

Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen.

Von **W. Heisenberg** in Göttingen.

(Eingegangen am 29. Juli 1925.)

In der Arbeit soll versucht werden, Grundlagen zu gewinnen für eine quantentheoretische Mechanik, die ausschließlich auf Beziehungen zwischen prinzipiell beobachtbaren Größen basiert ist.

Bekanntlich läßt sich gegen die formalen Regeln, die allgemein in der Quantentheorie zur Berechnung beobachtbarer Größen (z. B. der Energie im Wasserstoffatom) benutzt werden, der schwerwiegende Einwand erheben, daß jene Rechenregeln als wesentlichen Bestandteil Beziehungen enthalten zwischen Größen, die scheinbar prinzipiell nicht beobachtet werden können (wie z. B. Ort, Umlaufzeit des Elektrons), daß also jenen Regeln offenbar jedes anschauliche physikalische Fundament mangelt, wenn man nicht immer noch an der Hoffnung festhalten will, daß jene bis jetzt unbeobachtbaren Größen später vielleicht experimentell zugänglich gemacht werden könnten. Diese Hoffnung könnte als berechtigt angesehen werden, wenn die genannten Regeln in sich konsequent und auf einen bestimmt umgrenzten Bereich quantentheoretischer Probleme anwendbar wären. Die Erfahrung zeigt aber, daß sich nur das Wasserstoffatom und der Starkeffekt dieses Atoms jenen formalen Regeln der Quantentheorie fügen, daß aber schon beim Problem der „gekreuzten Felder“ (Wasserstoffatom in elektrischem und magnetischem Feld verschiedener Richtung) fundamentale Schwierigkeiten auftreten, daß die Reaktion der Atome auf periodisch wechselnde Felder sicherlich nicht durch die genannten Regeln beschrieben werden kann, und daß schließlich eine Ausdehnung der Quantenregeln auf die Behandlung der Atome mit mehreren Elektronen sich als unmöglich erwiesen hat. Es ist üblich geworden, dieses Versagen der quantentheoretischen Regeln, die ja wesentlich durch die Anwendung der klassischen Mechanik charakterisiert waren, als Abweichung von der klassischen Mechanik zu bezeichnen. Diese Bezeichnung kann aber wohl kaum als sinngemäß angesehen werden, wenn man bedenkt, daß schon die (ja ganz allgemein gültige) Einstein-Bohrsche Frequenzbedingung eine so völlige Absage an die klassische Mechanik oder besser, vom Standpunkt der Wellentheorie aus, an die dieser Mechanik zugrunde liegende Kinematik darstellt, daß auch bei den einfachsten quantentheoretischen Problemen an

eine Gültigkeit der klassischen Mechanik schlechterdings nicht gedacht werden kann. Bei dieser Sachlage scheint es geratener, jene Hoffnung auf eine Beobachtung der bisher unbeobachtbaren Größen (wie Lage, Umlaufzeit des Elektrons) ganz aufzugeben, gleichzeitig also einzuräumen, daß die teilweise Übereinstimmung der genannten Quantenregeln mit der Erfahrung mehr oder weniger zufällig sei, und zu versuchen, eine der klassischen Mechanik analoge quantentheoretische Mechanik auszubilden, in welcher nur Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen vorkommen. Als die wichtigsten ersten Ansätze zu einer solchen quantentheoretischen Mechanik kann man neben der Frequenzbedingung die Kramerssche Dispersionstheorie¹⁾ und die auf dieser Theorie weiterbauenden Arbeiten²⁾ ansehen. Im folgenden wollen wir einige neue quantenmechanische Beziehungen herauszustellen suchen und zur vollständigen Behandlung einiger spezieller Probleme benutzen. Wir werden uns dabei auf Probleme von einem Freiheitsgrade beschränken.

§ 1. In der klassischen Theorie ist die Strahlung eines bewegten Elektrons (in der Wellenzone, d. h. $\mathcal{E} \sim \mathcal{H} \sim \frac{1}{r}$) nicht allein durch die Ausdrücke:

$$\mathcal{E} = \frac{e}{r^3 c^2} [\dot{r} [\dot{r} \dot{v}]],$$

$$\mathcal{H} = \frac{e}{r^2 c^2} [\dot{v} r]$$

gegeben, sondern es kommen in nächster Näherung noch Glieder hinzu, z. B. von der Form

$$\frac{e}{r c^3} \dot{v} \dot{v},$$

die man als „Quadrupolstrahlung“ bezeichnen kann, in noch höherer Näherung Glieder z. B. der Form

$$\frac{e}{r c^4} \dot{v} v^2;$$

in dieser Weise läßt sich die Näherung beliebig weit treiben. (Im Vorhergehenden bedeuteten: \mathcal{E} , \mathcal{H} die Feldstärken im Aufpunkt, e die Ladung des Elektrons, r den Abstand des Elektrons vom Aufpunkt, v die Geschwindigkeit des Elektrons.)

Man kann sich fragen, wie jene höheren Glieder in der Quantentheorie aussehen müßten. Da in der klassischen Theorie die höheren

¹⁾ H. v. Kramers, Nature **113**, 673, 1924.

