehenden Paragraphen betrachteten Beispiele sind dadurch charakterisiert, daß das Kraftfeld, worin sich das Elektron bewegt, von wesentlichem Einfluß ist. In der Sprache der Wellenmechanik heißt dies, daß die Wellenfunktionen nur in einer gegen die in Frage kommenden Lichtwellenlängen sehr kleinen Entfernung von einem bestimmten Raumpunkt (Atomkern) merkbare Werte haben. Im Gegensatz zu einem solchen „gebundenen“ Elektron betrachten wir jetzt in dem Comptoneffekt ein Beispiel, wo es sich um ein „freies“ Elektron handelt. Hier bekommen wir ein den Versuchsbedingungen entsprechendes Bild, wenn wir annehmen, daß dem Elektron ein kräftefreies Gebiet zur Verfügung steht, dessen Dimensionen groß sind, verglichen mit den Wellenlängen des Lichtes, und wo also der Einfluß der Größe und Form des Gebiets auf das vom Elektron ausgesandte Licht verschwindend klein ist. Die Wellengleichung (7) nimmt hier die einfache Form an:

$$-\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \square \varphi + \mu^2 c^2 \varphi = 0. \quad (83)$$

Wenn das Volumen des Gebiets gleich  $v$  ist, können wir diese und die entsprechende aus (7a) folgende Gleichung für  $\psi$  durch das folgende Paar von Wellenfunktionen lösen:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} [-Et + (\mathfrak{M}r)]}, \quad \psi = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} [-Et + (\mathfrak{M}r)]} \quad (84)$$

wo  $r$  den Radiusvektor von einem im Gebiet gelegenen festen Punkte zu dem betrachteten Punkte bedeutet. Diese Ausdrücke, in denen  $E$  den Wert der Energie und  $\mathfrak{M}$  den Impulsvektor in einem bestimmten Zustand des Elektrons repräsentieren, entsprechen den de Broglieschen Wellen für ein freies Elektron. Zwischen  $E$  und  $\mathfrak{M}$  besteht auf Grund von (83) die Beziehung

$$\mathfrak{M}^2 - E^2/c^2 + \mu^2 c^2 = 0, \quad (85)$$

<sup>1)</sup> W. Pauli, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. Math.-fys. Med. 7, 3, 1925.

welche mit der Beziehung zwischen Energie und Impuls eines freien Elektrons in der gewöhnlichen Relativitätsmechanik übereinstimmt.

Auf das Elektron falle nun eine ebene monochromatische Lichtwelle, die wir durch den folgenden Ansatz für die Potentiale beschreiben wollen:

$$\sigma \mathfrak{A} = \sigma \left[ \mathfrak{U} e^{2\pi i \nu \left( t - \frac{n \mathbf{r}}{c} \right)} + \overline{\mathfrak{U}} e^{-2\pi i \nu \left( t - \frac{n \mathbf{r}}{c} \right)} \right], \quad \sigma V = 0, \quad (86)$$

wo  $\sigma$  wieder einen kleinen konstanten Parameter bezeichnet, während  $n$  einen die Strahlenrichtung definierenden Einheitsvektor bedeutet.

Bei der Betrachtung der Wirkung der Lichtwelle auf das Elektron wollen wir uns mit der ersten Näherung in  $\sigma$  begnügen. Indem wir die zu dem bestimmten Zustand gehörige Lösung der Gleichung (7) mit  $\varphi + \sigma f$  bezeichnen, bekommen wir so die folgende Störungsgleichung für  $f$ :

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \square f + \mu^2 c^2 f = \\ & = -2 \frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\varepsilon}{c} \left[ \mathfrak{U} e^{2\pi i \nu \left( t - \frac{n \mathbf{r}}{c} \right)} + \overline{\mathfrak{U}} e^{-2\pi i \nu \left( t - \frac{n \mathbf{r}}{c} \right)} \right] \text{grad } \varphi. \end{aligned} \quad (87)$$

Nach (84) können wir diese Gleichung durch den folgenden Ausdruck lösen:

$$\begin{aligned} f = & \frac{\varepsilon \mathfrak{M}}{\sqrt{v} \hbar \nu [E/c - (\mathfrak{M} n)]} \left[ \mathfrak{U} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \left\{ -(E - \hbar \nu) t + \left( \mathfrak{M} - n \frac{\hbar \nu}{c} \right) \mathbf{r} \right\}} + \right. \\ & \left. + \overline{\mathfrak{U}} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \left\{ -(E + \hbar \nu) t + \left( \mathfrak{M} + n \frac{\hbar \nu}{c} \right) \mathbf{r} \right\}} \right]. \end{aligned} \quad (88)$$

