

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. Quantisierung als Eigenwertproblem; von E. Schrödinger.

(Zweite Mitteilung.)¹⁾

§ 1. Die Hamiltonsche Analogie zwischen Mechanik und Optik.

Bevor wir daran gehen, das Eigenwertproblem der Quantentheorie für weitere spezielle Systeme zu behandeln, wollen wir den *allgemeinen* Zusammenhang näher beleuchten, welcher zwischen der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung (H. P.) eines mechanischen Problems und der „zugehörigen“ *Wellengleichung*, d. i. im Falle des Keplerproblems der Gleichung (5) der ersten Mitteilung, besteht. Wir hatten diesen Zusammenhang vorläufig nur kurz seiner äußeren analytischen Struktur nach beschrieben durch die an sich unverständliche Transformation (2) und den ebenso unverständlichen Übergang von der *Nullsetzung* eines Ausdrucks zu der Forderung, daß das *Raumintegral* des nämlichen Ausdruckes *stationär* sein soll.²⁾

Der *innere* Zusammenhang der Hamiltonschen Theorie mit dem Vorgang der Wellenausbreitung ist nichts weniger als neu. Er war Hamilton selbst nicht nur wohlbekannt, sondern bildete für ihn den Ausgangspunkt seiner Theorie der Mechanik, die aus seiner *Optik inhomogener Medien* hervorgewachsen ist.³⁾ Das Hamiltonsche Variationsprinzip kann

1) Siehe diese Annalen 79. S. 361. 1926. Es ist zum Verständnis *nicht* unbedingt nötig, die erste Mitteilung *vor* der zweiten zu lesen.

2) Dieser Rechengang wird in der vorliegenden Mitteilung *nicht weiter verfolgt*. Er sollte nur zur vorläufigen raschen Orientierung über den äußerlichen Zusammenhang zwischen der Wellengleichung und der H. P. dienen. ψ steht nicht wirklich zur Wirkungsfunktion einer bestimmten Bewegung in der von der Gleichung (2) der ersten Mitteilung behaupteten Beziehung. — Hingegen ist der Zusammenhang der Wellengleichung und der Variationsaufgabe selbstverständlich höchst real: der Integrand des stationären Integrals ist die Lagrange-Funktion für den Wellenvorgang.

3) Vgl. z. B. E. T. Whittaker, *Analytische Dynamik* (Deutsche Ausgabe bei Springer 1924). Kap. 11. S. 306 ff.

als Fermatsches Prinzip für eine Wellenausbreitung im Konfigurationsraum (q -Raum) aufgefaßt werden, die H. P. spricht das Huygenssche Prinzip für diese Wellenausbreitung aus. Leider ist dieser kraftvolle und folgenschwere Ideenkreis Hamiltons in den meisten modernen Wiedergaben seines schönen anschaulichen Gewandes als eines überflüssigen Beiwerks beraubt worden zugunsten einer mehr farblosen Darstellung der analytischen Zusammenhänge.¹⁾

Betrachten wir das allgemeine Problem der klassischen Mechanik konservativer Systeme. Die H. P. lautet vollständig

$$(1) \quad \frac{\partial W}{\partial t} + T\left(q_k, \frac{\partial W}{\partial q_k}\right) + V(q_k) = 0.$$

W ist die Wirkungskfunktion, d. h. das Zeitintegral der Lagrangefunktion $T - V$ entlang einer Systembahn als Funktion der Endlage und der Zeit. q_k steht als Repräsentant der Lagekoordinaten, T ist die kinetische Energie als Funktion der Lage- und Impulskoordinaten, eine quadratische Form der letzteren, für welche nach Vorschrift die partiellen Differentialquotienten von W nach den q_k eingetragen sind. V ist die potentielle Energie. Zur Lösung der Gleichung macht man den Ansatz

$$(2) \quad W = -Et + S(q_k),$$

wodurch dieselbe übergeht in

$$(1') \quad 2T\left(q_k, \frac{\partial W}{\partial q_k}\right) = 2(E - V).$$

E ist eine erste willkürliche Integrationskonstante und bedeutet bekanntlich die Systemenergie. Entgegen der üblichen

1) Felix Klein hat seit dem Sommer 1891 in seinen Vorlesungen über Mechanik wiederholt die Jacobische Theorie aus quasi-optischen Betrachtungen in nichteuklidischen höheren Räumen entwickelt. Vgl. F. Klein, Jahresber. d. Deutsch. Math. Ver. 1. 1891 und Ztschr. f. Math. u. Phys. 46. 1901. (Ges.-Abh. II. S. 601 u. 603). In der zweiten Note stellt Klein mit leichtem Vorwurf fest, daß sein Vortrag vor der Naturforscherversammlung in Halle, worin er zehn Jahre vorher diese Zusammenhänge dargelegt und die große Bedeutung der Hamiltonschen optischen Abhandlungen betont hatte, „nicht die allgemeine Beachtung gefunden hat, die ich für ihn in Aussicht nahm“. — Ich verdanke den Hinweis auf F. Klein einer freundlichen brieflichen Mitteilung Hrn. Prof. Sommerfelds. S. a. „Atombau“ 4. Aufl. S. 803.

Gepflogenheit haben wir in (1') die Funktion W selbst stehen lassen, anstatt wie üblich, die zeitfreie Koordinatenfunktion S hineinzuschreiben. Das ist eine reine Äußerlichkeit.

Die Aussage der Gleichung (1') läßt sich nun höchst einfach aussprechen, wenn man sich der Ausdrucksweise von Heinrich Hertz bedient. Sie wird, wie alle geometrischen Aussagen im Konfigurationsraum (Raum der Variablen q_k) besonders einfach und anschaulich, wenn man in diesem Raum mittels der kinetischen Energie des Systems eine nichteuklidische Maßbestimmung einführt. Sei $\bar{T}$ die kinetische Energie als Funktion der Geschwindigkeiten $\dot{q}_k$, nicht wie oben der Impulse, so setze man für das Linienelement

$$(3) \quad ds^2 = 2\bar{T}(q_k, \dot{q}_k) dt^2.$$

Die rechte Seite enthält dt nur äußerlich, sie meint (mittels $\dot{q}_k dt = dq_k$) eine quadratische Form der dq_k .

Nach dieser Festsetzung darf man bekanntlich von Begriffen wie: Winkel zweier Linienelemente, Senkrechtstehen, Divergenz und Rotation eines Vektors, Gradient eines Skalars, Laplacesche Operation (= div grad) eines Skalars u. ä. ganz denselben einfachen Gebrauch machen, wie im dreidimensionalen euklidischen Raum, man darf sich zum Denken ungestraft der euklidischen dreidimensionalen Vorstellung bedienen, nur die analytischen Ausdrücke für diese Begriffe werden ein ganz klein wenig komplizierter, indem durchwegs an Stelle des euklidischen Linienelements das Linienelement (3) zu treten hat. Wir setzen fest, daß im folgenden alle geometrischen Aussagen im q -Raum in diesem nichteuklidischen Sinn zu verstehen sind.

Für die Rechnung ist eine der wichtigsten Abänderungen, daß man sorgfältig zwischen kovarianten und kontravarianten Komponenten eines Vektors oder Tensors zu unterscheiden hat. Aber diese Komplikation ist nicht größer als schon im Falle eines schiefwinkligen Kartesischen Axenkreuzes.

Die dq_k sind das Prototyp eines kontravarianten Vektors. Die von den q_k abhängigen Koeffizienten der Form $2\bar{T}$ haben daher kovarianten Charakter, sie bilden den kovarianten Fundamentaltensor. $2T$ ist die zu $2\bar{T}$ gehörige kontravariante Form, denn die Impulskoordinaten bilden bekanntlich den zum

Geschwindigkeitsvektor $\dot{q}_k$ gehörigen kovarianten Vektor, der Impuls ist der Geschwindigkeitsvektor in kovarianter Gestalt. Die linke Seite von (1') ist nun nichts weiter als die kontravariante Fundamentalf orm, in welche als Variable die $\partial W / \partial q_k$ eingetragen sind. Letztere bilden die Komponenten des seiner Natur nach kovarianten Vektors

grad W .

(Diesen Sinn also hat die Umrechnung der kinetischen Energie von den Geschwindigkeiten auf die Impulse, daß man kovariante Vektorkomponenten nur in eine kontravariante Form eintragen darf, wenn etwas Sinnvolles, d. h. Invariantes resultieren soll.)

Gleichung (1') deckt sich daher mit der einfachen Aussage

$$(1'') \quad (\text{grad } W)^2 = 2(E - V)$$

oder

$$(1''') \quad |\text{grad } W| = \sqrt{2(E - V)}.$$

Diese Forderung ist leicht zu analysieren. Gesetzt, es sei eine Funktion W [von der Gestalt (2)] gefunden, die dieser Forderung genügt. Dann kann man diese Funktion für ein bestimmtes t jedenfalls anschaulich darstellen, indem man im q -Raum die Flächenschar $W = \text{const.}$ einzeichnet und zu einer jeden ihren W -Wert hinzuschreibt.

Nun gibt einerseits, wie wir sogleich zeigen werden, die Gleichung (1''') eine genaue Konstruktionsvorschrift, um aus irgendeiner Fläche dieser Schar, wenn sie und ihr W -Wert bekannt ist, sukzessive alle übrigen und ihre W -Werte zu konstruieren. Andererseits läßt sich das einzige zu dieser Konstruktion benötigte Datum, nämlich die eine Fläche und ihr W -Wert, völlig willkürlich vorgeben und alsdann nach der Konstruktionsvorschrift genau zweideutig zu einer der Forderung genügenden Funktion W ergänzen. Bei alledem denken wir vorläufig die Zeit konstant. — Die Konstruktionsvorschrift erschöpft also den Inhalt der Differentialgleichung, man kann jede ihrer Lösungen aus einer passend angenommenen Fläche plus W -Wert erhalten.

Nun zur Konstruktionsvorschrift. Sei also, Fig. 1, auf einer willkürlichen Fläche der Wert W_0 vorgeschrieben. Um die Fläche zu finden, welcher der Wert $W_0 + dW_0$ zugehört,

bezeichne man ein Ufer der vorgegebenen Fläche willkürlich als das positive, errichte in jedem Flächenpunkt das Lot und trage auf ihm (unter Rücksicht auf das Vorzeichen von dW_0) die Strecke

$$(4) \quad ds = \frac{dW_0}{\sqrt{2(E - V)}}$$

ab. Die Endpunkte der Lote erfüllen die Fläche $W_0 + dW_0$. So fortfahrend kann man sukzessive die Flächenschar nach beiden Ufern hin konstruieren.

Die Konstruktion ist zweideutig, denn man hätte vor dem ersten Schritt auch das andere Ufer als das positive bezeichnen

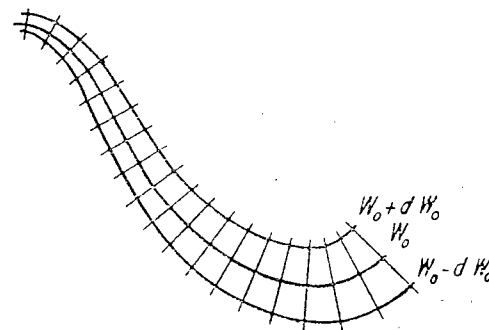


Fig. 1.

können. Für die späteren Schritte besteht diese Zweideutigkeit aber nicht mehr, d. h. man kann nicht in irgendeinem späteren Stadium des Prozesses die Uferbezeichnung der Fläche, zu der man just gelangt ist, willkürlich wechseln, denn das würde im allgemeinen eine Unstetigkeit der ersten Differentialquotienten von W involvieren. Übrigens sind die zwei Flächenscharen, zu denen man in den beiden Fällen gelangt, offenbar identisch, nur die hinzugeschriebenen W -Werte laufen in umgekehrter Richtung.