²⁾ M. Born, ZS. f. Phys. **26**, 379, 1924. H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925. M. Born und P. Jordan, ZS. f. Phys. (Im Erscheinen.)

Näherungen einfach berechnet werden können, wenn die Bewegung des Elektrons bzw. ihre Fourierdarstellung gegeben ist, so wird man in der Quantentheorie Ähnliches erwarten. Diese Frage hat nichts mit Elektrodynamik zu tun, sondern sie ist, dies scheint uns besonders wichtig, rein kinematischer Natur; wir können sie in einfachster Form folgendermaßen stellen: Gegeben sei eine an Stelle der klassischen Größe $x(t)$ tretende quantentheoretische Größe; welche quantentheoretische Größe tritt dann an Stelle von $x(t)^2$?

Bevor wir diese Frage beantworten können, müssen wir uns daran erinnern, daß es in der Quantentheorie nicht möglich war, dem Elektron einen Punkt im Raum als Funktion der Zeit mittels beobachtbarer Größen zuzuordnen. Wohl aber kann dem Elektron auch in der Quantentheorie eine Ausstrahlung zugeordnet werden; diese Strahlung wird beschrieben erstens durch die Frequenzen, die als Funktionen zweier Variablen auftreten, quantentheoretisch in der Gestalt:

$$v(n, n - \alpha) = \frac{1}{h} \{ W(n) - W(n - \alpha) \},$$

in der klassischen Theorie in der Form:

$$v(n, \alpha) = \alpha \cdot v(n) = \alpha \frac{1}{h} \frac{dW}{dn}.$$

(Hierin ist $n \cdot h = J$, einer der kanonischen Konstanten, gesetzt.)

Als charakteristisch für den Vergleich der klassischen mit der Quantentheorie hinsichtlich der Frequenzen kann man die Kombinationsrelationen anschreiben:

Klassisch:

$$v(n, \alpha) + v(n, \beta) = v(n, \alpha + \beta).$$

Quantentheoretisch:

$$v(n, n - \alpha) + v(n - \alpha, n - \alpha - \beta) = v(n, n - \alpha - \beta)$$

bzw. $v(n - \beta, n - \alpha - \beta) + v(n, n - \beta) = v(n, n - \alpha - \beta).$

Neben den Frequenzen sind zweitens zur Beschreibung der Strahlung notwendig die Amplituden; die Amplituden können als komplexe Vektoren (mit je sechs unabhängigen Bestimmungsstücken) aufgefaßt werden und bestimmen Polarisation und Phase. Auch sie sind Funktionen der zwei Variablen n und α , so daß der betreffende Teil der Strahlung durch den folgenden Ausdruck dargestellt wird:

Quantentheoretisch:

$$Re \{ \mathfrak{A}(n, n - \alpha) e^{i\omega(n, n - \alpha)t} \}. \quad (1)$$

Klassisch:

$$Re \{ \mathfrak{A}_\alpha(n) e^{i\omega(n) - \alpha t} \}. \quad (2)$$

Der (in \mathfrak{A} enthaltenen) Phase scheint zunächst eine physikalische Bedeutung in der Quantentheorie nicht zuzukommen, da die Frequenzen der Quantentheorie mit ihren Oberschwingungen im allgemeinen nicht kommensurabel sind. Wir werden aber sofort sehen, daß die Phase auch in der Quantentheorie eine bestimmte, der in der klassischen Theorie analoge Bedeutung hat. Betrachten wir jetzt eine bestimmte Größe $x(t)$ in der klassischen Theorie, so kann man sie repräsentiert denken durch eine Gesamtheit von Größen der Form

$$\mathfrak{A}_\alpha(n) e^{i\omega(n)\cdot\alpha t},$$

die, je nachdem die Bewegung periodisch ist oder nicht, zu einer Summe oder zu einem Integral vereinigt $x(t)$ darstellen:

$$\left. \begin{aligned} x(n, t) &= \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha \mathfrak{A}_\alpha(n) e^{i\omega(n)\cdot\alpha t} \\ \text{bzw.} \quad x(n, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{A}_\alpha(n) e^{i\omega(n)\alpha t} d\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

Eine solche Vereinigung der entsprechenden quantentheoretischen Größen scheint wegen der Gleichberechtigung der Größen $n, n - \alpha$ nicht ohne Willkür möglich und deshalb nicht sinnvoll; wohl aber kann man die Gesamtheit der Größen

$$\mathfrak{A}(n, n - \alpha) e^{i\omega(n, n - \alpha)t}$$

als Repräsentant der Größe $x(t)$ auffassen und dann die oben gestellte Frage zu beantworten suchen: Wodurch wird die Größe $x(t)^2$ repräsentiert?