Bezeichnen wir die entsprechende Lösung von (7a) mit  $\psi + \sigma g$ , so können wir für  $g$  schreiben:

$$\begin{aligned} g = & \frac{1}{\sqrt{v} \hbar \nu [E/c - (\mathfrak{M} n)]} \left[ \overline{\mathfrak{U}} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} \left\{ -(E - \hbar \nu) t + \left( \mathfrak{M} - n \frac{\hbar \nu}{c} \right) \mathbf{r} \right\}} + \right. \\ & \left. + \mathfrak{U} e^{-\frac{2\pi i}{\hbar} \left\{ -(E + \hbar \nu) t + \left( \mathfrak{M} + n \frac{\hbar \nu}{c} \right) \mathbf{r} \right\}} \right]. \end{aligned} \quad (88a)$$

Zur Ermittlung der Streustrahlung können wir nun ähnlich wie bei der Betrachtung der Lichtstreuung von einem Atom verfahren, indem wir einen allgemeinen Dichteausdruck aufstellen, der zu einem bestimmten Anfangszustand des Systems gehört. Wir wollen hier indessen nicht auf die quantitative Seite der Intensitätsfrage<sup>1)</sup> eingehen, sondern nur

<sup>1)</sup> Siehe P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **3**, 405, 1926, wo eine an die Matrixtheorie anlehende ausführliche Behandlung dieser Frage gegeben ist. Vgl. auch G. Breit, Phys. Rev. **27**, 362, 1926, wo das Intensitätsproblem auf Grund einer an die klassische Elektronentheorie sich anschließenden Korrespondenzbetrachtung behandelt wird.

die Abhängigkeit der Frequenz von der Beobachtungsrichtung untersuchen, die formal den Auswahlregeln für das Auftreten von Spektrallinien entspricht. Wir können uns dann damit begnügen, einen solchen Dichteausdruck zu betrachten, der (einer der Größen  $q_{nm}$  entsprechend) aus dem allgemeinen Ausdruck hervorgeht, wenn wir anstatt  $\varphi$  eine bestimmte durch (84) und (88) gegebene Lösung  $\varphi + \sigma f$  der Wellengleichung (7) und anstatt  $\psi$  eine zu einem anderen Zustand gehörige durch (84) und (88a) gegebene Lösung  $\psi + \sigma g$  einführen. Wir betrachten also den folgenden Ausdruck:

$$\varrho = -\frac{\varepsilon}{2\mu c^2} \left\{ -\frac{h}{2\pi i} \left[ \psi' \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \varphi \frac{\partial \psi'}{\partial t} + \sigma \left( \psi' \frac{\partial f}{\partial t} - f \frac{\partial \psi'}{\partial t} + g' \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \varphi \frac{\partial g'}{\partial t} \right) \right] \right\}. \quad (89)$$

Es ist gleich zu bemerken, daß dieser Ausdruck zwei Übergangsmöglichkeiten repräsentiert, die je von einem der beiden in Frage kommenden Zustände ausgehen. In der Tat kommen in demselben die beiden Frequenzen  $E - E' + h\nu$  und  $E' - E + h\nu$  vor, von denen nach der Quantentheorie die erste einem Übergang von dem Zustand mit der Energie  $E$ , während die zweite einem Übergang von dem Zustand mit der Energie  $E'$  entspricht. Indem wir den erstgenannten Zustand als Anfangszustand wählen, wollen wir nur Glieder mit der Frequenz  $E - E' + h\nu$  in Betracht ziehen.