Betrachten wir nun die höchst einfache Abhängigkeit von der Zeit, so zeigt Gleichung (2), daß auch zu irgendeinem späteren (oder früheren) Zeitpunkt $t + t'$ die nämliche Flächenschar die W -Verteilung veranschaulicht, nur sind zu den einzelnen Flächen andere W -Werte hinzuzuschreiben, u. zwar ist von jedem der zur Zeit t angeschriebenen W -Werte $E t'$ zu subtrahieren. Die W -Werte wandern sozusagen nach einem

bestimmten einfachen Gesetz von Fläche zu Fläche, und zwar bei positivem E in Richtung der wachsenden W -Werte. Statt dessen kann man sich vorstellen, daß die *Flächen* fortwandern, indem jede die Gestalt und Lage der nächstfolgenden annimmt, und dabei ihren W -Wert mit sich führt. Das Wanderungsgesetz der Flächen ist dadurch gegeben, daß z. B. die Fläche W_0 zur Zeit $t + dt$ die Lage erreicht haben muß, welche zur Zeit t die Fläche $W_0 + E dt$ innehatte. Das wird nach (4) erzielt, indem man jeden Punkt der Fläche W_0 in der Richtung des positiven Lotes um

$$(5) \quad ds = \frac{E dt}{\sqrt{2(E - V)}}$$

fortwandern läßt. D. h. die Flächen verschieben sich mit einer *Normalengeschwindigkeit*

$$(6) \quad u = \frac{ds}{dt} = \frac{E}{\sqrt{2(E - V)}},$$

die nach Vorgabe der Konstante E eine reine Ortsfunktion ist.

Jetzt erkennt man, daß unser Flächensystem $W = \text{const.}$ aufgefaßt werden kann als das System der Wellenflächen einer fortschreitenden, aber stationären Wellenbewegung im q -Raum, für welche der Betrag der Phasengeschwindigkeit in jedem Punkt des Raumes durch (6) gegeben ist. Denn die Lotkonstruktion läßt sich offenbar ersetzen durch die Konstruktion der Huygensschen Elementarwellen [mit dem Radius (5)] und ihrer Enveloppe. Der „Brechungsindex“ ist dem Reziprokwert von (6) proportional, er ist abhängig vom Ort, aber nicht von der Richtung. Der q -Raum ist also optisch inhomogen aber isotrop. Die Elementarwellen sind Kugeln, allerdings — wie hier wieder einmal ausdrücklich gesagt sei — Kugeln im Sinne des Linienelements (3).

Die Wirkungsfunktion W spielt für unser Wellensystem die Rolle der *Phase*. Die H.P. ist der Ausdruck des Huygensschen Prinzips. Formuliert man das Fermatsche Prinzip

$$(7) \quad 0 = \delta \int_{P_1}^{P_2} \frac{ds}{u} = \delta \int_{P_1}^{P_2} \frac{ds \sqrt{2(E - V)}}{E} = \delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{2T}{E} dt = \frac{1}{E} \delta \int_{t_1}^{t_2} 2T dt,$$

so wird man direkt auf das Hamiltonsche Prinzip in der Maupertuisschen Form geführt (wo die Zeitintegrale mit dem

üblichen *grano salis* zu verstehen sind, d. h. $T + V = E = \text{const.}$, auch bei der Variation.) Die „Strahlen“, d. h. die Orthogonaltrajektorien der Wellenflächen sind also *Bahnen* des Systems für den Energiewert E , in Übereinstimmung mit dem wohlbekannten Gleichungssystem

$$(8) \quad p_k = \frac{\partial W}{\partial q_k},$$

welches aussagt, daß aus jeder speziellen Wirkungsfunktion eine Schar von Systembahnen abgeleitet werden kann wie eine Strömung aus ihrem Geschwindigkeitspotential.¹⁾ (Die Impulse p_k bilden ja einfach den kovarianten Geschwindigkeitsvektor, die Gleichungen (8) sagen aus, daß er dem Gradienten der Wirkungsfunktion gleich ist.)

Trotzdem in den vorstehenden Überlegungen von Wellenflächen, Fortpflanzungsgeschwindigkeit, Huygensschem Prinzip die Rede ist, hat man dieselben doch eigentlich nicht als eine Analogie der Mechanik mit der *Wellenoptik*, sondern mit der *geometrischen* Optik anzusehen. Denn der Begriff der *Strahlen*, auf den es für die Mechanik dann hauptsächlich ankommt, gehört der *geometrischen* Optik an, er ist nur *ihr* ein scharfer Begriff. Auch das Fermatsche Prinzip läßt sich rein geometrisch-optisch fassen mit alleiniger Benützung des Begriffes Brechungsindex. Und das System der W -Flächen, als Wellenflächen aufgefaßt, steht zur mechanischen Bewegung vorerst in einer etwas loseren Beziehung insofern, als der Bildpunkt des mechanischen Systems auf dem Strahl keineswegs etwa mit der Wellengeschwindigkeit u fortrückt, sondern im Gegenteil, seine Geschwindigkeit ist (bei konstantem E) proportional $1/u$. Sie ergibt sich ja direkt aus (3) als

$$(9) \quad v = \frac{ds}{dt} = \sqrt{2T} = \sqrt{2(E - V)}.$$

Diese Nichtübereinstimmung ist einleuchtend. Erstens nach (8): die Systempunktgeschwindigkeit ist *groß*, wo grad W groß ist, d. h. wo die W -Flächen sich dicht zusammendrängen, d. h. wo

1) Vgl. besonders A. Einstein, Verh. d. D. Physik. Ges. 19. S. 77, 82. 1917. Die an dieser Stelle gegebene Fassung der Quantenbedingungen steht unter allen älteren Fassungen der vorliegenden am nächsten. Auch de Broglie hat auf sie zurückgegriffen.

„klein ist. Zweitens aus der Bedeutung von W als Zeitintegral der Lagrangefunktion: dieses *verändert* natürlich während der Bewegung [während dt um $(T - V)dt$], daher *kannte* der Bildpunkt nicht beständig mit derselben W -Fläche in Kontakt bleiben.

Und so treten denn auch wichtige Begriffe der Wellenlehre, wie Amplitude, Wellenlänge, Frequenz — oder allgemeiner gesprochen die *Wellenform* — in der Analogie gar nicht auf, es fehlt zu ihnen eine mechanische Parallele; von der Wellenfunktion selbst wird gar nicht gesprochen, W hat für die Wellen nur die — bei der Unbestimmtheit der Wellenform eigentlich etwas verschwommene — Bedeutung der *Phase*.

Erblickt man in der ganzen Parallele nicht mehr als ein erfreuliches Anschauungsmittel, dann ist dieser Mangel in keiner Weise störend und man wird den Versuch, ihn zu beheben, als müßige Spielerei empfinden: die Analogie *besteht eben* mit der geometrischen, oder, wenn man durchaus will, mit einer sehr primitiven Wellenoptik, und nicht mit der vollausgebauten Wellenoptik. Daß die geometrische Optik für das *Licht* nur eine grobe Näherung ist, ändert daran nichts. Beim weiteren Ausbau der q -Raumoptik in wellentheoretischem Sinn müßte man, um die Analogie zu *erhalten*, geradezu dafür sorgen, daß man sich nicht merklich vom geometrisch-optischen Grenzfall entfernt; etwa indem man die *Wellenlänge* hinreichend klein wählt¹⁾, klein gegen alle Bahndimensionen. Dann lehrt aber die Zutat nichts neues, sie behängt das Bild nur mit Überflüssigem.

So könnte man zunächst meinen. Aber schon der erste Versuch einer wellentheoretischen Ausgestaltung führt auf so frappante Dinge, daß ein ganz anderer Verdacht aufsteigt: *wir wissen doch heute, daß unsere klassische Mechanik bei sehr kleinen Bahndimensionen und sehr starken Bahnkrümmungen ver-*

1) Vgl. für den optischen Fall A. Sommerfeld und Iris Runge, Ann. d. Phys. 35. S. 290. 1911. Dort wird (in Ausführung einer mündlichen Bemerkung P. Debyes) gezeigt, wie sich die Gleichung erster Ordnung und zweiten Grades für die Phase („Hamiltonsche Gleichung“) aus der Gleichung zweiten Ordnung und ersten Grades für die Wellenfunktion („Wellengleichung“) im Grenzfall verschwindender Wellenlänge exakt ableiten läßt.

sagt. Vielleicht ist dieses Versagen eine volle Analogie zum Versagen der geometrischen Optik, d. h. der „Optik mit unendlich kleiner Wellenlänge“, das bekanntlich eintritt, sobald die „Hindernisse“ oder „Öffnungen“ nicht mehr groß sind gegen die wirkliche, endliche Wellenlänge. Vielleicht ist unsere klassische Mechanik das *volle* Analogon der geometrischen Optik und als solches falsch, nicht in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit, sie versagt, sobald die Krümmungsradien und Dimensionen der Bahn nicht mehr groß sind gegen eine gewisse Wellenlänge, der im q -Raum reale Bedeutung zukommt. Dann gilt es, eine „undulatorische Mechanik“ zu suchen¹⁾ — und der nächstliegende Weg dazu ist wohl die wellentheoretische Ausgestaltung des Hamiltonschen Bildes.

§ 2. „Geometrische“ und „undulatorische“ Mechanik.

Wir machen zunächst die Annahme, daß es ein zutreffender Ausbau der Analogie ist, die oben betrachteten Wellensysteme als *Sinuswellen* aufzufassen. Das ist das einfachste und naheliegendste, doch muß die *Willkür*, die darin liegt, wegen der *grundlegenden Bedeutung* dieser Annahme unterstrichen werden. Es soll also die Wellenfunktion die Zeit nur in Form eines Faktors $\sin(\dots)$ enthalten, dessen Argument eine lineare Funktion von W ist. Der Koeffizient von W muß, da W eine Wirkung, die Phase eines Sinus aber eine unbenannte Zahl ist, die Dimension einer reziproken Wirkung haben. Wir nehmen an, daß er universell sei, d. h. nicht bloß von E , sondern auch von der Natur des mechanischen Systems unabhängig. Wir dürfen ihn wohl sogleich mit $2\pi/h$ bezeichnen. Der Zeitfaktor lautet also

$$(10) \quad \sin\left(\frac{2\pi W}{h} + \text{const}\right) = \sin\left(-\frac{2\pi Et}{h} + \frac{2\pi S(q_k)}{h} + \text{const}\right).$$

Damit ergibt sich die Frequenz ν der Wellen zu

$$(11) \quad \nu = \frac{E}{h}.$$

Es ergibt sich also die Frequenz der q -Raumwellen ohne merkliche Künstelei der Systemenergie proportional.²⁾ Das hat

1) Vgl. a. A. Einstein, Berl. Ber. S. 9ff. 1925.

2) In der ersten Mitteilung war diese Beziehung im Rahmen einer bloßen Spekulation lediglich als Näherungsgleichung aufgetreten.

freilich erst Sinn, wenn E absolut, nicht, wie in der klassischen Mechanik, nur bis auf eine additive Konstante festgelegt ist. Von dieser additiven Konstante *unabhängig* ist die *Wellenlänge* nach (6) und (11)

$$(12) \quad \lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2(E - V)}},$$

denn der Radikand ist die doppelte kinetische Energie. Machen wir einen ganz vorläufigen rohen Vergleich dieser Wellenlänge mit den Bahndimensionen eines Wasserstoffelektrons, wie die klassische Mechanik sie ergibt, so ist zu beachten, daß zufolge (3) eine „Strecke“ in unserem q -Raum nicht die Dimension einer Länge, sondern Länge mal $\sqrt{\text{Masse}}$ hat. Dieselbe Dimension hat λ . Wir haben also (wie man leicht überlegt) λ zu dividieren durch die Bahndimension, sagen wir a (cm), mal Quadratwurzel aus der Elektronenmasse m . Der Quotient ist

$$\frac{h}{mva},$$

wo v für den Augenblick die Elektronengeschwindigkeit (cm/sec⁻¹). Der Nenner mva hat die Größenordnung des mechanischen Impulsmomentes. Daß dieses für Keplerbahnen von atomaren Dimensionen mindestens die Größenordnung 10^{-27} erreicht, folgt vor aller Quantentheorie aus den bekannten Werten der Elektronenladung und -masse. Wir erhalten also für die *Grenze des angenäherten Geltungsbereiches der klassischen Mechanik* tatsächlich die richtige Größenordnung, wenn wir unsere Konstante h mit dem Planckschen Wirkungsquantum identifizieren. — Dies nur zur vorläufigen Orientierung.