Die Antwort lautet klassisch offenbar so:

$$\mathfrak{B}_\beta(n) e^{i\omega(n)\beta t} = \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha \mathfrak{A}_\alpha \mathfrak{A}_{\beta-\alpha} e^{i\omega(n)(\alpha+\beta-\alpha)t} \quad (3)$$

$$\text{bzw.} \quad = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{A}_\alpha \mathfrak{A}_{\beta-\alpha} e^{i\omega(n)(\alpha+\beta-\alpha)t} d\alpha, \quad (4)$$

wobei dann

$$x(t)^2 = \sum_{-\infty}^{+\infty} \beta \mathfrak{B}_\beta(n) e^{i\omega(n)\beta t} \quad (5)$$

$$\text{bzw.} \quad = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{B}_\beta(n) e^{i\omega(n)\beta t} d\beta. \quad (6)$$

Quantentheoretisch scheint es die einfachste und natürlichste Annahme, die Beziehungen (3, 4) durch die folgenden zu ersetzen:

$$\mathfrak{B}(n, n - \beta) e^{i\omega(n, n - \beta)t} = \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha \mathfrak{A}(n, n - \alpha) \mathfrak{A}(n - \alpha, n - \beta) e^{i\omega(n, n - \beta)t} \quad (7)$$

$$\text{bzw.} \quad = \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha \mathfrak{A}(n, n - \alpha) \mathfrak{A}(n - \alpha, n - \beta) e^{i\omega(n, n - \beta)t}; \quad (8)$$

und zwar ergibt sich diese Art der Zusammensetzung nahezu zwangsläufig aus der Kombinationsrelation der Frequenzen. Macht man diese Annahme (7) und (8), so erkennt man auch, daß die Phasen der quantentheoretischen \mathfrak{A} eine ebenso große physikalische Bedeutung haben wie die in der klassischen Theorie: nur der Anfangspunkt der Zeit und daher eine allen \mathfrak{A} gemeinsame Phasenkonstante ist willkürlich und ohne physikalische Bedeutung; doch die Phase der einzelnen \mathfrak{A} geht wesentlich in die Größe \mathfrak{B} ein¹⁾. Eine geometrische Interpretation solcher quantentheoretischer Phasenbeziehungen in Analogie zur klassischen Theorie scheint zunächst kaum möglich.

Fragen wir weiter nach dem Repräsentant der Größe $x(t)$ ²⁾, so finden wir ohne Schwierigkeit:

Klassisch:

$$\mathfrak{C}(n, \gamma) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha, \beta \mathfrak{A}_\alpha(n) \mathfrak{A}_\beta(n) \mathfrak{A}_{\gamma - \alpha - \beta}(n). \quad (9)$$

Quantentheoretisch:

$$\mathfrak{C}(n, n - \gamma) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha, \beta \mathfrak{A}(n, n - \alpha) \mathfrak{A}(n - \alpha, n - \alpha - \beta) \mathfrak{A}(n - \alpha - \beta, n - \gamma) \quad (10)$$

bzw. die entsprechenden Integrale.

In ähnlicher Weise lassen sich alle Größen der Form $x(t)^n$ quantentheoretisch darstellen, und wenn irgend eine Funktion $f[x(t)]$ gegeben ist, so kann man offenbar immer dann, wenn diese Funktion nach Potenzreihen in x entwickelbar ist, das quantentheoretische Analogon finden. Eine wesentliche Schwierigkeit entsteht jedoch, wenn wir zwei Größen $x(t)$, $y(t)$ betrachten und nach dem Produkt $x(t)y(t)$ fragen.

¹⁾ Vgl. auch H. A. Kramers und W. Heisenberg, l. c. In die dort benutzten Ausdrücke für das induzierte Streumoment gehen die Phasen wesentlich ein.

Sei $x(t)$ durch \mathfrak{A} , $y(t)$ durch \mathfrak{B} charakterisiert, so ergibt sich als Darstellung von $x(t) \cdot y(t)$:

$$\text{Klassisch:} \\ \mathfrak{C}_\beta(n) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha \mathfrak{A}_\alpha(n) \mathfrak{B}_{\beta-\alpha}(n).$$

$$\text{Quantentheoretisch:} \\ \mathfrak{C}(n, n - \beta) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha \mathfrak{A}(n, n - \alpha) \mathfrak{B}(n - \alpha, n - \beta).$$

Während klassisch $x(t) \cdot y(t)$ stets gleich $y(t) x(t)$ wird, braucht dies in der Quantentheorie im allgemeinen nicht der Fall zu sein. — In speziellen Fällen, z. B. bei der Bildung von $x(t) \cdot x(t)^2$, tritt diese Schwierigkeit nicht auf.

Wenn es sich, wie in der zu Beginn dieses Paragraphen gestellten Frage, um Bildungen der Form

$$v(t) \dot{v}(t)$$

handelt, so wird man quantentheoretisch $v \dot{v}$ ersetzen sollen durch $\frac{v \dot{v} + \dot{v} v}{2}$, um zu erreichen, daß $v \dot{v}$ als Differentialquotient von $\frac{v^2}{2}$ auftritt. In ähnlicher Weise lassen sich wohl stets naturgemäße quantentheoretische Mittelwerte angeben, die allerdings in noch höherem Grade hypothetisch sind als die Formeln (7) und (8).

Abgesehen von der eben geschilderten Schwierigkeit dürften Formeln vom Typus (7), (8) allgemein genügen, um auch die Wechselwirkung der Elektronen in einem Atom durch die charakteristischen Amplituden der Elektronen auszudrücken.