Wie man sieht, setzen sich die Ausdrücke (89) aus Gliedern von der Form

$$a e^{2\pi i [\omega t + (\mathfrak{s} \cdot \mathbf{r})]}$$

zusammen, wo  $a$  und  $\omega$  Konstanten sind und  $\mathfrak{s}$  einen konstanten Vektor bezeichnet. Indem wir die entsprechenden Ausdrücke für die Potentiale bilden, wollen wir annehmen, daß die Dimensionen des dem Elektron zur Verfügung stehenden Gebietes klein sind im Vergleich zu der Entfernung  $r$  zwischen dem festen Punkte und dem Aufpunkt. Die Potentiale haben dann nach (38) folgende Form:

$$\frac{a}{r} e^{2\pi i \omega (t - r/c)} \int e^{2\pi i \left( \mathfrak{s} + \frac{\omega \mathbf{n}'}{c} \right) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{v},$$

wo der Einheitsvektor  $\mathbf{n}'$  die Beobachtungsrichtung bezeichnet. Offenbar liefert dieses Integral bei gegebenen  $\mathfrak{s}$  und  $\omega$  nur für solche Richtungen merkliche Beiträge zu dem Felde, wo der  $\mathbf{r}$  enthaltende Exponent sehr nahe bei Null liegt, wo also

$$\mathbf{n}' = -\frac{c}{\omega} \mathfrak{s} \quad (90)$$

ist. Da  $n'$  einen Einheitsvektor bedeutet, kann diese Bedingung nur dann erfüllt werden, wenn

$$c^2 \xi^2 = \omega^2. \tag{91}$$

Nach (89) haben wir es nun erstens mit Gliedern zu tun, die zu dem ungestörten Elektron gehören, und wo.

$$\omega = \frac{E - E'}{h}, \quad \xi = - \frac{\mathfrak{M} - \mathfrak{M}'}{h}.$$

Nach (91) muß also hier gelten

$$c^2 (\mathfrak{M} - \mathfrak{M}')^2 = (E - E')^2,$$

eine Bedingung, die auf Grund von (85) nur dann erfüllt ist, wenn

$$\mathfrak{M}' = \mathfrak{M}, \quad E' = E,$$

worin eben die Tatsache zum Ausdruck kommt, daß ein freies Elektron nicht strahlen kann. Für die Störungsglieder bekommen wir

$$\omega = \frac{E - E'}{h} + \nu, \quad \xi = - \frac{1}{h} \left( \mathfrak{M} - \mathfrak{M}' + n \frac{h\nu}{c} \right),$$

und also folgt, wenn wir die Frequenz  $\omega$  des gestreuten Lichtes mit  $\nu'$  bezeichnen,

$$\mathfrak{M} + n \frac{h\nu}{c} = \mathfrak{M}' + n' \frac{h\nu'}{c}, \quad E + h\nu = E' + h\nu', \tag{92}$$

welches eben die wohlbekannten, von Compton und Debye gegebenen Bedingungen für die Beziehung zwischen den Frequenzen und Richtungen des primären und sekundären Lichtes beim Comptoneffekt sind.

Die auf den vorhergehenden Seiten skizzierte Darstellung des Comptoneffekts hat, wie man sieht, in formaler Hinsicht große Ähnlichkeit mit der Theorie der Gitterreflexion, indem die Kombination von zwei de Broglieschen Wellen zu einer gitterartigen Elektrizitätsverteilung führt, welche das einfallende Licht selektiv reflektiert. Durch diese Darstellung sind wir zu einer korrespondenzmäßigen Deutung gelangt von der mittels der Einsteinschen Lichtquantenhypothese vorhergesagten eigentümlichen Kopplung der Richtungen der einfallenden und gestreuten Strahlung und des photoelektrisch befreiten Elektrons, die von Geiger und Bothe und Compton experimentell nachgewiesen wurde, welche auf ähnliche Annahmen basiert ist wie die korrespondenzmäßige Beschreibung eines von einem Atom emittierten gewöhnlichen Spektrums.

§ 7. Fünfdimensionale Wellenmechanik. In zwei vor kurzem erschienenen Mitteilungen hat der Verfasser <sup>1)</sup> versucht, den Formalismus der Quantentheorie mit der fünfdimensionalen Verallgemeinerung der

<sup>1)</sup> O. Klein, ZS. f. Phys. **37**, 895, 1926; Nature **118**, 516, 1926.

Einsteinschen Relativitätstheorie, die Kaluza vorgeschlagen hat, in Verbindung zu bringen, und neulich hat auch Fock<sup>1)</sup> ähnlichen Bestrebungen Ausdruck gegeben. In Verbindung mit den in der vorliegenden Abhandlung berührten Fragen sollen hier einige Bemerkungen über diese fünfdimensionale Wellenmechanik folgen, wobei wir zeigen werden, wie es von diesem Gesichtspunkt aus möglich ist, das Auftreten von zwei verschiedenen Wellenfunktionen  $\varphi$  und  $\psi$  in der korrespondenzmäßigen Behandlung der Wellenmechanik zu beleuchten.