Drückt man in (6) E nach (11) durch ν aus, so erhält man

$$(6) \quad u = \frac{h\nu}{\sqrt{2(h\nu - V)}}.$$

Die Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der Systemenergie wird also zu einer eigenartigen Abhängigkeit von der *Frequenz*, d. h. zu einem *Dispersionsgesetz* für die Wellen. Dieses Dispersionsgesetz bietet großes Interesse. Wir haben im § 1 darauf hingewiesen, daß die wandernden Wellenflächen mit der Bewegung des Systempunktes insofern nur in einem loseren Zusammenhang stehen, als ihre Geschwindigkeiten nicht

gleich sind und nicht gleich sein können. Nach (9), (11) und (6') hat nun die Systemgeschwindigkeit v doch auch für die Wellen eine sehr konkrete Bedeutung. Man bestätigt sofort, daß

$$(13) \quad v = \frac{d\nu}{d\left(\frac{r}{u}\right)},$$

d. h. die Geschwindigkeit des Systempunktes ist die einer *Wellengruppe*, die einen kleinen Frequenzbereich erfüllt (Signalgeschwindigkeit). Man findet hier einen Satz wieder, den Hr. de Broglie in den schönen Untersuchungen¹⁾, welchen ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, abgeleitet hatte für die „Phasenwellen“ des Elektrons, und zwar unter wesentlicher Bezugnahme auf die Relativitätstheorie. Man sieht, daß es sich um ein Theorem von großer Allgemeinheit handelt, das nicht aus der Relativitätstheorie entspringt, sondern auch für jedes konservative System der gewöhnlichen Mechanik Geltung hat.

Diese Tatsache läßt sich nun dazu benützen, um eine viel innigere Verbindung zwischen Wellenausbreitung und Bildpunktbewegung herzustellen als bisher geschehen. Man kann versuchen, eine Wellengruppe aufzubauen, welche in allen Richtungen relativ kleine Abmessungen hat. Eine solche Wellengruppe wird dann voraussichtlich dieselben Bewegungsgesetze befolgen wie ein einzelner Bildpunkt des mechanischen Systems. Sie wird sozusagen einen *Ersatz* des Bildpunktes abgeben können, solange man sie als angenähert punktförmig ansehen kann, d. h. solange man ihre Ausdehnung vernachlässigen darf gegenüber den Dimensionen der Systembahn. Das wird allerdings nur dann der Fall sein, wenn die Bahndimensionen, insbesondere die Krümmungsradien der Bahn, sehr groß sind gegen die Wellenlänge. Denn nach Analogie mit der gewöhnlichen Optik leuchtet es von vornherein ein, daß sich die Dimensionen der Wellengruppe nicht nur nicht unter die Größenordnung der Wellenlänge herabdrücken lassen, sondern daß im Gegenteil die Gruppe sich nach allen Richtungen über eine große Anzahl von Wellenlängen erstrecken

¹⁾ L. de Broglie, Annales de Physique (10) 3. S. 22. 1925. (Thèses, Paris 1924.)

muß, wenn sie *annähernd monochromatisch* sein soll. Das aber müssen wir fordern, da die Wellengruppe ja als Ganzes mit einer bestimmten Gruppengeschwindigkeit fortwandern und einem mechanischen System *von bestimmter Energie* entsprechen soll (siehe Gleichung 11).

Soweit ich sehe, lassen sich solche Wellengruppen aufbauen und zwar ganz nach demselben Konstruktionsprinzip, nach welchem Debye¹⁾ und von Laue²⁾ in der gewöhnlichen Optik die Aufgabe gelöst haben, die exakte analytische Darstellung eines Strahlenkegels oder eines Strahlenbündels anzugeben. Dabei ergibt sich eine sehr interessante Beziehung zu dem in § 1 noch nicht besprochenen Teil der Jacobi-Hamiltonschen Theorie, nämlich der wohlbekannten Herleitung der Bewegungsgleichungen in integrierter Form durch Differentiation eines vollständigen Integrals der H.P. nach den Integrationskonstanten. Wie wir sogleich sehen werden, deckt sich das eben genannte Jacobische Gleichungssystem mit der Aussage: der Bildpunkt des mechanischen Systems fällt dauernd zusammen mit *demjenigen* Punkt, wo ein gewisses Kontinuum von Wellenzügen *in gleicher Phase* zusammentrifft.

In der Optik erhält man die strenge wellentheoretische Darstellung eines „Strahlenbündels“ von „scharf“ begrenztem endlichem Querschnitt, das gegen einen Brennpunkt und dann wieder auseinander läuft, nach Debye auf folgendem Wege: man superponiert *ebene* Wellen, deren jede einzelne für sich den *ganzen* Raum erfüllen würde, und zwar superponiert man ein *Kontinuum* solcher Wellenzüge, indem die Wellennormale innerhalb des vorgegebenen Raumwinkels variiert wird. Die Wellen zerstören sich dann außerhalb eines gewissen Doppelkegels fast vollständig durch Interferenz, sie stellen wellentheoretisch exakt das gewünschte begrenzte Strahlenbündel dar mit allen durch die Begrenzung notwendig bedingten Beugungserscheinungen. — Ebensogut wie einen *endlichen* kann man auf diese Weise auch einen infinitesimalen Strahlenkegel darstellen, indem man die Wellennormale der Schar nur innerhalb eines infinitesimalen Raumwinkels variieren läßt. Dies hat v. Laue in seiner berühmten Abhandlung über die Frei-

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 30. S. 755. 1909.

2) M. v. Laue, ebendort 44. S. 1197 (§ 2). 1914.

heitsgrade von Strahlenbündeln¹⁾ benützt. Endlich kann man anstatt, wie bisher stillschweigend angenommen, mit rein monochromatischen Wellen zu arbeiten, auch die *Frequenz* innerhalb eines infinitesimalen Bereiches variieren lassen und durch passende Verteilung der Amplituden und Phasen die Erregung auf einen Bereich beschränken, der auch in longitudinaler Richtung verhältnismäßig klein ist. So gewinnt man die analytische Darstellung eines „Energiepakets“ von verhältnismäßig kleinen Abmessungen, das mit Lichtgeschwindigkeit oder, wenn Dispersion vorhanden ist, mit der Gruppengeschwindigkeit fortwandert. Dabei ist der jeweilige *Ort* des Energiepakets — wenn es einem auf dessen Detailstruktur nicht ankommt — in sehr plausibler Weise gegeben als derjenige Raumpunkt, wo *alle* die superponierten ebenen Wellen in *genau* übereinstimmender Phase zusammentreffen.

Wir wollen diese Überlegung nun auf die *q*-Raumwellen übertragen. Wir wählen zu einer bestimmten Zeit *t* einen bestimmten Punkt *P* des *q*-Raums aus, den das Wellenpaket zur Zeit *t* in vorgegebener Richtung *R* passieren soll. Ferner sei vorgeschrieben die mittlere Frequenz *ν* oder der mittlere *E*-Wert für das Wellenpaket. Diese Vorgaben entsprechen für das mechanische System genau dem, daß es zu gegebener Zeit aus einer gegebenen Konfiguration mit gegebenen Geschwindigkeitskomponenten starten soll (Energie plus Richtung gleich Geschwindigkeitskomponenten).

Um nun die optische Konstruktion zu übertragen, benötigen wir zunächst eine Schar von Wellenflächen zu der verlangten Frequenz, d. h. eine Lösung der H.P. (1') für den vorgegebenen *E*-Wert, nennen wir sie *W*, welche folgende Eigenschaft hat: die zur Zeit *t* durch den Punkt *P* gehende Scharfläche, sagen wir

$$(14) \quad W = W_0,$$

soll im Punkte *P* ihr Lot in der vorgeschriebenen Richtung *R* haben. Damit ist es aber noch nicht genug. Sondern wir müssen nun die Wellenschar *W* noch in *n*-facher Weise (*n* = Zahl der Freiheitsgrade) unendlich wenig variieren können derart, daß die Wellennormale im Punkte *P* ein (*n* - 1)-dimensio-

1) a. a. O.

nales unendlich kleines Raumwinkelgebiet bestreicht und die Frequenz E/h ein *eindimensionales* unendlich kleines Gebiet, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß alle Mitglieder dieses unendlich kleinen n -dimensionalen Wellenscharenkontinuums zur Zeit t im Punkte P in genau übereinstimmender Phase zusammentreffen. Alsdann wird nachzuweisen sein, *wo* zu irgendeiner anderen Zeit derjenige Punkt liegt, für den diese Übereinstimmung aller Phasen statthat.

Um dies zu leisten, wird es genügen, wenn wir über eine Lösung W der H. P. verfügen, die außer von der Konstante E , die wir vorübergehend mit α_1 bezeichnen wollen, noch von $n-1$ weiteren Konstanten $\alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_n$ in solcher Weise abhängt, daß sie nicht als eine Funktion von weniger als n Kombinationen dieser n Konstanten geschrieben werden kann. Denn dann können wir erstens dem α_1 den für E vorgeschriebenen Wert erteilen; und wir können zweitens $\alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_n$ so bestimmen, daß die durch den Punkt P gehende Scharfläche im Punkte P die vorgegebene Lotrichtung R hat. Wir verstehen unter $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$ fortan *diese* Werte und es sei (14) die zur Zeit t durch den Punkt P gehende Fläche *dieser* Schar. Alsdann betrachten wir das *Scharenkontinuum*, welches zu den α_k -Werten eines angrenzenden infinitesimalen α_k -Bereiches gehört. Ein Mitglied dieses Kontinuums, d. h. also *eine Schar*, wird gegeben sein durch

$$(15) \quad W + \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} d\alpha_1 + \frac{\partial W}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 + \dots + \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} d\alpha_n = \text{Const.}$$

für einen *festen* Wertesatz $d\alpha_1, d\alpha_2 \dots d\alpha_n$ und variierende Const. Dasjenige Mitglied *dieser* Schar, d. h. also diejenige einzelne Fläche, die zur Zeit t durch den Punkt P geht, wird durch folgende Wahl der Const. bestimmt:

$$(15') \quad \begin{cases} W + \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} d\alpha_1 + \dots + \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} d\alpha_n \\ = W_0 + \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}\right)_0 d\alpha_1 + \dots + \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right)_0 d\alpha_n, \end{cases}$$

wobei $(\partial W / \partial \alpha_1)_0$ usw. diejenigen *Konstanten* sind, die man erhält, wenn man in die betreffenden Differentialquotienten die Koordinaten des Punktes P und den Zeitwert t einträgt (welch letzterer übrigens nur in $\partial W / \partial \alpha_1$ wirklich vorkommt).

Die Flächen (15') für alle möglichen Wertesätze $d\alpha_1, d\alpha_2 \dots d\alpha_n$ bilden ihrerseits *eine Schar*. Sie gehen zur Zeit t alle durch den Punkt P , ihre Wellennormalen erfüllen stetig einen kleinen räumlichen ($n-1$ -dimensionalen) Winkel, außerdem variiert ihr E -Parameter in einem kleinen Bereich. Die Flächenschar (15') ist so entstanden, daß jede der Flächenscharen (15) zu (15') *einen* Vertreter stellt, nämlich dasjenige Mitglied, das zur Zeit t durch den Punkt P geht.