§ 2. Nach diesen Überlegungen, welche die Kinematik der Quantentheorie zum Gegenstand hatten, werden wir zum mechanischen Problem übergehen, das auf die Bestimmung der \mathfrak{A} , ν , W aus den gegebenen Kräften des Systems abzielt. In der bisherigen Theorie wird dieses Problem gelöst in zwei Schritten:

1. Integration der Bewegungsgleichung

$$\ddot{x} + f(x) = 0. \quad (11)$$

2. Bestimmung der Konstante bei periodischen Bewegungen durch

$$\oint p \, dq = \oint m \dot{x} \, dx = J (= n h). \quad (12)$$

Wenn man sich vornimmt, eine quantentheoretische Mechanik aufzubauen, welche der klassischen möglichst analog ist, so liegt es wohl sehr nahe, die Bewegungsgleichung (11) direkt in die Quantentheorie zu übernehmen, wobei es nur notwendig ist — um nicht vom sicheren Fun-

dament der prinzipiell beobachtbaren Größen abzugehen —, an Stelle der Größen $\bar{x}, f(x)$ ihre aus § 1 bekannten quantentheoretischen Repräsentanten zu setzen. In der klassischen Theorie ist es möglich, die Lösung von (11) durch Ansatz von x in Fourierreihen bzw. Fourierintegralen mit unbestimmten Koeffizienten (und Frequenzen) zu suchen; allerdings erhalten wir dann im allgemeinen unendlich viele Gleichungen mit unendlich vielen Unbekannten bzw. Integralgleichungen, die sich nur in speziellen Fällen zu einfachen Rekursionsformeln für die \mathfrak{A} umgestalten lassen. In der Quantentheorie sind wir jedoch vorläufig auf diese Art der Lösung von (11) angewiesen, da sich, wie oben besprochen, keine der Funktion $x(n, t)$ direkt analoge quantentheoretische Funktion definieren ließ.

Dies hat zur Folge, daß die quantentheoretische Lösung von (11) zunächst nur in den einfachsten Fällen durchführbar ist. Bevor wir auf solche einfache Beispiele eingehen, sei noch die quantentheoretische Bestimmung der Konstante nach (12) hergeleitet. Wir nehmen also an, daß die Bewegung (klassisch) periodisch sei:

$$x = \sum_{-\infty}^{+\infty} a_{\alpha}(n) e^{i\alpha\omega_n t}; \tag{13}$$

dann ist

$$m\dot{x} = m \sum_{-\infty}^{+\infty} a_{\alpha}(n) \cdot i\alpha\omega_n e^{i\alpha\omega_n t}$$

und

$$\oint m\dot{x} dx = \oint m\dot{x}^2 dt = 2\pi m \sum_{-\infty}^{+\infty} a_{\alpha}(n) a_{-\alpha}(n) \alpha^2 \omega_n.$$

Da ferner $a_{-\alpha}(n) = \overline{a_{\alpha}(n)}$ ist (x soll reell sein), so folgt

$$\oint m\dot{x}^2 dt = 2\pi m \sum_{-\infty}^{+\infty} |a_{\alpha}(n)|^2 \alpha^2 \omega_n. \tag{14}$$

Dieses Phasenintegral hat man bisher meist gleich einem ganzen Vielfachen von h , also gleich $n \cdot h$ gesetzt; eine solche Bedingung fügt sich aber nicht nur sehr gezwungen der mechanischen Rechnung ein, sie erscheint auch selbst vom bisherigen Standpunkt aus im Sinne des Korrespondenzprinzips willkürlich; denn korrespondenzmäßig sind die J nur bis auf eine additive Konstante als ganzzahlige Vielfache von h festgelegt, und an Stelle von (14) hätte naturgemäß zu treten:

$$\frac{d}{dn}(nh) = \frac{d}{dn} \cdot \oint m\dot{x}^2 dt,$$

das heißt

$$h = 2\pi m \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} \alpha \frac{d}{dn} (\alpha\omega_n \cdot |a_{\alpha}|^2). \tag{15}$$

Eine solche Bedingung legt allerdings die a_α dann auch nur bis auf eine Konstante fest, und diese Unbestimmtheit hat empirisch in dem Auftreten von halben Quantenzahlen zu Schwierigkeiten Anlaß gegeben.

Fragen wir nach einer (14) und (15) entsprechenden quantentheoretischen Beziehung zwischen beobachtbaren Größen, so stellt sich die vermißte Eindeutigkeit von selbst wieder her.

Zwar besitzt eben nur Gleichung (15) eine an die Kramerssche Dispersionstheorie anknüpfende einfache quantentheoretische Verwandlung¹⁾:

$$h = 4\pi m \sum_0^\infty \alpha \{ |a(n, n + \alpha)|^2 \omega(n, n + \alpha) - |a(n, n - \alpha)|^2 \omega(n, n - \alpha) \}; \quad (16)$$

doch diese Beziehung genügt hier zur eindeutigen Bestimmung der a ; denn die in den Größen a zunächst unbestimmte Konstante wird von selbst durch die Bedingung festgelegt, daß es einen Normalzustand geben solle, von dem aus keine Strahlung mehr stattfindet; sei der Normalzustand mit n_0 bezeichnet, so sollen also alle

$$a(n_0, n_0 - \alpha) = 0 \quad (\text{für } \alpha > 0)$$

sein. Die Frage nach halbzahliger oder ganzzahliger Quantelung dürfte daher in einer quantentheoretischen Mechanik, die nur Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen benutzt, nicht auftreten können.

