

## Mehrkörperproblem und Resonanz in der Quantenmechanik.

Von **W. Heisenberg** in Kopenhagen.

(Eingegangen am 11. Juni 1926.)

Die Arbeit versucht, eine Grundlage für die quantenmechanische Behandlung des Mehrkörperproblems zu geben. Zu diesem Zwecke wird ein für die Quantenmechanik des Mehrkörperproblems charakteristisches Resonanzphänomen ausführlich untersucht und ein Zusammenhang der auf Grund dieser Untersuchung gewonnenen Resultate mit der Einstein-Boseschen Abzählung und dem Paulischen Verbot äquivalenter Bahnen hergestellt.

Die Quantenmechanik ist bisher nur auf Systeme, die aus einem beweglichen Massenpunkt bestehen, angewandt worden. An dieser Beschränkung waren in erster Linie die mathematischen Schwierigkeiten schuld, die einer Berechnung der einzelnen Amplitudenelemente bisher im Wege standen. In der letzten Zeit ist in dieser Frage ein außerordentlicher Fortschritt erzielt worden durch die bedeutungsvollen Untersuchungen, in denen Schrödinger<sup>1)</sup>, ausgehend von der de Broglieschen<sup>2)</sup> Wellentheorie der Materie, einen neuen mathematisch wesentlich bequemeren Zugang zum Gebiet der Quantenmechanik entdeckt hat. Ebenso, wie seinerzeit eine große formale Ähnlichkeit der klassischen Mechanik mit einer geometrischen Optik in mehrdimensionalen Räumen von Hamilton aufgedeckt und zur Grundlage für die wirksamste mathematische Behandlungsweise klassischer Probleme ausgebaut wurde, so besteht nach Schrödinger eine große formale Ähnlichkeit der Quantenmechanik mit einer Wellenoptik in mehrdimensionalen Räumen, die auch hier zur wirksamsten mathematischen Behandlungsweise quantenmechanischer Probleme führt. Bei einem System von  $f$  Freiheitsgraden ersetzt Schrödinger das quantenmechanische Problem durch eine Eigenwertaufgabe in einem Raum von  $f$  Dimensionen; die Energien der stationären Zustände sind die Eigenwerte des Problems; die Matrizelemente erscheinen als Koeffizienten einer Entwicklung nach Eigenfunktionen; wenn die Eigenfunktionen gefunden sind, können die Amplitudenelemente durch reine Quadraturen ermittelt werden. In der physikalischen Interpretation des mathematischen Formalismus besteht jedoch ein Unterschied

<sup>1)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734, 1926.

<sup>2)</sup> L. de Broglie, Ann. de phys. (10) **3**, 22, 1925.

zwischen Schrödingers und unserer Auffassung. Wegen der mathematischen Äquivalenz des Schrödingerschen Verfahrens mit der Quantenmechanik könnte allerdings die Frage nach dem den Gleichungen zugrunde liegenden physikalischen Geschehen einstweilen als eine unsere Anschauung betreffende Zweckmäßigkeitfrage betrachtet werden; aber nur solange wir nicht versuchen, auf Grund der einmal gewählten anschaulichen Bilder die Grundlage dieser Quantentheorie zu erweitern. Um ein spezielles Beispiel zu nennen: Für die hier zu behandelnden Mehrkörperprobleme möchten wir einen direkten Anschluß an die der Quantenmechanik zugrunde liegenden Gesichtspunkte verlangen, während Schrödingers Darstellungsweise<sup>1)</sup> wesentliche Änderungen der bisherigen Gleichungen als möglich erscheinen läßt. Aber selbst, wenn man sich nur auf die Diskussion der Anschauungsfrage beschränkt, so glaube ich, daß es Fälle gibt, in denen die Wellenvorstellung gezwungener ist, als die Veranschaulichung durch die Bewegung von Korpuskeln in Räumen, in denen eine nichtklassische Kinematik gilt. Man denke etwa an die Vorstellung des rotierenden Elektrons. Soviel ich sehen kann, stellt auch das Schrödingersche Verfahren nicht eine konsequente Wellentheorie der Materie im Sinne de Broglies dar. Der Übergang zum Raum von  $f$  Dimensionen und die Berechnung der Wellengeschwindigkeit aus der gegenseitigen potentiellen Energie von Partikeln bedeutet eine Anleihe bei den Begriffen der Korpuskulartheorie. Selbst wenn sich eine konsequente Wellentheorie der Materie im gewöhnlichen dreidimensionalen Raum entwickeln ließe, dem Programm de Broglies und Einsteins entsprechend, so wäre dadurch kaum eine erschöpfende Beschreibung der atomistischen Vorgänge in unseren gewöhnlichen Raum-Zeitbegriffen gewonnen. Eben in Anbetracht der immer mehr zutage kommenden engen Analogie von Licht und Materie möchte man glauben, daß eine solche Wellentheorie der Materie ebensowenig eine vollständige Beschreibung unserer atomistischen Erfahrungen ermöglichte wie die Wellentheorie des Lichtes eine Deutung der optischen Erfahrungen. In Anbetracht dieser Analogie scheint es mir eine der wichtigsten Seiten der Quantenmechanik, daß sie auf der Korpuskularvorstellung der Materie basiert ist; freilich handelt es sich dabei nicht um eine Beschreibung der Bewegungen von Korpuskeln in unseren gewöhnlichen Raum-Zeitbegriffen. Dies konnte man auch kaum erwarten; denn selbst wenn sich die Korpuskeln als Singularitäten der metrischen Struktur des

---

<sup>1)</sup> Vgl. E. Schrödinger, l. c., Fußnote auf S. 750.