Wir wollen nun annehmen, die Phasenwinkel der Wellenfunktionen, die zu den Scharen (15) gehören, stimmen gerade auf diesen nach (15') entsendeten Vertretern überein. Sie stimmen also zur Zeit t im Punkte P überein.

Wir fragen nun: gibt es auch zu *einer beliebigen Zeit* einen Punkt, in welchem alle Flächen der Schar (15') sich schneiden und in welchem daher alle Wellenfunktionen, die zu den Scharen (15) gehören, in der Phase übereinstimmen? Die Antwort lautet: den Punkt übereinstimmender Phase *gibt es*, aber es ist *nicht* der gemeinsame Schnittpunkt der Scharflächen (15'), denn einen solchen gibt es zu einer beliebigen Zeit *nicht mehr*. Vielmehr kommt der Punkt übereinstimmender Phase *so* zustande, daß die Scharen (15) ihre in (15') entsandten Vertreter *kontinuierlich auswechseln*.

Man erkennt das so. Für den gemeinsamen Schnittpunkt aller Mitglieder von (15') zu irgendeiner Zeit müßte gleichzeitig gelten

$$(16) \quad \begin{cases} W = W_0, & \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}\right)_0, & \frac{\partial W}{\partial \alpha_2} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_2}\right)_0, \\ & \dots & \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right)_0, \end{cases}$$

weil ja die $d\alpha_1$ innerhalb eines kleinen Bereiches beliebig sind. In diesen $n+1$ Gleichungen sind die rechten Seiten Konstante, die linken Seiten Funktionen von den $n+1$ Größen $q_1, q_2 \dots q_n, t$. Die Gleichungen werden befriedigt für das System der Ausgangswerte, d. h. für die Koordinaten des Punktes P und den Ausgangszeitpunkt t . Für einen willkürlichen anderen Wert von t werden sie in $q_1 \dots q_n$ *keine* Lösungen haben, sondern das System dieser n Größen *überbestimmen*.

Man kann aber folgendermaßen vorgehen. Man läßt die erste Gleichung, $W = W_0$, zunächst beiseite und bestimmt die q_k

als Funktionen der Zeit und der Konstanten gemäß den n übrigen Gleichungen. Dieser Punkt heiße Q . Für ihn wird die *erste* Gleichung nun natürlich *nicht* erfüllt sein, sondern ihre linke Seite wird sich von der rechten um einen gewissen Betrag unterscheiden. Geht man auf die Genesis des Gleichungssystems (16) aus (15') zurück, so bedeutet das eben Gesagte, daß Q zwar nicht ein gemeinsamer Punkt für die Flächenschar (15') ist, wohl aber für eine Flächenschar, die aus (15') dadurch hervorgeht, daß man die rechte Seite der Gleichung (15') um einen für alle Scharflächen konstanten Betrag ändert. Die so erhaltene Schar heiße (15''). Für sie also ist Q gemeinsamer Punkt. Sie geht, wie oben vorausgreifend behauptet, aus der Schar (15') dadurch hervor, daß jede der Scharen (15) ihren nach (15') entsandten Vertreter auswechselt. Dieses Auswechseln geschieht durch Abändern der Const. in (15) um den gleichen Betrag für alle Vertreter. Dadurch wird aber der *Phasenwinkel* für alle Vertreter um den gleichen Betrag abgeändert. Wie die alten, so stimmen also auch die neuen Vertreter, d. h. die Mitglieder der Schar, die wir (15'') nannten, und die sich im Punkt Q schneiden, im Phasenwinkel überein. Das heißt also:

Der durch die n Gleichungen

$$(17) \quad \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1} \right)_0, \dots, \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n} \right)_0$$

als Funktion der Zeit bestimmte Punkt Q ist dauernd ein Punkt übereinstimmender Phase für die ganze Schar von Wellenscharen (15).

Von den n Flächen, als deren Schnittpunkt Q nach (17) erscheint, ist nur die erste beweglich, die übrigen stehen fest [nur die erste der Gleichungen (17) enthält die Zeit]. Die $n - 1$ feststehenden Flächen bestimmen die *Bahn* des Punktes Q als ihre Schnittlinie. Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Schnittlinie Orthogonaltrajektorie der Schar $W = \text{Const.}$ ist. W genügt nämlich nach Voraussetzung der HP. (1') identisch in $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n$. Differenziert man nun die HP. nach α_k ($k = 2, 3, \dots, n$), so erhält man die Aussage, daß das Flächenlot einer Fläche $\partial W / \partial \alpha_k = \text{Const.}$ in jedem Punkt dieser Fläche auf dem Flächenlot der durch denselben Punkt gehenden Fläche $W = \text{Const.}$ senkrecht steht, d. h. daß jede der beiden

Flächen das Lot der anderen *enthält*. Ist die Schnittlinie der $n - 1$ feststehenden Flächen (17) unverzweigt, was sicherlich im allgemeinen der Fall ist, so muß also jedes Linienelement der Schnittlinie, als *einziges gemeinsames* Linienelement der $n - 1$ Flächen, mit dem Lot der durch denselben Punkt gehenden W -Fläche zusammenfallen, d. h. die Schnittlinie ist Orthogonaltrajektorie der W -Flächen, w. z. b. w.

Sehr viel kürzer, sozusagen stenographisch, kann man die etwas umständlichen Überlegungen, die uns zu den Gleichungen (17) geführt haben, auch folgendermaßen zusammenfassen: W bedeutet, von einer universellen Konstante ($1/h$) abgesehen, den Phasenwinkel der Wellenfunktion. Liegt nun nicht bloß *ein*, sondern eine stetige Mannigfaltigkeit von Wellensystemen vor und sei dieselbe durch irgendwelche stetige Parameter α_i stetig geordnet, so bringen die Gleichungen $\partial W / \partial \alpha_i = \text{Const.}$ zum Ausdruck, daß alle unendlich benachbarten Individuen (Wellensysteme) dieser Mannigfaltigkeit übereinstimmende Phase haben. Diese Gleichungen bestimmen also den geometrischen Ort der Punkte übereinstimmender Phase. Sind der Gleichungen genug, so schrumpft dieser Ort auf einen Punkt zusammen, die Gleichungen bestimmen dann *den Punkt* übereinstimmender Phase als Funktion der Zeit.

Da das Gleichungssystem (17) mit dem bekannten zweiten Gleichungssystem von Jacobi übereinstimmt, so haben wir also gezeigt:

Der Punkt übereinstimmender Phase für gewisse n -parametrische infinitesimale Mannigfaltigkeiten von Wellensystemen bewegt sich nach denselben Gesetzen wie der Bildpunkt des mechanischen Systems.

Daß nun die Superposition dieser Wellensysteme wirklich nur in einer verhältnismäßig kleinen Umgebung des Punktes übereinstimmender Phase eine merkliche Erregung gibt, während sie sich überall sonst merklich durch Interferenz zerstören; oder daß das eben Gesagte mindestens bei passender Wahl der Amplituden und eventuell bei spezieller Wahl der *Form* der Wellenflächen zutrifft; dies exakt zu beweisen, halte ich für eine sehr schwierige Aufgabe. Ich werde die physikalische Hypothese, die ich an das zu Beweisende knüpfen will, aufstellen, ohne an diese Aufgabe heranzutreten. Das wird erst

der Mühe lohnen, wenn die Hypothese sich bewährt und wenn ihre Anwendung jene Analyse erfordern würde.

Hingegen darf man sicher sein, daß der Bereich, auf den sich die Erregung beschränken läßt, noch mindestens eine größere Anzahl von Wellenlängen in jeder Richtung mißt. Das ist erstens unmittelbar evident, denn solange man sich vom Punkt übereinstimmender Phase nur um *wenige* Wellenlängen entfernt, wird die Phasenübereinstimmung kaum tangiert, die Interferenz ist noch fast ebenso günstig, wie in jenem Punkte selbst. Zweitens genügt der Hinweis auf den dreidimensionalen euklidischen Fall der gewöhnlichen Optik, um sicher zu sein, daß es sich wenigstens im allgemeinen so verhält.

Was ich nun mit großer Bestimmtheit vermute, ist folgendes:

Das wirkliche mechanische Geschehen wird in zutreffender Weise erfaßt oder abgebildet durch die *Wellenvorgänge* im *q*-Raum und nicht durch die Bewegung von *Bildpunkten* in diesem Raum. Das Studium der Bildpunktbeziehung, welches den Gegenstand der klassischen Mechanik bildet, ist nur ein Näherungsverfahren und hat als solches genau dieselbe Berechtigung wie die geometrische oder Strahlenoptik den wirklichen optischen Vorgängen gegenüber. Ein makroskopischer mechanischer Vorgang wird abzubilden sein als Wellensignal von der oben beschriebenen Art, das mit hinreichender Näherung als punktförmig angesehen werden kann im Vergleich mit der geometrischen Struktur der Bahnkurve. Wir haben gesehen, daß dann für ein solches Signal oder Wellengruppe wirklich genau dieselben Bewegungsgesetze gelten, die die klassische Mechanik für den Bildpunkt aufstellt. Diese Behandlungsweise verliert aber jeden Sinn, wenn die Bahnstruktur nicht mehr sehr grob gegen die Wellenlänge oder gar mit ihr vergleichbar ist. Alsdann *muß* die strenge wellentheoretische Behandlung eintreten, d. h. man muß, um sich von der Mannigfaltigkeit der möglichen Vorgänge ein Bild zu machen, von der *Wellengleichung* ausgehen und nicht von den Grundgleichungen der Mechanik. Letztere sind zur Erklärung der Mikrostruktur des mechanischen Geschehens ebenso unbrauchbar, wie die geometrische Optik zur Erklärung der *Beugungserscheinungen*.

Wenn eine gewisse Deutung dieser Mikrostruktur im Anschluß an die klassische Mechanik, freilich unter sehr künstlichen Zusatzannahmen, überhaupt gelungen ist und praktische Erfolge von höchster Bedeutung aufzuweisen hat, so scheint es mir sehr bezeichnend, daß diese Theorie — ich meine die Quantentheorie in der von Sommerfeld, Schwarzschild, Epstein u. a. bevorzugten Form — gerade mit der H.P. und mit der Hamilton-Jacobischen Lösungstheorie im intimsten Zusammenhang steht, d. h. mit derjenigen Form der klassischen Mechanik, welche schon den deutlichsten Hinweis auf den wahren undulatorischen Charakter des mechanischen Geschehens enthält. Die H.P. entspricht ja dem Huygensschen Prinzip (in seiner alten naiven, nicht in der strengen Kirchhoffschen Form). Und wie dieses, ergänzt durch einige dem geometrischen Optiker ganz unverständliche Vorschriften (Fresnelsche Zonenkonstruktion), schon in weitgehendem Maß den Beugungserscheinungen gerecht wird, so konnte von der Theorie der Wirkungsfunktion aus Licht auf die Vorgänge im Atom fallen. Dagegen mußte man sich in unauflösliche Widersprüche verwickeln, als man — was freilich sehr natürlich war — auch für diese Atomvorgänge den Begriff der *Systembahnen* aufrecht zu erhalten versuchte; ebenso wie man sich in Unverständlichkeiten verliert, wenn man im Bereich einer Beugungserscheinung dem Verlauf der *Lichtstrahlen* nachzugehen versucht.