Die Gleichungen (11) und (16) zusammen enthalten, wenn sie sich lösen lassen, eine vollständige Bestimmung nicht nur der Frequenzen und Energien, sondern auch der quantentheoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten. Die wirkliche mathematische Durchführung gelingt jedoch zunächst nur in den einfachsten Fällen; eine besondere Komplikation entsteht auch bei vielen Systemen, wie z. B. beim Wasserstoffatom, dadurch, daß die Lösungen teils periodischen, teils aperiodischen Bewegungen entsprechen, was zur Folge hat, daß die quantentheoretischen Reihen (7), (8) und die Gleichung (16) stets in eine Summe und ein Integral zerfallen. Quantenmechanisch läßt sich eine Trennung in „periodische und aperiodische Bewegungen“ im allgemeinen nicht durchführen.

Trotzdem könnte man vielleicht die Gleichungen (11) und (16) wenigstens prinzipiell als befriedigende Lösung des mechanischen Problems ansehen, wenn sich zeigen ließe, daß diese Lösung übereinstimmt bzw. nicht in Widerspruch steht mit den bisher bekannten quantenmechanischen Beziehungen; daß also eine kleine Störung eines mechanischen Problems zu Zusatzgliedern in der Energie bzw. in den Frequenzen Anlaß gibt, die

¹⁾ Diese Beziehung wurde schon auf Grund von Betrachtungen von Dispersion gegeben von W. Kuhn, ZS. f. Phys. **33**, 408, 1925, und Thomas, Naturw. **13**, 1925.

eben den von Kramers und Born gefundenen Ausdrücken entsprechen — im Gegensatz zu denen, welche die klassische Theorie liefern würde. Ferner müßte untersucht werden, ob im allgemeinen der Gleichung (11) auch in der hier vorgeschlagenen quantentheoretischen Auffassung ein Energieintegral $m \frac{\dot{x}^2}{2} + U(x) = \text{const}$ entspricht und ob die so gewonnene Energie — ähnlich, wie klassisch gilt: $\nu = \frac{\partial W}{\partial J}$ — der Bedingung genügt: $\mathcal{A} W = h \cdot \nu$. Eine allgemeine Beantwortung dieser Fragen erst könnte den inneren Zusammenhang der bisherigen quantenmechanischen Versuche dartun und zu einer konsequent nur mit beobachtbaren Größen operierenden Quantenmechanik führen. Abgesehen von einer allgemeinen Beziehung zwischen der Kramersschen Dispersionsformel und den Gleichungen (11) und (16) können wir die oben gestellten Fragen nur in den ganz speziellen, durch einfache Rekursion lösbaren Fällen beantworten.

Jene allgemeine Beziehung zwischen der Kramersschen Dispersions-
theorie und unseren Gleichungen (11), (16) besteht darin, daß aus Gleichung (11) (d. h. ihrem quantentheoretischen Analogon) ebenso wie in der klassischen Theorie folgt, daß sich das schwingende Elektron gegenüber Licht, das viel kurzwelliger ist als alle Eigenschwingungen des Systems, wie ein freies Elektron verhält. Dieses Resultat folgt auch aus der Kramersschen Theorie, wenn man noch Gleichung (16) berücksichtigt. In der Tat findet Kramers für das durch die Welle $E \cos 2 \pi \nu t$ induzierte Moment:

$$M = e^2 E \cos 2 \pi \nu t \cdot \frac{2}{h} \sum_0^\infty \alpha \left\{ \frac{|a(n, n + \alpha)|^2 \nu(n, n + \alpha)}{\nu^2(n, n + \alpha) - \nu^2} - \frac{|a(n, n - \alpha)|^2 \nu(n, n - \alpha)}{\nu^2(n, n - \alpha) - \nu^2} \right\},$$

also für $\nu \gg \nu(n, n + \alpha)$

$$M = - \frac{2 E e^2 \cos 2 \pi \nu t}{\nu^2 \cdot h} \sum_0^\infty \alpha \left\{ |a(n, n + \alpha)|^2 \nu(n, n + \alpha) - |a(n, n - \alpha)|^2 \nu(n, n - \alpha) \right\},$$

was wegen (16) übergeht in

$$M = - \frac{e^2 E \cos 2 \pi \nu t}{\nu^2 \cdot 4 \pi^2 m}.$$

§ 3. Als einfachstes Beispiel soll im folgenden der anharmonische Oszillator behandelt werden:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \lambda x^2 = 0. \tag{17}$$