Raumes herausstellen sollten, wie es der Wunsch der Kontinuumstheorien ist, so wäre dies wohl keine Beschreibung in unseren gewöhnlichen Raum-Zeitbegriffen — es sei denn, man rechnet einen Raum, dessen Maßbestimmung von der Euklidischen wesentlich abweicht, zu den „gewöhnlichen“ Räumen.

Doch sollen hier nicht länger die physikalischen Schwierigkeiten diskutiert werden, die beim jetzigen Stande der Theorie doch nicht gelöst werden können. Wir sind damit zufrieden, festzustellen, daß das Schrödingersche Verfahren und die Quantenmechanik sich gegenseitig ergänzen, sowohl in der mathematischen Durchführung wie in der Schöpfung anschaulicher Bilder und Analogien, die es uns ermöglichen, tiefer als bisher in das physikalische Wesen der Vorgänge in sehr kleinen Räumen einzudringen.

Das Ziel unserer Untersuchung ist die quantenmechanische Behandlung der Systeme, die aus mehreren Massenpunkten bestehen. Eine solche Behandlung scheint zunächst auf erhebliche Schwierigkeiten zu stoßen: Die Züge der de Broglieschen Wellentheorie, die zur Einstein-Boseschen <sup>1)</sup> Statistik führen, scheinen kein Analogon in der Quantenmechanik zu besitzen; Zusatzregeln, wie etwa das Paulische Verbot äquivalenter Bahnen <sup>2)</sup>, haben in dieser Form im mathematischen Schema der Quantenmechanik keinen Platz. Man könnte also an ein Versagen der Quantenmechanik beim Problem der äquivalenten Bahnen denken. Schließlich mag noch an eine bekannte Schwierigkeit bei der quantitativen Deutung der Spektre erinnert werden: Der Abstand zwischen Singlett- und Triplettssystem in den Spektren der Erdalkalien und im Heliumspektrum ist um Größenordnungen zu weit, als daß er einfach als Unterschied in der magnetischen Wechselwirkungsenergie zweier rotierenden Elektronen aufgefaßt werden könnte.

Das Ziel der folgenden Untersuchungen ist eine genauere Analyse der Aussagen, die man bei konsequenter Anwendung der Quantenmechanik über das Mehrelektronenproblem machen kann. Um das Resultat vorweg zu nehmen: Die oben erwähnten Schwierigkeiten lösen sich bei dieser Analyse ganz von selbst, und es läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Bose-Einsteinschen Abzählung und der Quantenmechanik herstellen.

---

<sup>1)</sup> N. S. Bose, ZS. f. Phys. **26**, 178, 1924. Die für uns in Betracht kommende Anwendung dieser Statistik auf die Materieteilchen ist gegeben von A. Einstein, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1924, S. 261; 1925, S. 3, 8.

<sup>2)</sup> W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

§ 1. Das denkbar einfachste Mehrkörperproblem ist ein System zweier gekoppelter Oszillatoren. Bekanntlich läßt sich ein solches System, solange die Wechselwirkungsenergie eine quadratische Funktion der Koordinaten ist, stets zerlegen in zwei ungekoppelte Oszillatoren. Man kann nicht zweifeln, daß dieses letztere Problem nach der Quantenmechanik ohne neue Annahmen behandelt werden kann; also auch das erstere. Zugleich besitzt dieses Beispiel alle charakteristischen Eigenschaften der quantentheoretischen Mehrkörperprobleme, und es lassen sich durch die genauere Analyse dieses einfachen Modells schon alle Resultate ableiten, die später zur Erklärung der Spektren benötigt werden. Das Oszillatorbeispiel hat noch den weiteren Vorteil, daß kaum Unterschiede zwischen der Behandlung nach der klassischen Theorie, der bisherigen Quantentheorie und der Quantenmechanik bestehen; zu jedem quantentheoretischen Resultat gibt es hier ein einfaches klassisch-mechanisches Analogon. Auf dieses klassisch-mechanische Analogon werden wir später bei der Behandlung allgemeinerer quantenmechanischer Systeme mehr oder weniger verzichten müssen.

Es ist ein charakteristischer Zug der Atomsysteme, daß die Teilsysteme, aus denen sie zusammengesetzt werden können, nämlich die Elektronen, gleich und gleichen Kräften unterworfen sind. Um diesen Zug in unserem Beispiel wiederzufinden, setzen wir als Hamiltonsche Funktion an:

$$H = \frac{1}{2m} p_1^2 + \frac{m}{2} \omega^2 q_1^2 + \frac{1}{2m} p_2^2 + \frac{m}{2} \omega^2 q_2^2 + m \lambda q_1 q_2; \quad (1)$$

die Frequenzen und Massen der beiden zu koppelnden Oszillatoren werden also als gleich angenommen. In (1) bedeuten  $q_1, q_2$  die Koordinaten,  $p_1, p_2$  die Impulse,  $m$  und  $\omega$  Masse bzw. Frequenz der Oszillatoren,  $\lambda$  die Konstante der Wechselwirkung. Durch die bekannte Transformation:

$$q'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 + q_2); \quad q'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2) \quad (2)$$

geht (1) über in

$$H = \frac{1}{2m} p_1'^2 + \frac{m}{2} \omega_1'^2 q_1'^2 + \frac{1}{2m} p_2'^2 + \frac{m}{2} \omega_2'^2 q_2'^2, \quad (3)$$

wobei

$$\omega_1'^2 = \omega^2 + \lambda, \quad \omega_2'^2 = \omega^2 - \lambda. \quad (4)$$