Man denke sich einmal folgendes. Ich will damit noch kein zutreffendes Bild des wirklichen Geschehens geben, das von dieser Seite her schlechterdings nicht zu gewinnen ist, sondern nur zu gewinnen ist durch Untersuchung der Wellengleichung; ich will bloß die Sachlage rein qualitativ illustrieren. Also man denke sich, eine Wellengruppe von der oben beschriebenen Beschaffenheit gerate irgendwie auf eine kleine, etwa geschlossene „Bahn“, deren Dimensionen nur von der Größenordnung der Wellenlänge sind, also *klein* gegen die Abmessungen der Wellengruppe selbst. Es ist klar, daß dann die „Systembahn“ im Sinne der klassischen Mechanik, das ist die Bahn des Punktes genau übereinstimmender Phase, ihre ausgezeichnete Rolle vollkommen einbüßen wird, weil vor, hinter und neben diesem Punkt ein ganzes Kontinuum von

Punkten ausgebreitet ist, in denen noch fast ebenso vollkommene Phasenübereinstimmung besteht und die gänzlich andere „Bahnen“ beschreiben. Anders gesprochen: die Wellengruppe erfüllt nicht nur den ganzen Bahnbereich auf einmal, sondern reicht nach allen Richtungen noch weit über ihn hinaus.

In *diesem* Sinne deute ich mir die nach Hrn. de Broglie die Bahn des Elektrons begleitenden „Phasenwellen“, in dem Sinne also, daß, jedenfalls im Atomverband, der Elektronenbahn selbst keinerlei ausgezeichnete Bedeutung zukommt und noch weniger dem Ort des Elektrons auf seiner Bahn. Und in diesem Sinne deute ich die heute mehr und mehr zum Durchbruch kommende Überzeugung *erstens*: daß der Phase der Elektronenbewegungen im Atom die reale Bedeutung abzusprechen sei; *zweitens*: daß man nicht einmal behaupten könne, das Elektron befinde sich in einem bestimmten Zeitpunkt *auf einer bestimmten* von den durch die Quantenbedingungen ausgesonderten Quantenbahnen; *drittens*: die wahren Gesetze der Quantenmechanik bestünden nicht in bestimmten Vorschriften für die *einzelne Bahn*, sondern in diesen wahren Gesetzen seien die Elemente der ganzen Bahnenmannigfaltigkeit eines Systems durch Gleichungen verbunden, so daß scheinbar eine gewisse Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Bahnen bestehe.¹⁾

Es ist nicht unverständlich, daß eine sorgfältige Analyse des experimentell Gegebenen zu Behauptungen dieser Art führen muß, wenn das experimentell Gegebene der Ausfluß einer solchen Struktur des wirklichen Geschehens ist, wie wir sie hier vertreten. Alle diese Behauptungen steuern ja systematisch der Auflösung des Begriffes „Elektronenort“ und „Elektronenbahn“ zu, entschließt man sich zu dieser Auflösung nicht, so bleiben sie widerspruchsvoll. Dieser Widerspruch ist so stark empfunden worden, daß man daran gezweifelt hat, ob das Geschehen im Atom sich überhaupt der räumlich-zeitlichen Form des Denkens werde eingliedern lassen. Vom philosophischen Standpunkt aus würde ich eine

¹⁾ Vgl. besonders die an späterer Stelle zitierten Arbeiten von Heisenberg, Born, Jordan, Dirac, ferner N. Bohr, Die Naturwissenschaften, Januar 1926.

endgültige Entscheidung in diesem Sinne einer vollständigen Waffenstreckung gleich erachten. Denn wir können die Denkformen nicht wirklich ändern und was wir innerhalb derselben nicht verstehen können, das können wir überhaupt nicht verstehen. Es gibt solche Dinge — aber ich glaube nicht, daß die Atomstruktur zu ihnen gehört. — Von unserem Standpunkte aus besteht aber zu solchem Zweifel gar kein Grund, obwohl oder besser gesagt, *weil* sein Auftauchen außerordentlich verständlich ist. So könnte ja auch ein geometrischer Optiker, der bei seinen fortgesetzten Versuchen, den Beugungserscheinungen mittels des in der makroskopischen Optik bewährten Strahlbegriffes beizukommen, beständig scheitert, ein solcher könnte, sage ich, zu guterletzt vielleicht auf den Gedanken kommen, daß *die Gesetze der Geometrie* auf die Beugungserscheinungen nicht anwendbar sind, da er beständig darauf geführt wird, daß die ihm als *geradlinig* und voneinander *unabhängig* bekannten Lichtstrahlen nun auf einmal auch im homogenen Medium die merkwürdigsten *Krümmungen* aufweisen und sich sichtlich *gegenseitig beeinflussen*. Ich halte diese Analogie für *sehr* eng. Sogar zu den unmotivierten *Krümmungen* fehlt das Analogon im Atom nicht — man denke an den zur Deutung der anomalen Zeemaneffekte ersonnenen „unmechanischen Zwang“.

In welcher Weise wird man nun bei der undulatorischen Ausgestaltung der Mechanik in den Fällen, wo sie sich als notwendig erweist, vorzugehen haben? Man muß statt von den Grundgleichungen der Mechanik von einer Wellengleichung für den q -Raum ausgehen und die Mannigfaltigkeit der *nach ihr* möglichen Vorgänge betrachten. Die Wellengleichung wurde in dieser Mitteilung noch nicht explizite benützt und überhaupt noch nicht aufgestellt. Das einzige Datum zu ihrer Aufstellung ist die durch (6) oder (6') als Funktion des mechanischen Energieparameters bzw. der Frequenz gegebene *Wellengeschwindigkeit* und durch dieses Datum ist die Wellengleichung selbstverständlich nicht eindeutig festgelegt. Es ist gar nicht ausgemacht, daß sie gerade von der zweiten Ordnung sein muß, nur das Bestreben nach Einfachheit veranlaßt dazu, es zunächst einmal damit zu versuchen. Man wird dann für die Wellenfunktion ψ ansetzen

$$(18) \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi - \frac{1}{u^2} \ddot{\psi} = 0$$

gültig für Vorgänge, welche von der Zeit nur durch einen Faktor $e^{2\pi i \nu t}$ abhängen. Das heißt also, mit Beachtung von (6), (6') und (11)

$$(18') \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (h\nu - V) \psi = 0,$$

bzw.

$$(18'') \quad \operatorname{div} \operatorname{grad} \psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0.$$

Die Differentialoperationen sind selbstverständlich mit Beziehung auf das Linienelement (3) zu verstehen. — Aber selbst unter den Ansätzen zweiter Ordnung ist dieser nicht der einzige mit (6) verträgliche, es wäre die Verallgemeinerung möglich, daß man $\operatorname{div} \operatorname{grad} \psi$ durch

$$(19) \quad f(q_k) \operatorname{div} \left(\frac{1}{f(q_k)} \operatorname{grad} \psi \right)$$

ersetzt, wo f eine beliebige Funktion der q_k sein kann, die freilich plausibler Weise irgendwie von E , $V(q_k)$ und den Koeffizienten des Linienelements (3) abhängen müßte (man könnte z. B. an $f = u$ denken). Unser Ansatz ist wieder von dem Bestreben nach Einfachheit diktiert, doch halte ich diesfalls eine Irreleitung nicht für ausgeschlossen.¹⁾

Die Unterschiebung einer *partiellen* Differentialgleichung als Ersatz der Grundgleichungen der Dynamik für die Atomprobleme erscheint nun im ersten Augenblick äußerst mißlich wegen der ungeheuren Mannigfaltigkeit von Lösungen, die einer solchen Gleichung eignet. Schon die klassische Dynamik hatte nicht etwa auf eine zu beschränkte, sondern auf eine viel zu umfangreiche Mannigfaltigkeit von Lösungen geführt, nämlich auf eine *kontinuierliche* Schar, während nach aller Erfahrung nur eine *diskontinuierliche* Menge dieser Lösungen verwirklicht zu sein scheint. Die Aufgabe der Quantentheorie ist nach der herrschenden Auffassung gerade die, aus der kontinuierlichen Schar der nach der klassischen Mechanik möglichen Bahnen, die diskrete Schar der wirklich auftretenden

1) Die Einführung von $f(q_k)$ bedeutet, daß nicht bloß die „Dichte“, sondern auch die „Elastizität“ mit dem Orte variiert.

auszusondern durch die „Quantenbedingungen“. Es scheint ein übler Anfang für einen neuen Versuch in dieser Richtung, wenn er damit beginnt, die Zahl der Lösungen, ihrer transzendenten Größenordnung nach, zu *steigern*, statt zu *vermindern*.

Zwar läßt sich auch das Problem der klassischen Dynamik in das Gewand einer *partiellen* Gleichung kleiden, nämlich eben in die H. P. Aber die Mannigfaltigkeit der Problemlösungen entspricht nicht der Mannigfaltigkeit der Lösungen der H. P. Eine beliebige „vollständige“ Lösung der H. P. löst das mechanische Problem *restlos*, irgendeine *andere* vollständige Lösung liefert dieselben Bahnen, nur in anderer Zusammenfassung zu Bahnmannigfaltigkeiten.

Was nun die gegenüber der Gleichung (18), als Grundlage der Atomdynamik, geäußerte Befürchtung anlangt, so will ich zwar durchaus nicht behaupten, daß nicht weitere Zusatzbestimmungen zu dieser Gleichung werden hinzutreten müssen. Sie werden aber vermutlich nicht mehr einen so gänzlich fremdartigen und unverständenen Charakter haben wie die bisherigen „Quantenbedingungen“, sondern von demjenigen Typus sein, den wir in der Physik bei einer partiellen Differentialgleichung gewohnt sind: als Anfangs- oder Randbedingungen. Sie werden auch in keiner Weise den Quantenbedingungen *analog* sein. Denn es zeigt sich in allen Fällen der klassischen Dynamik, die ich bisher untersucht habe, daß die Gleichung (18) *die Quantenbedingungen in sich trägt*. Sie sondert in gewissen Fällen, und zwar in denjenigen, in denen die Erfahrung dafür spricht, *selbsttätig* gewisse Frequenzen oder Energieniveaus als die für stationäre Vorgänge allein möglichen aus, ohne irgendeine weitere Zusatzannahme als die für eine physikalische Größe beinahe selbstverständliche Anforderung an die Funktion ψ : dieselbe soll im ganzen Konfigurationsraum eindeutig endlich und stetig sein.

Die geäußerte Befürchtung verwandelt sich also in ihr Gegenteil, jedenfalls was die Energieniveaus oder sagen wir vorsichtiger, die Frequenzen betrifft. (Denn was es mit der „Energie der Schwingungen“ auf sich hat, ist eine Frage für sich, man darf nicht vergessen, daß es sich ja nur gerade beim Einkörperproblem um etwas handelt, das die Deutung

als Schwingungen im wirklichen dreidimensionalen Raum unmittelbar gestattet.) Die Bestimmung der Quantenniveaus erfolgt nicht mehr in zwei innerlich getrennten Etappen: 1. Bestimmung aller dynamisch möglichen Bahnen. 2. Verwerfung des übergroßen Teiles der sub 1. gewonnenen Lösungen und Aussonderung einiger weniger durch spezielle Forderungen; vielmehr sind die Quantenniveaus auf einmal als die *Eigenwerte der Gleichung (18)* bestimmt, welche ihre natürlichen Randbedingungen in sich trägt.