Klassisch läßt sich diese Gleichung befriedigen durch einen Ansatz der Form

$$x = \lambda a_0 + a_1 \cos \omega t + \lambda a_2 \cos 2 \omega t + \lambda^2 a_3 \cos 3 \omega t + \dots \lambda^{\tau-1} a_\tau \cos \tau \omega t;$$

wobei die a Potenzreihen in λ sind, die mit einem von λ freien Gliede beginnen. Wir versuchen quantentheoretisch einen analogen Ansatz und repräsentieren x durch Glieder der Form

$$\lambda a(n, n); \quad a(n, n - 1) \cos \omega(n, n - 1)t; \quad \lambda a(n, n - 2) \cos \omega(n, n - 2)t; \\ \dots \lambda^{\tau-1} a(n, n - \tau) \cos \omega(n, n - \tau)t \dots$$

Die Rekursionsformeln zur Bestimmung der a und ω lauten (bis auf Glieder der Ordnung λ) nach Gleichung (3), (4) bzw. (7), (8):

Klassisch:

$$\left. \begin{aligned} \omega_0^2 a_0(n) + \frac{a_1^2(n)}{2} &= 0; \\ -\omega^2 + \omega_0^2 &= 0; \\ (-4\omega^2 + \omega_0^2) a_2(n) + \frac{a_1^2}{2} &= 0; \\ (-9\omega^2 + \omega_0^2) a_3(n) + a_1 a_3 &= 0; \\ \dots &\dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Quantentheoretisch:

$$\left. \begin{aligned} \omega_0^2 a_0(n) + \frac{a^2(n+1, n) + a^2(n, n-1)}{4} &= 0; \\ -\omega^2(n, n-1) + \omega_0^2 &= 0; \\ (-\omega^2(n, n-2) + \omega_0^2) a(n, n-2) + \frac{a(n, n-1)a(n-1, n-2)}{2} &= 0; \\ \frac{(-\omega^2(n, n-3) + \omega_0^2) a(n, n-3)}{2} + \frac{a(n, n-1)a(n-1, n-3)}{2} + \frac{a(n, n-2)a(n-2, n-3)}{2} &= 0; \\ \dots &\dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Hierzu kommt die Quantenbedingung:

Klassisch ($J = nh$):

$$1 = 2\pi m \frac{d}{dJ} \sum_{-\infty}^{+\infty} \tau^2 \frac{|a_\tau|^2 \omega}{4}$$

Quantentheoretisch:

$$h = \pi m \sum_0^\infty [|a(n + \tau, n)|^2 \omega(n + \tau, n) - |a(n, n - \tau)|^2 \omega(n, n - \tau)].$$

Dies ergibt in erster Näherung, sowohl klassisch wie quantentheoretisch:

$$a_1^2(n) \quad \text{bzw.} \quad a^2(n, n - 1) = \frac{(n + \text{const}) h}{\pi m \omega_0} \quad (20)$$

Quantentheoretisch läßt sich die Konstante in (20) bestimmen durch die Bedingung, daß $a(n_0, n_0 - 1)$ im Normalzustand Null sein solle. Numerieren wir die n so, daß n im Normalzustand gleich Null wird, also $n_0 = 0$, so folgt

$$a^2(n, n - 1) = \frac{n h}{\pi m \omega_0}.$$

Aus den Rekursionsgleichungen (18) folgt dann, daß in der klassischen Theorie a_τ (in erster Näherung in λ) von der Form wird $\kappa(\tau) n^{\frac{\tau}{2}}$, wo $\kappa(\tau)$ einen von n unabhängigen Faktor darstellt. In der Quantentheorie ergibt sich aus (19)

$$a(n, n - \tau) = \kappa(\tau) \sqrt{\frac{n!}{(n - \tau)!}}, \quad (21)$$

wobei $\kappa(\tau)$ denselben, von n unabhängigen Proportionalitätsfaktor darstellt. Für große Werte von n geht natürlich der quantentheoretische Wert von a_τ asymptotisch in den klassischen über.

Für die Energie liegt es nahe, den klassischen Ansatz

$$\frac{m x^2}{2} + m \omega_0^2 \frac{x^2}{2} + \frac{m \lambda}{3} x^3 = W$$

zu versuchen, der in der hier durchgerechneten Näherung auch quantentheoretisch wirklich konstant ist und nach (19), (20) und (21) den Wert hat:

Klassisch:

$$W = \frac{n h \omega_0}{2 \pi}. \quad (22)$$

Quantentheoretisch [nach (7), (8)]:

$$W = \frac{(n + \frac{1}{2}) h \omega_0}{2 \pi} \quad (23)$$

(bis auf Größen der Ordnung λ^2).

Nach dieser Auffassung ist also schon beim harmonischen Oszillator die Energie nicht durch die „klassische Mechanik“, d. h. (22) darstellbar, sondern sie hat die Form (23).