$H$  zerfällt jetzt additiv in zwei Oszillatorenenergien, die den beiden „Hauptschwingungen“ entsprechen. Ist nur die erste  $q'_1$  angeregt, so schwingen die beiden Partikel in gleicher Phase nach der gleichen Seite,

ist nur  $q'_2$  angeregt, so schwingen sie gleichzeitig nach entgegengesetzten Seiten oder, in anderen Worten, mit einer Phasendifferenz  $\pi$  (Fig. 1).

Die Energien der stationären Zustände des ganzen Systems werden dargestellt durch die Gleichung

$$H_{n'_1, n'_2} = \frac{\omega'_1 \hbar}{2\pi} \left( n'_1 + \frac{1}{2} \right) + \frac{\omega'_2 \hbar}{2\pi} \left( n'_2 + \frac{1}{2} \right), \quad (5)$$

wo  $n'_1$  und  $n'_2$  ganze Zahlen sind. Bezeichnet man einen Term durch das Symbol  $n'_1 n'_2$ , so kommt man zum Termschema von Fig. 2. Auf die Unterscheidung von + und . in Fig. 2 soll einstweilen nicht geachtet werden.

Wir wollen jetzt die möglichen Übergangsprozesse untersuchen. Um eine möglichst enge Analogie zu den Atomsystemen herzustellen, nehmen wir an, daß die beiden Oszillatoren aus geladenen Teilchen bestehen, die auf der gleichen Linie um den gleichen, entgegengesetzt zu den Teilchen geladenen Punkt schwingen können. Das elektrische Dipolmoment ist dann im wesentlichen gegeben durch  $q_1 + q_2$ . Daraus folgt, was aus Fig. 1 unmittelbar einleuchtet, daß nur die erste Hauptschwingung ein elektrisches Moment hat. Es kommen in dieser Näherung also nur Übergänge von  $n'_1$  um 1, also in Fig. 2 nur Übergänge vertikaler Richtung vor. Durch das Dipolmoment ist aber die Strahlung nur in erster Näherung gegeben. Auch die Quadrupole und die höheren Pole geben zu Strahlung geringerer Größenordnung Anlaß. Diese höheren Glieder in der Ausstrahlung sind durch homogene symmetrische Funktionen zweiten, dritten usw. Grades in  $q_1$  und  $q_2$  und deren zeitlichen Differentialquotienten gegeben. Ersetzt man  $q_1$  und  $q_2$  nach (2) durch  $q'_1$  und  $q'_2$ , so entstehen homogene Funktionen zweiten, dritten usw. Grades

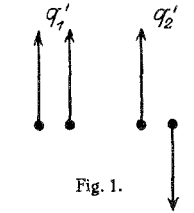


Fig. 1.

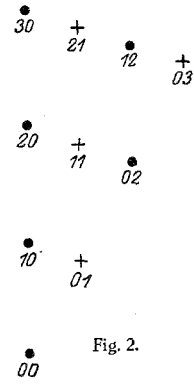


Fig. 2.

in  $q'_1$  und  $q'_2$ , die wegen der Symmetrie in  $q_1$  und  $q_2$  die Koordinate  $q'_2$  samt deren zeitlichen Differentialquotienten nur in einer geraden Anzahl von Faktoren enthalten können. Dies bedeutet, daß sich auch bei Einrechnung aller höheren Näherungen in der Strahlung  $n'_2$  stets nur um eine gerade Zahl ändern kann. Das Termschema der Fig. 2 kann also in zwei Teilsysteme (+ und .) zerlegt werden, derart, daß nur Kombinationen innerhalb der Systeme + bzw. ., nie aber Interkombinationen

möglich sind. Nicht einmal durch Stoßprozesse ist ein Übergang vom einen zum anderen System möglich, da ja die Wahrscheinlichkeit eines Überganges durch Stoß als Kombination von Anregungen aller (Dipol-, Quadrupol- usw.) Momente betrachtet werden kann. Das Nichtvorhandensein der Interkombinationen ist aber fest geknüpft an die ursprüngliche Gleichheit der zu koppelnden Oszillatoren. Sobald bezüglich der Masse oder der Frequenz ein kleiner Unterschied zwischen beiden Oszillatoren vorhanden war, treten Interkombinationen eben von der relativen Stärke jenes (relativen) Unterschiedes auf. Nehmen wir aber einmal die ursprüngliche Gleichheit der Oszillatoren an. Dann tritt wegen jenes Mangels an Interkombinationen in der quantenmechanischen Behandlung des Problems eine charakteristische Unbestimmtheit auf. Sind in der Natur beide Termsysteme  $+$  und  $.,$  oder nur das eine System  $.,$  oder  $+$  realisiert? Von einer quantenmechanischen Lösung eines Problems wird ja nur verlangt, daß das ihr entsprechende Termschema „geschlossen“ sei, d. h. daß es alle und nur die Terme enthalte, die mit irgendwelchen von ihnen kombinieren können, und daß alle Übergangswahrscheinlichkeiten zu nicht vorhandenen Termen verschwinden. Es ist also sowohl das System der  $.,$  wie das der  $+$  für sich eine quantenmechanische Lösung des Problems (1), ebenso die Kombination beider Systeme. Diese Unbestimmtheit der quantenmechanischen Lösung scheint mir das wesentlichste Ergebnis dieser Untersuchung. Sie gibt ebensoviel Freiheit, daß die Forderungen der Bose-Einsteinschen Abzählung und das Paulische Verbot äquivalenter Bahnen ungezwungen dem System der Quantenmechanik eingefügt werden können. Vor der genaueren Untersuchung dieses Sachverhalts möchte ich zeigen, daß gekoppelte Systeme sich in der Quantenmechanik stets ähnlich wie das eben erläuterte Beispiel verhalten.