Inwieweit dadurch in komplizierteren Fällen auch eine analytische Erleichterung erzielt werden wird, entzieht sich derzeit noch meiner Beurteilung. Ich möchte das aber vermuten. Es haben wohl die meisten Analytiker das Gefühl, daß bei dem oben beschriebenen etappenweisen Vorgehen sub 1) die Lösung eines komplizierteren Problems geleistet werden muß, als für das Endergebnis: Energie als, meist sehr einfache rationale, Funktion der Quantenzahlen — eigentlich erfordert würde. Schon die Verwendung der Hamilton-Jacobischen Methode bringt bekanntlich eine große Vereinfachung, indem die wirkliche Durchrechnung der mechanischen Lösung umgangen wird. Es genügt, die Integrale, welche die Impulse darstellen, anstatt für variable obere Grenze bloß für einen im Komplexen geschlossenen Integrationsweg auszuwerten, was viel weniger Mühe macht. Immerhin muß die vollständige Lösung der H. P. wirklich bekannt, d. h. durch Quadraturen dargestellt, es muß also die Integration des mechanischen Problems prinzipiell für beliebige Anfangswerte geleistet sein. — Bei der Aufsuchung der Eigenwerte einer Differentialgleichung geht man nun allerdings in praxi auch meistens so vor, daß man zuerst die Lösung ohne Rücksicht auf die Rand- oder Stetigkeitsbedingungen aufsucht und aus der Gestalt der Lösung diejenigen Parameterwerte abliest, für welche die Lösung den genannten Bedingungen genügt. Ein Beispiel dafür gibt unsere erste Mitteilung. Man erkennt an diesem Beispiel aber auch — was für Eigenwertprobleme typisch ist —, daß die Lösung, die *allgemein* nur in recht schwer zugänglicher analytischer Form gegeben war [Gleichung (12) a. a. O.], sich für die zu der „natürlichen Randbedingung“ gehörigen Eigenwerte ganz außerordentlich ver-

einfacht. Ich bin nicht genügend orientiert darüber, ob schon jetzt *direkte* Methoden zur Berechnung der Eigenwerte ausgearbeitet sind. Für die Verteilung der Eigenwerte *hoher Ordnungszahl* ist das bekanntlich der Fall. Aber dieser Grenzfall interessiert hier gerade *nicht*, er entspricht der klassischen, makroskopischen Mechanik. Für die Spektroskopie und Atomphysik überhaupt werden gerade die *ersten* 5 oder 10 Eigenwerte von Interesse sein, schon *der erste allein* wäre ein großer Erfolg, er bestimmt die *Ionsierungsspannung*. Bei der scharf umrissenen Fassung, die sich jeder Eigenwertaufgabe als Maximum-Minimumaufgabe ohne jede direkte Beziehung auf die Differentialgleichung geben läßt, erscheint es mir sehr wahrscheinlich, daß direkte Methoden zur wenigstens angenäherten Berechnung der Eigenwerte sich werden auffinden lassen, sobald das *dringende* Bedürfnis dazu besteht. Zum mindesten sollte es möglich sein, in einzelnen Fällen zu untersuchen, ob die numerisch durch die Spektroskopie mit aller wünschenswerten Genauigkeit *bekannten* Eigenwerte der Aufgabe *genügen* oder nicht. —

Ich möchte an dieser Stelle die Tatsache nicht mit Stillschweigen übergehen, daß gegenwärtig von seiten Heisenbergs, Borns, Jordans und einiger anderer hervorragender Forscher¹⁾ ein Versuch zur Beseitigung der Quantenschwierigkeit im Gange ist, der schon auf so beachtenswerte Erfolge hinzuweisen hat, daß es schwer wird, daran zu zweifeln, er enthalte jedenfalls einen Teil der Wahrheit. In der *Tendenz* steht der Heisenbergsche Versuch dem vorliegenden außerordentlich nahe, davon haben wir schon oben gesprochen. In der Methode ist er so *toto genere* verschieden, daß es mir bisher nicht gelungen ist, das Verbindungsglied zu finden. Ich hege die ganz bestimmte Hoffnung, daß diese beiden Vorstöße einander nicht bekämpfen, vielmehr, gerade wegen der außerordentlichen Verschiedenheit des Ausgangspunktes und der Methode, einander ergänzen werden, indem der eine weiterhilft, wo der andere versagt. Die Stärke des

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 33. S. 879. 1925; M. Born u. P. Jordan, *ibid.* 34. S. 858. 1925; M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, *ebendort* 35. S. 557. 1926; P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London 109. 642. 1925.

Heisenbergschen Programms liegt darin, daß es die *Linienintensitäten* zu geben verspricht, eine Frage, von der wir uns hier bisher ganz ferngehalten haben. Die Stärke des vorliegenden Versuches — wenn es mir erlaubt ist, darüber ein Urteil zu sagen — liegt in dem leitenden physikalischen Gesichtspunkt, welcher die Brücke schlägt zwischen dem makroskopischen und dem mikroskopischen mechanischen Geschehen, und welcher die äußerlich verschiedene Behandlungsweise, die sie erfordern, verständlich macht. Für mich persönlich liegt ein besonderer Reiz in der am Ende der vorigen Mitteilung erwähnten Auffassung der emittierten Frequenzen als „Schwebungen“, von der ich auch glaube, daß sie ein anschauliches Verständnis der Intensitätsformeln vermitteln wird.

§ 3. Anwendungsbeispiele.

Wir wollen nun dem in der ersten Mitteilung behandelten Keplerproblem noch einige weitere Beispiele hinzufügen. Es sind nur die allereinfachsten, da wir vorläufig auf die *klassische* Mechanik ohne Magnetfeld beschränkt sind.¹⁾

1. Der Plancksche Oszillator. Die Entartungsfrage.

Wir behandeln zunächst den eindimensionalen Oszillator. Die Koordinate q sei die Elongation multipliziert mit der Quadratwurzel aus der Masse. Die beiden Formen der kinetischen Energie sind dann

$$(20) \quad \bar{T} = \frac{1}{2} \dot{q}^2, \quad T = \frac{1}{2} p^2.$$

Die potentielle Energie sei

$$(21) \quad V(q) = 2\pi^2 \nu_0^2 q^2,$$

wo ν_0 die Eigenfrequenz im Sinne der Mechanik. Dann lautet Gleichung (18) für diesen Fall:

$$(22) \quad \frac{d^2 \psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - 2\pi^2 \nu_0^2 q^2) \psi = 0.$$

1) In der Relativitätsmechanik und mit Berücksichtigung eines Magnetfeldes wird die Aussage der H.P. komplizierter. Im Falle eines einzigen Elektrons sagt sie aus, daß der *vierdimensionale* Gradient der Wirkungsfunktion, *vermindert* um einen vorgegebenen Vektor (das Viererpotential), konstanten Betrag hat. Die wellentheoretische Übersetzung dieser Aussage bietet ziemliche Schwierigkeiten.

Sei zur Abkürzung

$$(23) \quad a = \frac{8\pi^2 E}{h^2}, \quad b = \frac{16\pi^4 \nu_0^2}{h^2}$$

also

$$(22) \quad \frac{d^2 \psi}{dq^2} + (a - bq^2) \psi = 0.$$

Wir führen als unabhängige Variable ein

$$(24) \quad x = q \sqrt[4]{b}$$

und erhalten

$$(22'') \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \left(\frac{a}{\sqrt{b}} - x^2 \right) \psi = 0.$$

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieser Gleichung sind *bekannt*.¹⁾ Die Eigenwerte sind in den hier benützten Zeichen

$$(25) \quad \frac{a}{\sqrt{b}} = 1, 3, 5 \dots (2n+1) \dots$$

Die Eigenfunktionen sind die *Hermiteischen Orthogonalfunktionen*

$$(26) \quad e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x).$$

$H_n(x)$ bedeutet das n te Hermiteische Polynom, welches definiert werden kann als

$$(27) \quad H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n}$$

oder explizite

$$(27') \quad \begin{cases} H_n(x) = (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1!} (2x)^{n-2} \\ + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!} (2x)^{n-4} - + \dots \end{cases}$$

Die ersten dieser Polynome lauten

$$(27'') \quad \begin{cases} H_0(x) = 1 & H_1(x) = 2x \\ H_2(x) = 4x^2 - 2 & H_3(x) = 8x^3 - 12x \\ H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12 & \dots \end{cases}$$

Betrachten wir zunächst die Eigenwerte, so ergibt sich nach (25) und (23)

$$(25) \quad E_n = \frac{2n+1}{2} h \nu_0; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

1) Vgl. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I (Berlin, bei Springer 1924) V, § 9, S. 261, Gl. 48, ferner II, § 10, 4, S. 76.

Als Quantenniveaus erscheinen also sogenannte „halbzahlige“ Multipla des dem Oszillator eigentümlichen „Energiequants“, d. h. die *ungeraden* Vielfachen von $h\nu_0/2$. Die Abstände der Niveaus, die allein für die Strahlung maßgebend sind, sind dieselben wie in der bisherigen Theorie. Merkwürdigerweise sind unsere Quantenniveaus *genau* dieselben wie in der Heisenbergschen Theorie! — Für die Theorie der *spezifischen Wärme* ist diese Abweichung von der bisherigen Theorie nicht ohne Bedeutung, sie kommt allerdings erst dann ins Spiel, wenn, als Folge der Wärmeausdehnung, die Eigenfrequenz ν_0 *variiert*. Formal handelt es sich um die alte Frage der „Nullpunktenergie“, die schon im Zusammenhang mit dem Dilemma: erste oder zweite Fassung der Planckschen Theorie aufgetreten war. — Auch auf das Gesetz der *Bandenkanten* hat das Zusatzglied $h\nu_0/2$ Einfluß.

Die *Eigenfunktionen* (26) lauten, wenn man nach (24) und (23) wieder die ursprüngliche Größe q , einführt:

$$(26') \quad \psi_n(q) = e^{-\frac{2\pi^2\nu_0 q^2}{h}} H_n\left(2\pi q \sqrt{\frac{\nu_0}{h}}\right).$$

Die Betrachtung von (27') lehrt, daß die erste Eigenfunktion eine „Gauss'sche Fehlerkurve“ ist, die zweite verschwindet im Nullpunkt und entspricht für positive x einer „Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung“ in zwei Dimensionen, die nach negativen x ungerade fortgesetzt ist. Die dritte Eigenfunktion ist wieder gerade, im Nullpunkt negativ, und hat zwei symmetrische Nullstellen $\pm 1/\sqrt{2}$; usw. Man kann den qualitativen Verlauf leicht überblicken und skizzieren, wobei darauf zu achten ist, daß die Wurzeln aufeinanderfolgender Polynome einander *trennen*. Aus (26') erkennt man, daß die charakteristischen Punkte der Eigenfunktionen, wie Halbwertsbreite (für $n=0$), Nullstellen, Maxima, größenordnungsmäßig im Bereich der klassischen Oszillatorschwingung liegen. Denn für die klassische *Amplitude* der n ten Schwingung findet man leicht

$$(28) \quad q_n = \frac{\sqrt{E_n}}{2\pi\nu_0} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{\nu_0}} \sqrt{\frac{2n+1}{2}}.$$

Doch kommt, soviel ich sehe, im allgemeinen dem *genauen* Abszissenwert der klassischen *Umkehrpunkte* keine bestimmte Bedeutung im Verlauf der Eigenfunktion zu. Man könnte der-

gleichen vermuten, denn die Umkehrpunkte haben für die Phasenraumwelle *die* Bedeutung, daß dort das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit *unendlich* und in größerer Entfernung *negativ* wird. In der Differentialgleichung (22) bedeutet das aber nur das *Verschwinden* des Koeffizienten von ψ und gibt zu gar keiner Singularität Anlaß.