Wir gehen bei der Begründung einer fünfdimensionalen Wellenmechanik von dem Umstand aus, daß die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung (2) für die relativistische Elektronenbewegung die Gestalt der Charakteristiken­gleichung einer fünfdimensionalen Wellengleichung hat<sup>2)</sup>. In der Tat geht sie aus der folgenden homogenquadratischen Gleichung

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \Omega}{\partial x} - \mathfrak{A}_x \frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial y} - \mathfrak{A}_y \frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial z} - \mathfrak{A}_z \frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 \\ & - \frac{1}{c^2} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial t} + cV \frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 + \frac{\mu^2 c^4}{\varepsilon^2} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial x_0}\right)^2 = 0 \end{aligned} \quad (93)$$

hervor, wo  $x_0$  als Koordinate der fünften Dimension gedeutet wird durch den Ansatz

$$\Omega = -\frac{\varepsilon}{c} x_0 + S(x, y, z, t). \quad (94)$$

Die einfachste zu der Charakteristiken­gleichung (93) gehörige Wellengleichung lautet

$$\begin{aligned} \square U - 2 \left( \mathfrak{A} \frac{\partial \text{grad } U}{\partial x_0} \right) - 2 \frac{V}{c} \frac{\partial^2 U}{\partial t \partial x_0} \\ + \frac{c^2}{\varepsilon^2} \left[ \mu^2 c^2 + \frac{\varepsilon^2}{c^2} (\mathfrak{A}^2 - V^2) \right] \frac{\partial^2 U}{\partial x_0^2}. \end{aligned} \quad (95)$$

Aus den bekannten Eigenschaften der Charakteristiken wissen wir nun von vornherein, daß die Wellengleichung (95) in der der geometrischen Optik entsprechenden Grenze eben durch die Hamilton-Jacobische Gleichung (93) ersetzt wird.

Die Koeffizienten der Wellengleichung (95) sind von der Größe  $x_0$  unabhängig. Wir können deshalb die allgemeine Lösung dieser Gleichung aus Partikularlösungen von der Form

$$\varphi e^{-i\omega x_0} + \psi e^{i\omega x_0}$$

zusammensetzen, wo  $\varphi$  und  $\psi$   $x_0$  nicht enthalten und wo  $\omega$  eine beliebige Konstante bezeichnet. Wenn wir nun versuchen, die Gleichung (95) für

<sup>1)</sup> V. Fock, ZS. f. Phys. **39**, 226, 1926.

<sup>2)</sup> Über die Bedeutung einer Charakteristiken­gleichung siehe z. B. J. Hadamard, Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique, Paris 1903.

die Quantentheorie zu verwerfen, so werden wir im Anschluß an die Überlegungen des § 1 und nach (94) erwarten, daß die für das Quantenproblem in Betracht kommenden Lösungen in der Nähe der „geometrisch-optischen“ Grenze angenähert durch

$$U = e^{\pm \frac{2\pi i}{h} \Omega} \tag{96}$$

dargestellt werden können, wo  $\Omega$  eine Lösung von (93) ist. Die in Frage stehenden Lösungen sind in diesem Falle nach (94) in  $x_0$  harmonisch mit der Periode  $hc/\varepsilon$ . Da diese Eigenschaft in ihrer Form nichts mit der Grenze zu tun hat, werden wir dazu geführt, allgemein

$$\omega = \frac{2\pi\varepsilon}{hc} \tag{97}$$

anzunehmen, und also für die allgemeinste in Betracht kommende Lösung von (95) zu setzen:

$$U = \varphi e^{-\frac{2\pi i}{h} \frac{\varepsilon}{c} x_0} + \psi e^{\frac{2\pi i}{h} \frac{\varepsilon}{c} x_0}. \tag{98}$$

Führen wir diesen Ausdruck in (95) ein, so zerfällt diese Gleichung in zwei Gleichungen, eine für  $\varphi$ , die mit (7) übereinstimmt, und eine für  $\psi$ , die mit (7a) übereinstimmt. Daß hierbei nur diejenigen Lösungen dieser Gleichungen berücksichtigt werden sollen, denen eine positive Energie entspricht, bedeutet, daß in der fünfdimensionalen Darstellung der Elektronenbewegung nur solche Wellen in Betracht zu ziehen sind, die eine bestimmte Fortpflanzungsrichtung in bezug auf die fünfte Dimension haben.