§ 2. In der klassischen Theorie können zwei periodisch schwingende Systeme nur dann in eigentliche Resonanz treten, wenn die Frequenz des einzelnen Systems von der Energie des Systems unabhängig und für beide Systeme ungefähr gleich ist. Man kann von Resonanz in diesem Sinne also nur bei harmonischen Oszillatoren sprechen. In der Quantenmechanik treten — im Einklang mit den allgemeinsten Erfahrungen — zwei Atomsysteme immer dann in Resonanz, wenn die Absorptionsfrequenz des einen Systems mit der Emissionsfrequenz des anderen oder umgekehrt übereinstimmt; wegen des den quantenmechanischen Gleichungen innewohnenden Charakters von Linearität ist also die Resonanz in der Quantenmechanik ein viel allgemeineres Phänomen als in der klassischen Theorie.

Zur näheren Untersuchung nehmen wir zwei völlig gleiche Systeme  $a$  und  $b$  von je  $f$  Freiheitsgraden an, die durch eine in beiden Systemen symmetrische Wechselwirkungsenergie  $\lambda H^1$  gekoppelt werden. Die einzelnen Systeme  $a$  und  $b$  sollen nicht entartet sein. Die Energien ihrer stationären Zustände sind durch  $H_n^a$  bzw.  $H_m^b$  gegeben.

Faßt man zunächst ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung die beiden Systeme zu einem einzigen zusammen, so ist die Gesamtenergie des stationären Zustandes „ $n, m$ “ gegeben durch

$$H_{nm} = H_n^a + H_m^b. \tag{6}$$

Das Gesamtsystem besitzt nun die für die Resonanz charakteristische Entartung: wegen

$$H_{nm} = H_{mn} \tag{7}$$

ist jeder Eigenwert doppelt, mit Ausnahme der Eigenwerte, für die  $n = m$ . In anderen Worten: Es tritt immer dann Resonanz ein, wenn die beiden Systeme ursprünglich nicht im gleichen Zustand waren; dann ergibt die Vertauschung der beiden Systeme die gleiche Energie; nur bei äquivalenten Zuständen der Teilsysteme fällt die Resonanz (oder die Entartung) fort. Ein Beispiel für ein in dieser Weise entstehendes Termspektrum ist schematisch in Fig. 3 gegeben. In dem durch die Wechselwirkung gestörten System wird die Entartung aufgehoben. Es entsteht eine säkulare Schwebung, bei der die Energie zwischen den beiden Teilsystemen hin und her pulsiert. Formal ist der Zusammenhang folgender: Die Zusatzenergie  $W^1$  des gestörten Systems ist in erster Näherung gegeben durch den Zeitmittelwert von  $H^1$  über die ungestörte Bewegung. Dieser Mittelwert wird im allgemeinen noch Glieder enthalten, die Übergängen entsprechen, bei denen die Systeme  $a$  und  $b$  den Platz tauschen.

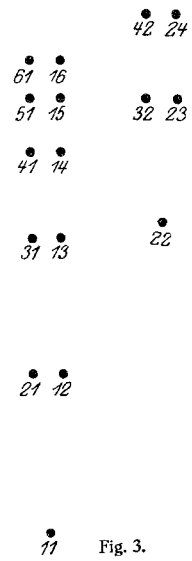


Fig. 3.

Man muß daher eine kanonische Transformation ausführen so, daß  $W^1$  eine Diagonalmatrix wird. Die Rechnung ist in der Arbeit<sup>1)</sup> Quantenmechanik II, S. 589, angegeben. Die kanonische Transformation soll sein

$$W^1 = S^{-1} \bar{H}^1 S, \tag{8}$$

$$q' = S^{-1} q S, \tag{9}$$

<sup>1)</sup> M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. 35, 557, 1926.

$S$  ist eine Matrix, die wie  $\overline{H^1}$  nur Diagonalglieder enthält und Glieder, die Übergängen zwischen Zuständen gleicher Energie entsprechen. Für die nicht entarteten Zustände sind die Diagonalglieder 1. Es sind nun die zwei linearen Gleichungen mit den beiden Unbekannten  $S_{nm}$ ,  $S_{mn}$  zu lösen:

$$\left. \begin{aligned} W^1 S_{nm} - H^1(nm, nm) S_{nm} - H^1(nm, mn) S_{mn} &= 0, \\ -H^1(mn, nm) S_{nm} + W^1 S_{mn} - H^1(mn, mn) S_{mn} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Hierin ist wegen der Symmetrie von  $H^1$  in den Systemen  $a$  und  $b$

$$H^1(nm, nm) = H^1(mn, mn), \quad H^1(nm, mn) = H^1(mn, nm). \quad (11)$$

Es ist zweckmäßig, die beiden durch Nullsetzen der Determinante aus (10) folgenden Lösungen für  $W^1$  wieder mit  $nm$  und  $mn$  zu numerieren. Es muß aber beachtet werden, daß diese

$$\begin{array}{cc} \bullet & + \\ 42 & 24 \\ \bullet & + \\ 61 & 16 \\ \bullet & + \\ 51 & 15 \\ \bullet & + \\ 41 & 14 \\ \bullet & + \\ 31 & 13 \\ \bullet & \\ 22 & \end{array}$$