Ich möchte hier die Bemerkung nicht unterdrücken, die ganz allgemein, nicht bloß für den Oszillator, gilt: daß gleichwohl dieses Verschwinden und Imaginärwerden der Fortpflanzungsgeschwindigkeit etwas sehr Charakteristisches ist. Es ist der analytische Grund für die Aussonderung scharfer Eigenwerte durch die bloße Bedingung des Endlichbleibens der Funktion. Ich möchte das näher erläutern. Eine Wellengleichung mit *reeller* Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet bekanntlich dies: der Funktionswert nimmt zeitlich *beschleunigt* zu in dem Maße, als er *unter* dem Durchschnittswert der Funktion in der räumlichen Umgebung der betrachteten Stelle liegt; und vice-versä. Eine solche Gleichung hat daher, wenn auch nicht augenblicklich und andauernd, wie die *Wärmeleitungsgleichung*, so doch im Laufe der Zeit einen *Wiederausgleich* der extremen Ausschläge zur Folge und gestattet in keinem Punkte ein übermäßiges Anwachsen der Funktion. — Eine Wellengleichung mit *imaginärer* Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet nun das genaue Gegenteil: Funktionswerte, die über dem Durchschnitt der Umgebung liegen, nehmen *beschleunigt* zu (oder doch verzögert ab) und vice-versä. Man begreift daher, daß eine Funktion, die einer solchen Gleichung ausgesetzt ist, in die allergrößte Gefahr gerät, über alle Grenzen anzuwachsen. Man muß es schon sehr geschickt einrichten, um sie vor dieser Gefahr zu bewahren, und die Institution, welche das ermöglicht, sind eben die scharfbestimmten Eigenwerte. In der Tat kann man auch an dem in der ersten Mitteilung behandelten Beispiel sehen, daß die Forderung nach scharfen Eigenwerten mit dem Augenblick erlischt, wo man die dortige Größe E *positiv* wählt, wodurch die Wellengeschwindigkeit im ganzen Raum reell wird.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zum Oszillator zurück und fragen uns, ob sich etwas ändert, wenn wir dem Oszillator zwei oder mehrere Freiheitsgrade geben (räumlicher Oszillator,

fester Körper). Gehören zu den einzelnen Koordinaten *verschiedene* mechanische Eigenfrequenzen (ν_0 -Werte), so ändert sich nichts. Man setzt ψ als *Produkt* von Funktionen je einer Koordinate an und das Problem zerfällt in soviel Einzelprobleme vom oben behandelten Typus als Koordinaten vorhanden sind. Die Eigenfunktionen sind Produkte Hermite-scher Orthogonalfunktionen, die Eigenwerte des Gesamtproblems stellen sich dar je als Summe der Eigenwerte der Einzelprobleme, in allen möglichen Kombinationen. Kein Eigenwert (des Gesamtsystems) wird mehrfach, wenn man voraussetzt, daß zwischen den ν_0 -Werten keine rationale Beziehung besteht.

Ist hingegen letzteres der Fall, dann ist zwar auch dieselbe Behandlungsweise noch *möglich*, aber sie ist sicher nicht die *einzigste*. Es treten mehrfache Eigenwerte auf, und die „Separation“ läßt sich sicher noch in anderen Koordinaten ausführen, z. B. beim isotropen räumlichen Oszillator in räumlichen Polarkoordinaten.¹⁾ Die Eigenwerte, die man erhält, sind aber sicher in jedem Falle genau dieselben, wenigstens sofern man im Besitze des „Vollständigkeitsbeweises“ für das auf *eine* Art gewonnene System von Eigenfunktionen ist. Man erkennt in alledem die vollkommene Parallele zu den wohlbekannten Verhältnissen, denen die bisherige Quantisierungsmethode im Falle der *Entartung* begegnet ist. Nur in einem Punkt besteht ein nicht unerfreulicher formaler Unterschied. Wenn man die Sommerfeld-Epsteinschen Quantenbedingungen *ohne* Rücksicht auf eine eventuelle Entartung anwandte, so erhielt man zwar bekanntlich stets die nämlichen Energieniveaus, kam aber zu verschiedenen Aussagen hinsichtlich der zugelassenen Bahnen je nach der Koordinatenwahl. Das ist hier nun *nicht* der Fall. Allerdings kommt man zu

1) Man wird dabei in r auf eine Gleichung geführt, die ganz nach derselben Methode zu behandeln ist, welche in der ersten Mitteilung auf das Keplerproblem angewendet wurde. Auch der *eindimensionale* Oszillator führt übrigens auf dieselbe Gleichung, wenn man q^2 als Variable einführt. Ich hatte die Aufgabe ursprünglich in *dieser* Weise direkt gelöst. Den Hinweis, daß es sich um die Differentialgleichung der Hermite'schen Polynome handelt, verdanke ich Herrn E. Fues. — Das beim Keplerproblem auftretende Polynom (Gl. 18 der ersten Mitteilung) ist der $2n + 1$ te Differentialquotient des $n + 1$ ten Laguerreschen Polynoms, wie ich nachträglich erkannte.

einem ganz abweichenden System von *Eigenfunktionen*, wenn man beispielsweise das der ungestörten Keplerbewegung entsprechende Schwingungsproblem in *parabolischen* Koordinaten behandelt anstatt in Polarkoordinaten, wie wir es in der I. Mitteilung taten. Aber als *möglicher Schwingungszustand* hat ja nicht gerade *die einzelne Eigenschwingung* zu gelten, sondern ein beliebiges, endliches oder unendliches *lineares Aggregat* von solchen. Und als solche lassen sich die auf einem zweiten Weg gefundenen Eigenfunktionen stets darstellen, nämlich als lineare Aggregate der auf einem beliebigen Weg gefundenen Eigenfunktionen, wenn diese nur ein *vollständiges* System bilden.

Man wird freilich um die bisher hier noch gar nicht in Angriff genommene Frage, wie sich denn in einem bestimmten Fall die Energie in Wirklichkeit auf die Eigenschwingungen verteilt, nicht dauernd herumkommen. In Anlehnung an die bisherige Quantentheorie wird man geneigt sein, anzunehmen, daß im entarteten Fall nur die Energie der Gesamtheit von Eigenschwingungen, die zu einem bestimmten Eigenwert gehört, einen gewissen vorgeschriebenen Betrag haben muß, der im nichtentarteten Fall schon einer einzigen Eigenschwingung zugehört. Ich möchte diese Frage vorläufig noch *gänzlich* offen lassen — auch in dem Punkt, ob überhaupt die gefundenen „Energieniveaus“ wirklich Energiestufen *des Schwingungsvorganges* sind oder für ihn *nur* die Bedeutung der Frequenz haben. Für das Zustandekommen der scharfen Emissionsfrequenzen ist, wenn man die Schwebungstheorie annimmt, die Deutung als Energieniveaus ja nicht mehr erforderlich.

2. Der Rotator mit raumfester Achse.

Wegen des Fehlens der potentiellen Energie bei gleichzeitig *euklidischem* Linienelement bildet dieser das einfachste überhaupt denkbare Beispiel für die Schwingungstheorie. Sei A das Trägheitsmoment, φ der Drehwinkel, so erhält man als Schwingungsgleichung offenbar:

$$(29) \quad \frac{1}{A} \frac{d^2 \psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 E}{h^2} \psi = 0.$$

Sie hat die Lösung

$$(30) \quad \psi = \frac{\sin}{\cos} \left[\sqrt{\frac{8\pi^2 E A}{h^2}} \cdot \varphi \right].$$

Hier muß nun das Argument ein *ganzzahliges* Vielfaches von φ sein einfach aus dem Grund, weil ψ sonst im Bereich der Koordinate φ entweder nicht eindeutig oder nicht stetig sein würde, denn $\varphi + 2\pi$ bedeutet ja dasselbe wie φ . Diese Bedingung ergibt das wohlbekannte Resultat

$$(31) \quad E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 A}$$

in *vollkommener* Übereinstimmung mit der bisherigen Quantisierung.

Dem Ergebnis kommt jedoch für die Anwendung auf die Bandenspektren *keine* Bedeutung zu. Denn wir werden so gleich mit der eigenartigen Tatsache bekannt werden, daß unsere Theorie für den Rotator mit *freier* Achse ein *anderes* Resultat ergibt. *Und das gilt allgemein.* Es ist bei der Anwendung der Undulationsmechanik nicht gestattet, zur Vereinfachung der Rechnung die Bewegungsfreiheit des Systems stärker beschränkt zu denken, als sie wirklich beschränkt *ist*, selbst wenn man auf Grund der Integrale der mechanischen Gleichungen weiß, daß das System bei der einzelnen Bewegung von bestimmten Freiheiten nicht Gebrauch macht. Für die Mikromechanik ist eben das System der mechanischen Grundgleichungen ganz und gar nicht mehr zuständig, die einzelnen Bahnkurven, von denen es spricht, haben dort keine Sonderexistenz mehr. Ein Wellenvorgang erfüllt den *ganzen* Phasenraum. Daß für einen Wellenvorgang sogar schon die *Anzahl* der Dimensionen, in denen er sich abspielt, etwas sehr wesentliches ist, ist wohlbekannt.

3. Der starre Rotator mit freier Achse.

Führt man als Koordinaten ein die Polarwinkel der Kernverbindungsline, ϑ , φ , so lautet die kinetische Energie als Funktion der Impulse

$$(32) \quad T = \frac{1}{2A} \left(p_\vartheta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \vartheta} \right).$$

Der Form nach ist das die kinetische Energie eines Massenpunktes, der auf eine Kugelfläche gezwungen ist. Die Laplacesche Operation ist daher einfach der von den Polarwinkeln abhängige Teil des räumlichen Laplaceschen Ope-

rators und die Schwingungsgleichung (18'') erhält folgende Gestalt

$$(33) \quad \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{8\pi^2 A E}{h^2} \psi = 0.$$

Die Forderung, das ψ auf der Kugelfläche eindeutig und stetig sein soll, führt bekanntlich auf die Eigenwertbedingung

$$(34) \quad \frac{8\pi^2 A}{h^2} E = n(n+1); \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Eigenfunktionen sind bekanntlich die Kugelflächenfunktionen. — Die Energieniveaus sind also

$$(34') \quad E_n = \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A}; \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

Diese Bestimmung weicht von allen bisherigen (außer vielleicht von der Heisenbergschen?) ab. Doch war man vom Experiment her dazu geführt worden, in der Formel (31) für n „halbzahlige“ Werte zu setzen, unter verschiedenen Begründungen. Man erkennt, daß Formel (34') praktisch dasselbe leistet, wie (31) mit halbzahligem n . Denn es ist ja

$$n(n+1) = \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{4}.$$

Der Unterschied liegt also bloß in einer kleinen additiven Konstante, die Niveaudifferenzen in (34') sind dieselben wie bei „halbzahliger Quantelung“. Das gilt auch noch für die Anwendung auf die kurzwelligen Banden, bei denen das Trägheitsmoment infolge des „Elektronensprunges“ im Anfangs- und Endzustand verschieden ist. Denn es tritt ja höchstens zu *allen* Linien einer Bande ein kleines konstantes Zusatzglied hinzu, das im großen „Elektronenterm“ oder auch im „Kernschwingungsterm“ untergeht. Übrigens erlaubt unsere bisherige Analyse durchaus nicht, von diesem kleinen Zusatzglied etwa als

$$\frac{1}{4} \frac{h^2}{8\pi^2} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{A'} \right)$$

in wohldefinierter Weise zu sprechen. Die Vorstellung des durch „Quantenbedingungen“ für die Elektronenbewegungen und Kernschwingungen festgelegten Trägheitsmomentes fällt aus dem ganzen hier verfolgten Ideenkreis heraus. Wir werden in der nächsten Ziffer zeigen, wie man näherungsweise wenig-

stens die Kernschwingungen und die Rotationen des zweiatomigen Moleküls gleichzeitig behandeln kann durch Synthese der unter 1. und 3. behandelten Fälle.¹⁾ — Erwähnen möchte ich noch, daß der Wert $n = 0$ nicht dem Verschwinden der Wellenfunktion ψ , sondern einem konstanten Wert derselben entspricht, mithin einer Schwingung mit konstanter Amplitude auf der ganzen Kugelfläche.

4. Der unstarre Rotator (zweiatomiges Molekül).

Nach der am Ende von Ziff. 2. gemachten Bemerkung müssen wir das Problem von Haus aus mit allen seinen sechs Freiheitsgraden ansetzen, die es wirklich besitzt. Wir wählen zunächst die kartesischen Koordinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ der beiden Moleküle, deren Massen m_1, m_2 seien. r sei ihr Abstand. Die potentielle Energie sei

$$(35) \quad \begin{cases} V = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu (r - r_0)^2; \\ r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}. \end{cases}$$

Hier möge

$$(36) \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

die „resultierende Masse“ sein. Dann ist ν_0 die mechanische Eigenfrequenz der Kernschwingung bei festgehaltener Kernverbindungsline. r_0 ist der Abstand, in dem die potentielle Energie ein Minimum ist. All dies ist im Sinne der gewöhnlichen Mechanik gemeint.