Die genauere Durchrechnung auch der höheren Näherungen in W , a , ω soll ausgeführt werden am einfacheren Beispiel des anharmonischen Oszillators vom Typus:

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \lambda x^3 = 0.$$

Klassisch kann man hier setzen:

$$x = a_1 \cos \omega t + \lambda a_3 \cos 3 \omega t + \lambda^2 a_5 \cos 5 \omega t + \dots,$$

analog versuchen wir quantentheoretisch den Ansatz

$$a(n, n - 1) \cos \omega(n, n - 1)t; \quad \lambda a(n, n - 3) \cos \omega(n, n - 3)t; \quad \dots$$

Die Größen a sind wieder Potenzreihen in λ , deren erstes Glied, wie in (21), die Form hat:

$$a(n, n - \tau) = \kappa(\tau) \sqrt{\frac{n!}{(n - \tau)!}},$$

wie man durch Ausrechnen der den Gleichungen (18), (19) entsprechenden Gleichungen erhält.

Führt man die Berechnung von ω , a nach (18), (19) bis zur Näherung λ^2 bzw. λ durch, so erhält man:

$$\omega(n, n - 1) = \omega_0 + \lambda \cdot \frac{3 n h}{8 \pi \omega_0^3 m} - \lambda^2 \cdot \frac{3 h^2}{256 \omega_0^5 m^2 \pi^2} (17 n^2 + 7) + \dots \quad (24)$$

$$a(n, n - 1) = \sqrt{\frac{n h}{\pi \omega_0 m}} \left(1 - \lambda \frac{3 n h}{16 \pi \omega_0^3 m} + \dots \right). \quad (25)$$

$$a(n, n - 3) = \frac{1}{32} \sqrt{\frac{h^3}{\pi^3 \omega_0^7 m^3}} n(n - 1)(n - 2) \left(1 - \lambda \frac{39(n - 1)h}{32 \pi \omega_0^3 m} \right). \quad (26)$$

Die Energie, die als das konstante Glied von

$$m \frac{\dot{x}^2}{2} + m \omega_0^2 \frac{x^2}{2} + \frac{m \lambda}{4} x^4$$

definiert ist (daß die periodischen Glieder wirklich alle Null sind, konnte ich nicht allgemein beweisen, in den durchgerechneten Gliedern war es der Fall), ergibt sich zu

$$W = \frac{(n + \frac{1}{2}) h \omega_0}{2 \pi} + \lambda \cdot \frac{3(n^2 + n + \frac{1}{2}) h^2}{8 \cdot 4 \pi^2 \omega_0^2 \cdot m} - \lambda^2 \cdot \frac{h^3}{512 \pi^3 \omega_0^5 m^2} \left(17 n^3 + \frac{51}{2} n^2 + \frac{59}{2} n + \frac{21}{2} \right). \quad (27)$$

Diese Energie kann man auch noch nach dem Kramers-Born-schen Verfahren berechnen, indem man das Glied $\frac{m \lambda}{4} x^4$ als Störungsglied zum harmonischen Oszillator auffaßt. Man kommt dann wirklich wieder genau zum Resultat (27), was mir eine bemerkenswerte Stütze für die zugrundegelegten quantenmechanischen Gleichungen zu sein scheint. Ferner erfüllt die nach (27) berechnete Energie die Formel [vgl. (24)]:

$$\frac{\omega(n, n - 1)}{2 \pi} = \frac{1}{h} \cdot [W(n) - W(n - 1)],$$

welche ebenfalls als notwendige Bedingung für die Möglichkeit einer den Gleichungen (11) und (16) entsprechenden Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeiten zu betrachten ist.

Zum Schluß sei der Rotator als Beispiel angeführt und auf die Beziehung der Gleichungen (7), (8) zu den Intensitätsformeln beim Zeemaneffekt¹⁾ und bei den Multipletts²⁾ hingewiesen.

Sei der Rotator repräsentiert durch ein Elektron, das im konstanten Abstand a um einen Kern kreist. Die „Bewegungsgleichungen“ besagen dann klassisch wie quantentheoretisch nur, daß das Elektron im konstanten Abstand a eine ebene, gleichförmige Rotation um den Kern beschreibt mit der Winkelgeschwindigkeit ω . Die „Quantenbedingung“ (16) ergibt nach (12):

$$h = \frac{d}{dn} (2 \pi m a^2 \omega),$$

nach (16):

$$h = 2 \pi m \{ a^2 \omega (n + 1, n) - a^2 \omega (n, n - 1) \},$$

woraus in beiden Fällen folgt:

$$\omega (n, n - 1) = \frac{h \cdot (n + \text{const})}{2 \pi m a^2}.$$

Die Bedingung, daß im Normalzustand ($n_0 = 0$) die Strahlung verschwinden solle, führt zu der Formel:

$$\omega (n, n - 1) = \frac{h \cdot n}{2 \pi m a^2}. \quad (28)$$

Die Energie wird

$$W = \frac{m}{2} v^2$$

oder nach (7), (8)

$$W = \frac{m}{2} a^2 \cdot \frac{\omega^2 (n, n - 1) + \omega^2 (n + 1, n)}{2} = \frac{h^2}{8 \pi^2 m a^2} (n^2 + n + \frac{1}{2}), \quad (29)$$

was wieder der Beziehung $\omega (n, n - 1) = \frac{2 \pi}{h} [W(n) - W(n - 1)]$ genügt. Als Stütze für die von der bisher üblichen Theorie abweichenden Formeln (28) und (29) kann es angesehen werden, daß viele Bandenspektren (auch solche, bei denen die Existenz eines Elektronenimpulses unwahrscheinlich ist) nach Kratzer³⁾ Formeln vom Typus (28), (29) (die man bisher der klassisch-mechanischen Theorie zuliebe durch halbzahlige Quantelung zu erklären suchte) zu fordern scheinen.