Die in (98) zum Ausdruck kommende Periodizität in  $x_0$ , durch welche die Plancksche Konstante in die Wellengleichung (95) eingeführt wird, erlaubt eine einfache geometrische Deutung durch die Annahme, daß der fünfdimensionale Raum in der Richtung von  $x_0$  geschlossen ist, wobei die Lösung (98) der Grundschwingung in  $x_0$  entspricht. Es liegt nahe, das Nichtauftreten einer fünften Koordinate in unseren gewöhnlichen physikalischen Gleichungen mit dieser Vorstellung in Verbindung zu bringen, und diese Gleichungen als über die fünfte Dimension gebildete Mittelwerte von allgemeineren, die fünfte Koordinate enthaltenden Gleichungen zu betrachten. Dementsprechend werden wir bei der Bildung von Ausdrücken zweiten Grades in  $U$  (wie die elektrische Dichte), die wir bei der korrespondenzmäßigen Darstellung der Wirkungen eines Elektrons auf die rechte Seite der gewöhnlichen Feldgleichungen zu setzen haben, erst den Mittelwert über die fünfte Dimension nehmen müssen. Hierdurch kommt man, wie wir an dem einfachsten Beispiel der Funktion  $U^2$  zeigen wollen, eben zu Ausdrücken, worin die beiden

Funktionen  $\varphi$  und  $\psi$  wie in (18) bilinear eingehen. Nach (98) hat man nämlich

$$U^2 = \varphi^2 e^{-\frac{4\pi i}{h} \frac{e}{c} x_0} + 2\varphi\psi + \psi^2 e^{\frac{4\pi i}{h} \frac{e}{c} x_0},$$

so daß durch Mittelung hinsichtlich  $x_0$  in der Tat folgt:

$$\overline{U^2} = 2\varphi\psi. \quad (99)$$

Wir sehen, wie die in die gewöhnliche physikalische Beschreibung eingehenden „beobachtbaren“ Größen eben die Produkte der konjugierten Wellenfunktionen enthalten, wodurch die charakteristische Dualität der Quantenerscheinungen ihren Ausdruck findet. Durch die Annahme einer solchen Geschlossenheit in der fünften Dimension ergibt sich also nicht nur eine Möglichkeit einer Einführung der Planckschen Konstante in die Theorie, die sich natürlich an das Weltbild der Relativitätstheorie anschließt, sondern sie führt uns auch unmittelbar zu der vierdimensionalen korrespondenzmäßigen Darstellung des Einelektronenproblems auf Grund der Wellenmechanik.

Kopenhagen, Univers. Institut for teoretisk Fysik, 4. Dez. 1926.

#### Nachtrag zur Korrektur.

Nach dem Einsenden der vorliegenden Arbeit ist mir die von Gordon gegebene ausführliche Behandlung des Comptoneffekts auf Grundlage der Schrödingerschen Theorie (ZS. f. Phys. **40**, 117, 1926) zu Gesicht gekommen, worin er auch zu den oben in § 2 entwickelten relativistischen Ausdrücken für elektrische Dichte und Stromvektor gelangt ist. An ihn anschließend hat dann Schrödinger in einer eben erschienenen Abhandlung (Ann. d. Phys. **82**, 257, 1927) eine einfache geometrische Interpretation der wellenmechanischen Theorie des Comptoneffekts gegeben, die den hier in § 6 mitgeteilten Überlegungen nahesteht, ohne daß jedoch zu den allgemeinen Fragen der Quantentheorie Stellung genommen wird. Letzteres gilt auch von der gleichzeitig erschienenen Abhandlung von Schrödinger (Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927) über das wellenmechanische Energie-Impulsprinzip, wo ähnliche Fragen behandelt werden, wie in der in der Einleitung angekündigten Arbeit des Verfassers.

Ich möchte auch die Gelegenheit benutzen, darauf hinzuweisen, daß Epstein (Proc. Nat. Acad. **12**, 634, 1926) den normalen Zeemaneffekt in ähnlicher Weise wie oben § 4 behandelt hat, und daß Fermi (Nature, 18. Dez. 1926) eine Berechnung des magnetischen Moments eines in einem Magnetfeld sich befindenden zentralsymmetrischen Atoms mitgeteilt hat, die den Ausführungen in § 4 nahesteht.