Zahlen dann den Quantenzahlen  $n'$  der Hauptschwingungen in § 1 entsprechen und nicht die Zustände der einzelnen Teilsysteme charakterisieren. Vielmehr führen in jedem Zustand die beiden Teilsysteme die gleichen Bewegungen (in verschiedener Phase) aus. Die Lösungen von (10) lauten unter Berücksichtigung von (11):

$$\left. \begin{aligned} W_{nm}^1 &= H^1(nm, nm) + H^1(nm, mn), \\ S_{nm, nm} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad S_{mn, nm} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \\ W_{mn}^1 &= H^1(nm, nm) - H^1(nm, mn), \\ S_{nm, mn} &= \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad S_{mn, mn} = -\frac{1}{\sqrt{2}}. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Fig. 4.

Die Wirkung der Kopplung besteht zunächst darin, daß alle Energiewerte verschieden werden. Das Termspektrum ist jetzt durch Fig. 4 schematisch dargestellt.

Dieses Termspektrum läßt sich wieder — und dies ist das entscheidende Resultat — einteilen in zwei Termreihen, die in keiner Weise miteinander kombinieren können (+ und . in Fig. 4). Die Ausstrahlung wird nämlich wieder durch eine Funktion der  $p$  und  $q$  dargestellt sein, die bei der Vertauschung der beiden Teilsysteme den Wert



nicht ändert. Sei diese Funktion  $f$ , so gilt für deren Matrizelemente nach Ausführung der kanonischen Transformation (8):

$$f' = S^{-1} f S, \tag{13}$$

also wegen der Symmetrie von  $f$ :

$$\begin{aligned}
 & 1. \text{ Wenn } n_1 \neq m, n_2 \neq m, n \neq m_1, n \neq m_2, \\
 & \left. \begin{aligned}
 f'_{n_1 m, n_2 m} &= \frac{1}{2} (f_{n_1 m, n_2 m} + f_{m n_1, m n_2} + f_{n_1 m, m n_2} + f_{m n_1, n_2 m}) \\
 &= f_{n_1 m, n_2 m} + f_{n_1 m, m n_2}, \\
 f'_{n m_1, n m_2} &= \frac{1}{2} (f_{n m_1, n m_2} + f_{m_1 n, m_2 n} - f_{n m_1, m_2 n} - f_{m_1 n, n m_2}) \\
 &= f_{n m_1, n m_2} - f_{n m_1, m_2 n}, \\
 f'_{n_1 m, m n_2} &= \frac{1}{2} (f_{n_1 m, n_2 m} - f_{m n_1, m n_2} + f_{m n_1, n_2 m} - f_{n_1 m, m n_2}) = 0. \\
 f'_{n m_1, m_2 n} &= \frac{1}{2} (f_{m_1 n, m_2 n} - f_{n m_1, n m_2} + f_{m_1 n, n m_2} - f_{n m_1, m_2 n}) = 0.
 \end{aligned} \right\} \tag{14}
 \end{aligned}$$

2. Für Kombinationen mit Zuständen, in denen die Teilsysteme in „äquivalenten Zuständen“<sup>1)</sup> sind:

$$\left. \begin{aligned}
 f'_{n_1 m, m m} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{n_1 m, m m} + f_{m n_1, m m}) = \sqrt{2} f_{n_1 m, m m} \\
 f'_{m m_1, m m} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (f_{m_1 m, m m} - f_{n m_1, m m}) = 0.
 \end{aligned} \right\} \tag{15}$$

Die Interkombinationen zwischen den Termsystemen  $+$  und  $\cdot$  verschwinden also. Die Linienintensitäten innerhalb der beiden Termreihen sind in erster Näherung dieselben, wie die Intensitäten zwischen den entsprechenden ursprünglichen Termen des einzelnen Teilsystems ( $a$  und  $b$ ); denn die Amplituden vom Typus  $f_{n_1 m; m n_2}$ , die gleichzeitigen Übergängen beider Systeme entsprechen, verschwinden in erster Näherung. Nur bei Kombinationen mit denjenigen Zuständen, die äquivalenten Zuständen der Teilsysteme  $a$  und  $b$  entsprechen, ist nach (15) die Intensität in der einen Termreihe doppelt so groß, wie im ursprünglichen System, die andere Termreihe enthält keine solchen Zustände. Die „Gesamtintensität“ wird also in erster Näherung durch die Resonanz nicht geändert.

Die Einteilung in die beiden nicht kombinierenden Termreihen kann durch äußere Einwirkungen nicht verändert werden. Offenbar herrschen also hier genau dieselben Verhältnisse wie im speziellen Beispiel in § 1. Das Nichtauftreten der Interkombinationen ist wieder gebunden an die

<sup>1)</sup> Hier und in der ganzen Arbeit bezieht sich der Ausdruck „in äquivalenten Zuständen“ auf das ungestörte System. Im gestörten System führen ja die Teilsysteme stets gleiche Bewegungen mit verschiedener Phase aus.

