Quantenmechanik der Stoßvorgänge　<u>38</u>　803.

Einleitung. Die Stoßvorgänge haben nicht nur die überzeugendsten experimentellen Beweise für die Grundannahmen der Quantentheorie geliefert, sondern scheinen auch ~~eig~~ geeignet, Aufklärung zu geben über die physikalische Bedeutung der formalen Gesetze der sogenannten „Quantenmechanik." Diese liefert zwar, wie es scheint, stets die richtige Termwerte der stationären Zustände und die richtigen Amplituden der bei den Übergängen ausgestrahlten Schwingungen, aber über die physikalische Interpretation der Formeln sind die Meinungen geteilt. Die von Heisenberg begründete, von ihm gemeinsam mit Jordan und dem Verfasser dieser Mitteilung entwickelte Matrizenform der Quantenmechanik geht von dem Gedanken aus, daß eine exakte Darstellung der Vorgänge der Aufstellung von Relationen zwischen beobachtbaren Größen, die nur im klassischen Grenzfall als Eigenschaften von Bewegungen gedeutet werden können. Schrödinger auf der anderen Seite scheint den Wellen, die er nach de Broglies Vorgang als die Träger der atomaren Prozesse ansieht, eine Realität von derselben Art zuzuschreiben, wie sie Lichtwellen besitzen; er versucht „Wellengruppen aufzubauen, welche in allen Richtungen relativ kleine Abmessungen" haben und die offenbar die bewegte Korpuskel direkt darstellen sollen.

Keine dieser beiden Auffassungen scheint mir befriedigend. Ich möchte versuchen, hier eine dritte Interpretation zu geben und ihre Brauchbarkeit an den Stoßvorgängen zu erproben. Dabei knüpfe ich eine Bemerkung Einsteins über das Verhältnis von Wellenfeld und Lichtquanten an; er sagte etwa, daß die Wellen nur dazu ~~dax~~ sein, um den korpuskularen Lichtquanten den Weg zu weisen, und er sprach in diesem Sinne von einem „Gespensterfeld". Dieses bestimmt die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Lichtquant, der Träger von Energie und Impuls, einen bestimmten Weg einschlägt; dem Felde selbst aber gehört keine Energie und kein Impuls zu.

Diesen Gedanken direkt mit der Quantenmechanik in Verbindung zu setzen, wird man wohl besser solange verschieden, bis die Einordnung des elektromagnetischen Feldes in den Formalismus vollzogen ist. Bei der vollständigen Analogie zwischen Lichtquan und Elektron aber wird man daran denken, die Gesetze der Elektronenbewegung in ähnlicher Weise zu formulieren. Und hier liegt es nahe, die de Broglie-Sch. wellen als das „Gespensterfeld" oder besser „Führungsfeld" anzusehen.

Ich möchte also versuchsweise die Vorstellung verfolgen: Das Führungsfeld, dargestellt durch eine skalare Funktion $\psi$ der Koordinaten aller beteiligten Partikeln und der Zeit, breitet sich nach der Schrödingerschen Diff.-gl. aus. Impuls und Energie aber werden so übertragen als wenn Korpuskeln (Elektronen) tatsächlich herumfliegen. Die Bahnen dieser Korpuskeln sind nur so weit bestimmt, als Energie und Impulssatz sie einschränken; im übrigen wird für das Einschlagen einer bestimmten Bahn nur eine Wahrs. durch die Werteverteilung der Funktion $\psi$ bestimmt. Man könnte das, etwas paradox, etwa so zusammenfassen: Die Bewegung der Partikeln folgt Wahrscheinlichkeitsgesetzen, die Wahrscheinlichkeit selbst aber breitet sich im Einklang mit dem Kausalgesetz[1] aus.

Überblickt man die drei Stufen der Entwicklung der Quantentheorie, so sieht man, dass die unterste, die der periodischen Vorgänge, gänzlich ungeeignet ist, die Brauchbarkeit einer solchen Vorstellung zu prüfen. Etwas mehr leistet die der aperiodischen stationären Vorgänge; mit dieser wollen wir uns in der vorliegenden Arbeit beschäftigen. Wirklich entscheidend aber kann erst die dritte Stufe sein, die der nichtstationären Abläufe; hier muss sich zeigen, ob die Interferenz gedämpfter „Wahr.-wellen" hinreicht, diejenigen Erscheinungen zu erklären, die anscheinend auf eine raumzeitlichlose Koppelung hindeuten. Eine Präzisierung der Begriffe ist erst auf Grund der mathematischen Entwicklung[1]) möglich; daher wenden wir uns sogleich dieser zu, um erst später auf die Hypothese selbst zurückkommen.