Für die Schwingungsgleichung (18'') erhält man folgendes

$$(37) \quad \begin{cases} \frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_1^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_2^2} \right) \\ + \frac{8\pi^2}{h^2} [E - 2\pi^2 \nu_0^2 \mu (r - r_0)^2] \psi = 0. \end{cases}$$

Wir führen als neue unabhängige Variable ein $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$:

$$(38) \quad \begin{cases} x = x_1 - x_2 & (m_1 + m_2) \xi = m_1 x_1 + m_2 x_2 \\ y = y_1 - y_2 & (m_1 + m_2) \eta = m_1 y_1 + m_2 y_2 \\ z = z_1 - z_2 & (m_1 + m_2) \zeta = m_1 z_1 + m_2 z_2 \end{cases}$$

¹⁾ Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. S. 833. Die anharmonischen Zusatzglieder in der potentiellen Energie ziehen wir hier noch nicht in Betracht.

Die Umrechnung ergibt

$$(37') \quad \begin{cases} \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{m_1 + m_2} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial \zeta^2} \right) \\ + [a'' - b'(r - r_0)^2] \psi = 0, \end{cases}$$

wobei zur Abkürzung

$$(39) \quad a'' = \frac{8\pi^2 E}{h^2} \quad b' = \frac{16\pi^4 \nu_0^2 \mu}{h^2}.$$

Nun können wir für ψ ansetzen das Produkt einer Funktion der relativen Koordinaten x, y, z und einer Funktion der Schwerpunktskoordinaten ξ, η, ζ :

$$(40) \quad \psi = f(x, y, z) g(\xi, \eta, \zeta).$$

Für g erhält man die Bestimmungsgleichung

$$(41) \quad \frac{1}{m_1 + m_2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2} \right) + \text{Const.} g = 0.$$

Sie ist von derselben Gestalt wie diejenige, die sich für die kräftefreie Bewegung eines Massenpunktes von der Masse $m_1 + m_2$ ergeben würde. Der Konstante würde in diesem Fall die Bedeutung

$$(42) \quad \text{Const.} = \frac{8\pi^2 E_t}{h^2}$$

zukommen, wo E_t die Translationsenergie des genannten Massenpunktes. Wir denken diesen Wert in (41) eingetragen. Welche Werte für E_t als Eigenwerte zulässig sind, hängt nun davon ab, ob den ursprünglichen Koordinaten und damit auch den Schwerpunktskoordinaten der ganze unendliche Raum zur Verfügung steht, ohne daß neue potentielle Energien auftreten oder nicht. Im ersten Fall ist jeder nichtnegative Wert zulässig, jeder negative unzulässig. Denn wenn E_t nicht negativ ist, und u dann, besitzt (41) Lösungen, die nicht identisch verschwinden und doch im ganzen Raum endlich bleiben. Beendet sich aber das Molekül in einem „Kasten“, so ist dieser als Randbedingung für die Funktion g aufzufassen, oder konsequenter gesprochen: die Gleichung (41) wird an der Kastenwand infolge des Auftretens weiterer potentieller Energien sehr abrupt ihre Gestalt ändern. Dadurch wird eine diskrete Menge von E_t -Werten als Eigenwerte ausgesondert. Es handelt sich um die „Quantelung der Translationsbewegung“, von der ich

schon neulich die Hauptzüge besprochen und gezeigt habe, daß sie zur Einsteinschen Gastheorie führt.¹⁾

Für den von den relativen Koordinaten x, y, z abhängigen Faktor f der Schwingungsfunktion ψ ergibt sich nun die Bestimmungsgleichung:

$$(43) \quad \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \right) + [a' - b'(r - r_0)^2] f = 0,$$

wobei zur Abkürzung

$$(39') \quad a' = \frac{8\pi^2(E - E_t)}{h^2}.$$

Wir führen nun für x, y, z Polarkoordinaten r, ϑ, φ ein (was mit der bisherigen Verwendung des Zeichens r im Einklang ist). Nach Multiplikation mit μ erhält man:

$$(43') \quad \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial f}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} \right\} + [\mu a' - \mu b'(r - r_0)^2] f \right\} = 0.$$

Neuerliche Aufspaltung von f . Der von den Polarwinkeln abhängige Faktor ist eine Kugelflächenfunktion. Ordnung n . Die geschweifte Klammer ist $-n(n+1)f$. Wir denken dies eingetragen, lassen einfachheitshalber das Zeichen f stehen für den von r abhängigen Faktor. Sodann wird als neue *abhängige* Variable eingeführt

$$(44) \quad \chi = r f$$

und sodann als neue *unabhängige* Variable

$$(45) \quad \varrho = r - r_0.$$

Die Umrechnung ergibt:

$$(46) \quad \frac{\partial^2 \chi}{\partial \varrho^2} + \left[\mu a' - \mu b' \varrho^2 - \frac{n(n+1)}{(r_0 + \varrho)^2} \right] \chi = 0.$$

Bis hierher ließ sich die Rechnung streng führen. Jetzt machen wir eine Annäherung, die, ich weiß es wohl, einer strengeren Begründung bedürfte, als ich hier dafür geben werde. Wir vergleichen (46) mit der früher behandelten Gleichung (22'), mit welcher sie im Bau übereinstimmt, sich nur im Koeffizienten der unbekannten Funktion um Glieder von der relativen Größenordnung ϱ/r_0 unterscheidet. Man sieht das, wenn man entwickelt:

1) Physik. Ztschr. 27. S. 95. 1926.

$$(47) \quad \frac{n(n+1)}{(r_0 + \varrho)^2} = \frac{n(n+1)}{r_0^2} \left(1 - \frac{2\varrho}{r_0} + \frac{3\varrho^2}{r_0^2} - + \dots \right),$$

in (46) einsetzt, nach Potenzen von ϱ/r_0 ordnet und für ϱ die nur um eine kleine Konstante verschiedene Variable einführt:

$$(48) \quad \varrho' = \varrho - \frac{n(n+1)}{r_0^3 \left(\mu b' + \frac{3n(n+1)}{r_0^4} \right)}.$$

Gleichung (46) erhält dann die Gestalt:

$$(46') \quad \frac{\partial^2 \chi}{\partial \varrho'^2} + \left(a - b \varrho'^2 + \left[\frac{\varrho'}{r_0} \right] \right) \chi = 0$$

mit den Abkürzungen

$$(49) \quad \begin{cases} a = \mu a' - \frac{n(n+1)}{r_0^2} \left(1 - \frac{n(n+1)}{r_0^4 \mu b' + 3n(n+1)} \right) \\ b = \mu b' + \frac{3n(n+1)}{r_0^4}. \end{cases}$$

Das Zeichen $[\varrho'/r_0]$ in (46') meint Glieder, welche gegen das kleinste noch berücksichtigte Glied von der Ordnung ϱ'/r_0 klein sind.

Nun wissen wir von der Gleichung (22'), mit der wir (46') jetzt vergleichen, daß deren *erste* Eigenfunktionen nur in einem kleinen Bereich beiderseits des Nullpunktes merklich von Null verschieden sind. Erst für höhere Ordnungszahl dehnen sie sich allmählich weiter aus. Bei mäßiger Ordnungszahl ist der Bereich für die Gleichung (46'), wenn man darin das Glied $[\varrho'/r_0]$ *fortläßt* und die Größenordnung der Molekülkonstanten einsetzt, tatsächlich klein gegen r_0 . Wir ziehen daraus den, ich wiederhole es, unstrengen Schluß, daß man auf diese Weise für die ersten Eigenfunktionen innerhalb des Bereichs, wo sie überhaupt merklich von Null verschieden sind, und auch für die ersten *Eigenwerte* eine brauchbare Näherung erhält. Aus der damaligen Eigenwertbedingung (25) leitet man nun in leichter Rechnung, indem man die Abkürzungen (49), (39') und (39) wieder auflöst und die kleine Größe

$$(50) \quad \varepsilon = \frac{n(n+1)h^2}{16\pi^4 r_0^2 \mu^2 r_0^4} = \frac{n(n+1)h^2}{16\pi^4 r_0^2 A^2}$$

als neue Abkürzung einführt, folgende *Energienstufen* ab:

$$(51) \quad \begin{cases} E = E_t + \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A} \left(1 - \frac{\varepsilon}{1+3\varepsilon} \right) + \frac{2l+1}{2} h v_0 \sqrt{1+3\varepsilon} \\ (n = 0, 1, 2, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots), \end{cases}$$



worin noch

(52)

$$A = \mu r_0^2$$

für das *Trägheitsmoment* geschrieben ist.

ϵ ist, in der Sprache der klassischen Mechanik, das Quadrat des Verhältnisses der Rotationsfrequenz zur Schwingungsfrequenz ν_0 ; es ist demnach, bei der Anwendung auf das Molekül, wirklich eine kleine Größe und die Formel (51) hat, von dieser kleinen Korrektur und von den schon früher besprochenen Abweichungen abgesehen, den gewohnten Bau. Sie ist die Synthese von (25') und (34'), wobei noch E_i als Repräsentant der Translationsenergie hinzukommt. Hervorzuheben ist, daß die Güte der Näherung nicht allein nach der Kleinheit von ϵ zu beurteilen ist, es darf auch l nicht zu groß sein. Doch kommen für l ja *praktisch* nur kleine Zahlen in Betracht.

Die ϵ -Korrekturen in (51) berücksichtigen *noch nicht* die Abweichung der Kernschwingungen vom reinharmonischen Typus. Daher ist ein Vergleich mit der Kratzerschen Formel (s. Sommerfeld, l. c.) und mit der Erfahrung noch untunlich. Ich wollte den Fall vorläufig nur als Beispiel dafür bringen, daß und in welcher Weise der anschauliche Begriff der *Gleichgewichtskonfiguration* des Kernsystems auch in der Undulationsmechanik seine Bedeutung beibehält, indem die Wellenamplitude ψ praktisch nur in einer kleinen Umgebung der Gleichgewichtskonfiguration von Null verschieden ist. Die unmittelbare Interpretation dieser von *sechs* Variablen abhängigen Wellenfunktion im *dreidimensionalen* Raum stößt allerdings zunächst auf Schwierigkeiten begrifflicher Natur.

Auf das Rotationsschwingungsproblem der zweiatomigen Molekel unter *Berücksichtigung* der anharmonischen Glieder in der Bindungsenergie wird demnächst zurückzukommen sein. Der von Kratzer mit großem Geschick für die klassisch-mechanische Behandlung ausgewählte Ansatz ist auch für die Undulationsmechanik der geeignete. Man muß aber, um die Rechnung so weit zu treiben, als es für die Feinheiten der Bandenstruktur nötig ist, von der Theorie der *Störung der Eigenwerte und Eigenfunktionen* Gebrauch machen, d. i. der Änderung, die ein bestimmter Eigenwert und die zugehörigen Eigenfunktionen einer Differentialgleichung erfahren, wenn man dem Koeffizienten der unbekannten Funktion in der Differen-

tialgleichung ein kleines „Störungsglied“ hinzufügt. Diese „Störungstheorie“ ist das vollkommene Gegenstück zu derjenigen der klassischen Mechanik, nur ist sie einfacher aus dem Grunde, weil wir uns in der Undulationsmechanik durchweg im Gebiet *linearer* Relationen bewegen. In erster Näherung ergibt sich die Aussage, daß die Eigenwertstörung gleich ist dem „über die ungestörte Bewegung“ gemittelten Störungsglied.

Die Störungstheorie erweitert die analytische Greifweite der neuen Theorie außerordentlich. Als praktisch wichtiges Ergebnis möchte ich schon hier anführen, daß der *Starkeffekt* erster Ordnung mit der durch die Erfahrungsbestätigung unantastbar gewordenen Epsteinschen Formel wirklich vollkommen übereinstimmend gefunden wird.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 23. Februar 1926.)