Gleichheit der zu koppelnden Systeme; sobald das eine System vor dem anderen ausgezeichnet wird, treten Interkombinationen auf. Ferner hat die quantenmechanische Lösung wieder den oben betonten Grad von Unbestimmtheit; sowohl das System + bzw. · für sich allein, als auch die Kombination beider hat als vollständige Lösung des Problems zu gelten.

Es mag auch von Interesse sein, das eben geschilderte Resonanzproblem vom Standpunkt des Schrödingerschen Verfahrens aus zu betrachten. In den ursprünglichen Teilsystemen wird die normierte Schrödingersche Eigenfunktion  $\varphi_n^a$  bzw.  $\varphi_m^b$ , zu den Zuständen mit den Energien  $H_n^a$  bzw.  $H_m^b$  gehörig, als bekannt angenommen. Es gilt z. B. für das Matrizenelement  $n_1 n_2$  der Koordinate  $q_k^a$  des Systems  $a$ :

$$q_k^a(n_1, n_2) = \int \dots \int q_k^a \varphi_{n_1}^a \overline{\varphi_{n_2}^a} d q_1^a \dots d q_f^a.$$

(Der Strich über  $\varphi$  bedeutet: konjugiert komplexer Wert.)

Faßt man beide Systeme zu einem zusammen, so gehört zur Energie  $H_{n,m} = H_n^a + H_m^b$  die Eigenfunktion  $\varphi_n^a \varphi_m^b$ . Die zu den Lösungen (12) gehörigen Eigenfunktionen des gestörten Systems gehen aus denen des ungestörten durch eine lineare Transformation mit der Matrix  $\mathbf{S}$  hervor. Es gehört also zu

$$W_{nm}^1 \text{ die Eigenfunktion } \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^a \varphi_m^b + \varphi_m^a \varphi_n^b) \quad (16)$$

und

$$W_{mn}^1 \text{ die Eigenfunktion } \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_n^a \varphi_m^b - \varphi_m^a \varphi_n^b).$$

Das Nichtvorhandensein von Interkombinationen zwischen den beiden Teilsystemen folgt nun einfach daraus, daß ein Integral über eine in  $a$  und  $b$  symmetrische Funktion oder einen symmetrischen Operator  $f$  vom Typus

$$\int f \frac{1}{2} (\varphi_n^a \varphi_m^b + \varphi_m^a \varphi_n^b) (\overline{\varphi_n^a \varphi_m^b} - \overline{\varphi_m^a \varphi_n^b}) d q_1^a \dots d q_f^b \quad (17)$$

das Vorzeichen wechselt, wenn die Systeme  $a$  und  $b$  vertauscht werden, aber dabei doch den gleichen Wert behält: es muß also Null sein.

§ 3. Im folgenden soll als Beispiel die Anwendung dieser allgemeinen Theorie auf das Heliumatom kurz skizziert werden; auf die quantitative Durchführung möchte ich später zurückkommen.

1. Wir nehmen an, die Elektronen seien Punktladungen ohne Magnet und Drehimpuls. Dann entsteht ohne Wechselwirkung im wesentlichen das Schema der Fig. 3, mit Wechselwirkung das der Fig. 4. Die beiden

Systeme, in die das Termspektrum zerfällt, sind Par- und Orthohelium. Interkombinationen zwischen ihnen sind einstweilen nicht möglich. Da der Energieunterschied zwischen zwei entsprechenden Termen von Par- und Orthohelium zurückgeführt wird auf eine durch die Coulombschen Abstoßungskräfte der Elektronen hervorgerufene Resonanzschwebung, ist es verständlich, daß er im allgemeinen von der gleichen Größenordnung ist wie die durch die Abschirmung verursachte Abweichung des betreffenden Terms vom Wasserstoffterm. Ferner folgt aus Fig. 4, daß der 1 S-Term nur in einem der beiden Systeme vorhanden ist. Daß dieses System dasjenige ist, dessen Energiewerte im allgemeinen höher liegen, folgt aus der Rechnung. Die Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb des Ortho- bzw. Parheliumsystems sind in erster Näherung die gleichen wie die entsprechenden in Wasserstoff. Nur die Parhe-Übergänge zum 1 S-Term sollten in größter Annäherung doppelt so häufig sein.

Wollte man sich von der Bewegung der Elektronen im Atom ein der quantenmechanischen Lösung einigermaßen entsprechendes anschauliches Bild machen, so müßte man sich hier etwa vorstellen, daß die beiden Elektronen periodisch in kontinuierlicher Weise die Plätze tauschen, in Analogie zu den Energieschwebungen beim oben erwähnten Oszillatorbeispiel, wobei die Periode dieser Schwebung eben durch den Abstand des Orthoheliumterms vom entsprechenden Parheliumterm gegeben ist.

2. Wir denken uns entsprechend der Compton-Uhlenbeck-Goudsmitschen Hypothese<sup>1)</sup> die Elektronen als kleine magnetische Kreisel, denen wir zunächst eine bestimmte für die beiden Elektronen verschiedene Achsenrichtung vorschreiben wollen. Dann ändert sich am Termschema von Fig. 4 qualitativ nichts, aber es treten schwache Interkombinationen zwischen Ortho- und Parhelium auf von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Magnet und Bahn. Denn die beiden Elektronen sind jetzt nicht mehr gleichberechtigt.