§ 1. Definition der Gewichte und Häufigkeiten für periodische Systeme.

Wir beginnen mit einer ganz formalen Betrachtung der diskreten stationären Zustände eines nicht entarteten System. Dieses möge durch die Schrö. Diff.gl.

$$(H-W,\psi)=0 \qquad (1)$$

[ch]arakterisiert sein. Die Eigenfunktionen seien auf 1 normiert[2]):

$$\int \psi_n(q)\,\psi_m^*(q)\,dq = \delta_{nm} \qquad (2)$$

Jede beliebige Funktion $\psi(q)$ lässt sich nach den Eigenfunktionen entwickeln:

$$\psi(q) = \sum_n c_n \psi_n(q).$$

1) Das heisst so, dass die Kenntnis des Zustandes in allen Punkten in einem Augenblick die Verteilung des Zustandes zu allen späteren Zeiten festlegt.

1) N. Wiener. Cambridge, Mass.

2) Die Dichtigkeitsfn. setze ich der Einfachheit halber gleich 1.

Bisher hat man sein Augenmerk nur auf die Eigenschwingungen $\psi_n$ und die Eigenwerte $W_n$ gerichtet. Unsere in der Einleitung erläuterte Vorstellung legt den Gedanken nahe, die durch (3) dargestellte Überlagerungsfunktion in Zusammenhang zu bringen mit der Wahrs. dafür, dass in einem Haufen gleicher, nicht gekoppelter Atome die Zustände in einer bestimmten Häufigkeit auftreten.

Die Vollständigkeitrelation

$$\int |\psi(q)|^2 dq = \sum_n |c_n|^2 \qquad (4)$$

führt dazu, dieses Integral als die Anzahl der Atome anzusehen. Denn es hat für das Auftreten einer einzelnen, normierten Eigenschwingung den Wert 1 (oder: die a-priori-Gewichte der Zustände sind 1). $|c_n|^2$ bedeutet die Häufigkeit des Zustandes $n$, und die gesamte Anzahl setzt sich aus diesen Anteilen additiv zusammen.

Um diese Deutung zu rechtfertigen, betrachten wir etwa die Bewegung eines Massenpunktes im 3-dim. Raume unter der Wirkung der pot. Energie $U(x,y,z)$; dann lautet die Diff.gl. (1)

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W-U)\psi = 0 \qquad (5)$$

Setzt man hierin für $W$, $\psi$ einen Eigenwert $W_n$ und eine Eigenfn. $\psi_n$ ein, multipliziert die Gleichung mit $\psi_m^*$ und integriert über den Raum ($dS = dx\,dy\,dz$), so erhält man:

$$\iiint \left\{ \psi_m^* \Delta\psi_n + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W_n-U)\psi_n\psi_m^* \right\} dS = 0$$

Nach dem Greenschen Satze gibt das mit Rücksicht auf die Orthogonalitätrelation (2)

$$\delta_{mn} W_n = \iiint \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2\mu} (\operatorname{grad}\psi_n \cdot \operatorname{grad}\psi_m^*) + U\psi_n\psi_m^* \right\} dS \qquad (6)$$

Jedes Energieniveau lässt sich also als Raumintegral der Energiedichte der Eigenschwingungen auffassen.

Bildet man nun für irgend eine Funktion das entsprechende Integral

$$W = \iiint \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2\mu} |\operatorname{grad}\psi|^2 + U|\psi|^2 \right\} dS, \qquad (7)$$

so erhält man durch Einsetzen der Entwicklung (3) dafür den Ausdruck

$$W = \sum_n |c_n|^2 W_n.$$

Gemäss unserer Deutung der $|c_n|^2$ ist die rechte Seite der Mittelwert der Gesamtenergie eines Systems von Atomen; dieser Mittelwert lässt sich also als Raumintegral der Energiedichte der Funktion $\psi$ darstellen.

Aber sonst lässt sich nichts Wesentliches zugunsten unseres Ansatzes vorbringen solange man innerhalb der periodischen Vorgänge bleibt.