¹⁾ Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturw. **13**, 90, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

²⁾ R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **31**, 885, 1925; A. Sommerfeld und H. Hönl, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 141; H. N. Russell, Nature **115**, 835, 1925.

³⁾ Vgl. z. B. A. Kratzer, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. 1922, S. 107.

Um beim Rotator zu den Goudsmit-Kronig-Hönlischen Formeln zu gelangen, müssen wir das Gebiet der Probleme mit einem Freiheitsgrad verlassen und annehmen, daß der Rotator, in irgendwelcher Richtung im Raume, um die Achse z eines äußeren Feldes eine sehr langsame Präzession ν ausführe. Die dieser Präzession entsprechende Quantenzahl heiße m . Dann wird die Bewegung repräsentiert durch die Größen

$$\begin{aligned} z: & a(n, n-1; m, m) \cos \omega(n, n-1)t; \\ x + iy: & b(n, n-1; m, m-1) e^{i[\omega(n, n-1) + \nu]t}; \\ & b(n, n-1; m-1, m) e^{i[-\omega(n, n-1) + \nu]t}. \end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichungen lauten einfach:

$$x^2 + y^2 + z^2 = a^2,$$

was nach (7) zu den Gleichungen¹⁾ Anlaß gibt:

$$\frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{2} a^2(n, n-1; m, m) + b^2(n, n-1; m, m-1) + b^2(n, n-1; m, m+1) + \frac{1}{2} a^2(n+1, n; m, m) + b^2(n+1, n; m-1, m) + b^2(n+1, n; m+1, m) \right\} = a^2. \quad (30)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} a(n, n-1; m, m) a(n-1, n-2; m, m) \\ & = b(n, n-1; m, m+1) b(n-1, n-2; m+1, m) \\ & + b(n, n-1; m, m-1) b(n-1, n-2; m-1, m). \end{aligned} \quad (31)$$

Hierzu kommt nach (16) die Quantenbedingung:

$$2\pi m \{ b^2(n, n-1; m, m-1) \omega(n, n-1) - b^2(n, n-1; m-1, m) \omega(n, n-1) \} = (m + \text{const}) h. \quad (32)$$

Die diesen Gleichungen entsprechenden klassischen Beziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} a_0^2 + b_1^2 + b_{-1}^2 &= a^2; \\ \frac{1}{4} a_0^2 &= b_1 b_{-1}; \\ 2\pi m (b_{+1}^2 - b_{-1}^2) \omega &= (m + \text{const}) h \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

genügen (bis auf die unbestimmte Konstante bei m) zur eindeutigen Festlegung der a_0 , b_1 , b_{-1} .

Die am einfachsten sich darbietende Lösung der quantentheoretischen Gleichungen (30), (31), (32) lautet:

$$\begin{aligned} b(n, n-1; m, m-1) &= a \sqrt{\frac{(n+m+1)(n+m)}{4(n+\frac{1}{2})n}}; \\ b(n, n-1; m-1, m) &= a \sqrt{\frac{(n-m)(n-m+1)}{4(n+\frac{1}{2})n}}; \\ a(n, n-1; m, m) &= a \sqrt{\frac{(n+m+1)(n-m)}{(n+\frac{1}{2})n}}. \end{aligned}$$

¹⁾ Die Gleichung (30) ist im wesentlichen identisch mit den Ornstein-Burgerschen Summenregeln.

Diese Ausdrücke stimmen mit den Formeln von Goudsmit, Kronig und Hönl überein; man kann jedoch nicht einfach einsehen, daß diese Ausdrücke die einzige Lösung von (30), (31), (32) darstellen — was mir jedoch bei Beachtung der Randbedingungen (Verschwinden der a, b am „Rande“, vgl. die oben zitierten Arbeiten von Kronig, Sommerfeld und Hönl, Russell) wahrscheinlich scheint.

Eine der hier angestellten ähnliche Überlegung führt auch bei den Intensitätsformeln der Multipletts zu dem Ergebnis, daß die genannten Intensitätsregeln mit Gleichung (7) und (16) im Einklang stehen. Dieses Resultat dürfte wiederum als Stütze insbesondere für die Richtigkeit der kinematischen Gleichung (7) anzusprechen sein.

Ob eine Methode zur Bestimmung quantentheoretischer Daten durch Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen, wie die hier vorgeschlagene, schon in prinzipieller Hinsicht als befriedigend angesehen werden könnte, oder ob diese Methode doch noch einen viel zu groben Angriff auf das physikalische, zunächst offenbar sehr verwickelte Problem einer quantentheoretischen Mechanik darstellt, wird sich erst durch eine tiefergehende mathematische Untersuchung der hier sehr oberflächlich benutzten Methode erkennen lassen.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.