3. Wir lassen die Richtungen der Elektronenmagnete willkürlich. Dann ergibt die Rechnung, daß jeder Term des bisherigen Systems aufspaltet in vier Terme, dem statistischen Gewicht der Elektronenmagnete entsprechend und daß das Termschema wie früher in zwei vollständig getrennte Teile zerfällt; denn die Elektronen sind jetzt wieder gleichberechtigt. Aber die Teilung ist anders als früher (vgl. Fig. 5 + und •).

<sup>1)</sup> A. H. Compton, Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1924; E. Uhlenbeck und S. Goudsmit, Naturwiss. **13**, 953, 1925.

Das eine System stellt ein Termspektrum dar, bei dem Orthohelium ein Triplett-, Parhelium ein Singlettsystem ist, das andere ein Termspektrum, bei dem Orthohelium ein Singlett- und Parhelium ein Triplettssystem ist. Interkombinationen zwischen Par- und Orthohelium sind vorhanden, wie in 2. von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Bahn und Elektronenmagnet. Dagegen gibt es keine Interkombinationen zwischen den Systemen  $+$  und  $\cdot$ . Man kann den physikalischen Sachverhalt etwa kurz so kennzeichnen: Zwischen beiden Elektronen besteht zunächst eine grobe elektrische Resonanz; diese wird durch die Magnete gestört, und es treten die Übergänge von Ortho- nach Parhelium auf. Aber auch bei Berücksichtigung der Magnete besteht eine feinere exakte Resonanz der Elektronen, die zur Teilung in die beiden oben charakterisierten Termreihen Anlaß gibt. Wie die Rechnung zu den hier beschriebenen Resultaten führt, soll in einer demnächst erscheinenden Arbeit erläutert werden.

§ 4. Es ist beim Heliumspektrum ein empirisches Faktum, daß nur das eine System (in Fig. 5) vorhanden ist, und, soviel wir hier sehen können, wenigstens qualitativ, mit dem He-Spektrum übereinstimmt; das

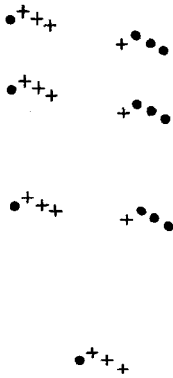


Fig. 5.

andere System ist in der Natur nicht realisiert. Diese Tatsache scheint mir — wenn wir annehmen, daß sich unsere für zwei Systeme abgeleiteten Resultate auch auf den Fall beliebig vieler Systeme verallgemeinern lassen — den eigentlichen Zusammenhang zwischen der hervorgehobenen quantenmechanischen Unbestimmtheit einerseits und der Paulischen Regel und der Einstein-Boseschen Abzählung andererseits zu bedeuten. Wenn nur das eine ( $\cdot$ ) der beiden Systeme in der Natur vorkommt, so gibt dies einerseits zu einer Reduktion der statistischen Gewichte eben in dem von Bose vorgeschlagenen Sinne Anlaß; andererseits ist bei der richtigen Wahl des Systems Paulis Verbot äquivalenter Bahnen von selbst erfüllt. Die Verallgemeinerung dieser Überlegungen auf Systeme, die aus  $n$  gleichen Teilsystemen bestehen, wird daher in folgender Weise zu denken sein: Den  $n!$  Vertauschungen der  $n$  Systeme entsprechend gibt es ohne Wechselwirkung im allgemeinen je  $n!$  gleiche Eigenwerte. Durch die Wechselwirkung wird die Entartung aufgehoben, das Termsystem zerfällt wegen Resonanz in  $n!$  Teilsysteme. Unter ihnen gibt es ein System, das keine äquivalenten Bahnen enthält und nicht mit den anderen Systemen kombinieren kann. Dieses System kommt in der

Natur allein vor und stellt die wirkliche Lösung dar. Zugleich entspricht die Reduktion der statistischen Gewichte von  $n!$  auf 1 der Bose-Einsteinschen Abzählung. Die hier gegebene Formulierung dieser Abzählung geht aber über die Bose-Einsteinsche insofern hinaus, als sie die Wahl eines ganz bestimmten Systems aus den  $n!$  Lösungen vorschreibt, nämlich desjenigen Systems, das keine äquivalenten Teilsysteme enthält und daher mit Paulis Verbot im Einklang ist. Eine Begründung dafür, daß gerade nur dieses eine System unter allen möglichen quantenmechanischen Lösungen vorkommt, kann von der einfachen quantenmechanischen Rechnung aus wohl nicht gegeben werden. Es scheint mir aber ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung, daß Paulis Verbot und die Einsteinsche Statistik den gleichen Ursprung haben, und daß sie der Quantenmechanik nicht widersprechen. Auch ein von Einstein mehrfach betontes Paradoxon hat ein Analogon in unseren Überlegungen: Wenn die zu koppelnden Teilsysteme voneinander verschieden sind, so muß für sie die klassische Statistik gelten; im Prinzip bis herab zu unendlich kleinen Unterschieden. Trotzdem wird die Abzählung für gleiche Systeme ganz anders. Für verschiedene Systeme muß auch nach den hier durchgeführten Rechnungen stets die klassische Abzählung bestehen bleiben, da Übergänge zwischen den  $n!$  Teilsystemen vorkommen; also kann kein Teilsystem ausgeschlossen werden. Die Übergänge werden aber bei abnehmenden Unterschieden der Partikel immer seltener. Werden die den Übergängen entsprechenden Amplituden kleiner als eine endliche, durch die Schärfe des betreffenden Zustandes definierte Größe, so besteht eine logische Möglichkeit, die Übergänge ganz auszuschließen und die Abzählung zu ändern. Es sei noch betont, daß nach den hier ausgeführten Überlegungen eine endliche Wechselwirkung der Systeme für die Abänderung der Abzählung eine notwendige Voraussetzung ist. Wenn die Perioden der dem Resonanzeffekt entsprechenden Energiepulsationen länger sind als die Lebensdauer, so verlieren die oben ausgeführten Rechnungen den Sinn.

Wir haben oben hervorgehoben, daß der Ausschluß aller Termsysteme bis auf ein bestimmtes ohne Verletzung der Gesetze der Quantenmechanik möglich ist. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß dieser Ausschluß doch gewisse sehr charakteristische Beschränkungen mit sich bringt. Er bedeutet nämlich, daß es keinen physikalischen Sinn hat, über die Bewegung oder die diese Bewegung darstellende Matrix eines einzelnen Elektrons oder über die Matrix irgend einer nicht-symmetrischen Funktion der Elektronen in einem Atomsystem zu sprechen. Eine solche Matrix würde nämlich im allgemeinen Glieder enthalten, die



Eine Lösung dieses Gleichungssystems lautet:

$$W^1 = H_\alpha^1 - H_\beta^1 - H_\gamma^1 - \dots - H_\nu^1; \quad S_k = \frac{1}{\sqrt{n!}} \cdot (-1)^{\delta_k}, \quad (19)$$

wo  $\delta_k$  diejenige Anzahl von Transpositionen bedeutet, die nötig sind, um den Zustand  $m_1 \dots m_n$  in den mit der Nummer  $k$  bezeichneten Zustand überzuführen. Die zu dieser Lösung gehörige Schrödingersche Eigenfunktion ist also gegeben durch

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum (-1)^{\delta_k} \cdot \varphi_1(m_\alpha^k) \varphi_2(m_\beta^k) \dots \varphi_n(m_\nu^k), \quad (20)$$

wo wieder  $\delta_k$  die Anzahl von Transpositionen bedeutet, die nötig sind, um die Reihe  $m_1 m_2 \dots m_n$  in  $m_\alpha^k m_\beta^k \dots m_\nu^k$  zu verwandeln. Diese Funktion  $\varphi$  hat die besondere Eigenschaft, daß sie bei Vertauschung der Quantenzahlen zweier Teilsysteme das Vorzeichen wechselt. Hieraus folgt sofort, daß das durch (20) charakterisierte Termsystem nicht mit Zuständen, bei denen zwei oder mehr Teilsysteme in äquivalenten Zuständen sind, kombinieren kann. Die Eigenfunktion  $\psi$  eines solchen Zustandes müßte nämlich notwendig gegen Vertauschungen der äquivalenten Teilsysteme invariant sein. Ist  $f$  eine die Strahlung darstellende und daher notwendig symmetrische Funktion (oder ein symmetrischer Operator) der Koordinaten der Teilsysteme, so wird das Integral

$$\int f \psi \varphi d\Omega = 0, \quad (21)$$

da es bei Vertauschung zweier äquivalenter Teilsysteme das Vorzeichen wechseln müßte, ohne seinen Wert zu ändern.

Man kann durch Induktion (Schluß von  $n$  auf  $n + 1$ ) einsehen, daß die Terme vom Typus (20) wirklich ein geschlossenes System bilden, d. h. mit keinem anderen Term kombinieren, und daß das durch (20) gegebene Termsystem das einzige ist, das keine äquivalenten Zustände der Teilsysteme enthält. Allerdings ist mir eine strenge Durchführung dieses Beweises noch nicht gelungen. Von dieser Ungenauigkeit abgesehen, kann (20) als die definitive Konstruktion des die Lösung darstellenden Termsystems betrachtet werden.

Nach dieser mehr mathematischen Ergänzung komme ich zum physikalischen Inhalt dieser Untersuchung zurück. Der Zusammenhang zwischen der Einstein-Bosesischen Statistik gleicher Partikel und der Quantenmechanik besteht also in der Auswahl einer bestimmten quantenmechanischen Lösung unter vielen möglichen Lösungen. Eine solche Auswahl bedeutet für hinreichend kleine Wechselwirkung im wesentlichen

eine Phasenbeziehung zwischen den Teilsystemen oder Partikeln. Vielleicht könnte man durch eine nähere Untersuchung dieser Phasenbeziehung zu Resultaten kommen, die direkt als Analogon zu den Interferenzen der de Broglieschen Wellen aufgefaßt werden können. Möglicherweise führt also eine nähere Verfolgung der Gründe, um derentwillen die eine Lösung ausgewählt wird, schon in die großen physikalischen Schwierigkeiten, die bei den Kopplungsproblemen auftreten. Mir scheint aber aus der vorliegenden Untersuchung zu folgen, daß wir wahrscheinlich diese Schwierigkeiten nicht zu lösen brauchen, um die Spektre der Atome mit mehreren Elektronen auszurechnen. Diese Spektre dürften vielmehr schon durch die Quantenmechanik bestimmt sein.

---