§2. Aperiodische Systeme. Wir gehen also zu den aperiodischen Vorgängen über und betrachten der Einfachheit halber zunächst den Fall der geradlinig gleichförmigen Bewegung längs der $x$-Achse. Hier lautet die Diff. gl.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k^2\psi = 0\,, \qquad k^2 = \frac{8\pi^2\mu}{h^2} W\,; \qquad (1)$$

sie hat als Eigenwerte alle positiven Werte $W$ und also Eigenfunktionen

$$\psi = c\, e^{\pm ikx}$$

Um hier Gewichte und Häufigkeiten definieren zu können, muß man vor allem die Eigenfunktionen normierlen. Die zu (2) analoge Integralformel versagt (das Integral ist divergent); es liegt nahe, statt dessen den „Mittelwert" zu benutzen:

$$\lim_{a\to\infty} \frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} |\psi(k,x)|^2 dx = \lim_{a\to\infty} \frac{c^2}{2a}\int_{-a}^{+a} e^{ikx} e^{-ikx} dx = 1\,; \qquad (2)$$

daraus folgt $c = 1$, und man hat als normierte Eigenfunktionen

$$\psi(k,x) = e^{\pm ikx} \qquad (3)$$

Jede Funktion von $x$ läßt sich aus diesen zusammensetzen. Dabei ist noch der Maßstab der $k$-Skale zu wählen, d.h. es ist festzusetzen, auf welchen Abschnitt gerade das Gewicht fallen soll. Hierzu betrachtet man die freie Bewegung als Grenzfall einer periodischen, nämlich der Eigenschwingungen eines endlichen Stückes der $x$-achse. Dann ist bekanntlich deren Anzahl pro Längeneinheit und pro Intervall $(k, k+\Delta k)$ gleich $\frac{\Delta k}{2\pi} = \Delta\left(\frac{1}{\lambda}\right)$, wo $\lambda$ die Wellenlänge ist. Man wird also

$$\psi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} c(k)\,\psi(k,x)\, d\frac{k}{2\pi} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(k)\, e^{ikx} dk \qquad (4)$$

mit

$$c(-k) = c^*(k) \qquad (5)$$

setzen und erwarten, daß ~~man~~ dann $|c(k)|^2$ das Maß der Häufigkeit für das Intervall $\frac{1}{2\pi}dk$ sein wird.

Für ein Gemenge von Atomen, bei denen Eigenfunktionen in der durch $c(k)$ gegebenen Verteilung auftreten, sei die Anzahl analog zu § 1, (4) dargestellt durch das Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dx \left|\int_{-\infty}^{\infty} c(k) e^{ikx} dk\right|^2. \qquad (6)$$

Nehmen wir den Fall, daß nur das kleine Intervall $k_1 \leq k \leq k_2$ besetzt ist, so wird

$$\int_{-\infty}^{+\infty} c(k)\, e^{ikx} dk = \bar{c}\int_{k_1}^{k_2} e^{ikx} dk = \frac{\bar{c}}{ix}\left(e^{ik_2x} - e^{ik_1x}\right)$$

wo $\bar{c}$ einen Mittelwert bedeutet. Daher hat man

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = \frac{|\bar{c}|^2}{4\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2}\left(e^{ik_2x} - e^{ik_1x}\right)\left(e^{-ik_2x} - e^{-ik_1x}\right)$$

$$= \frac{|\bar{c}|^2}{4\pi^2}\, 4\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{x^2} \sin^2\frac{k_2-k_1}{2}x = \frac{1}{2\pi}|\bar{c}|^2(k_2-k_1)$$

Nun ist der Impuls der translatorischen Bewegung, der zur Eigen~~wert~~funktion (3) gehört, nach de Broglie gleich

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h}{2\pi}k$$

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß man diesen auch als „Matrix" auffassen kann; dabei ~~ist~~ hat man die Matrizen im kontinuierlichen Spektrum nicht durch Integrale, sondern durch Mittelwerte zu definieren, also hier

$$p(k,k') = \frac{h}{2\pi i}\lim_{a\to\infty}\frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} \psi^*(k,x)\frac{\partial\psi(k',x)}{\partial x} dx$$

$$= \frac{h}{2\pi i}\lim_{a\to\infty}\frac{1}{2a}\int_{-a}^{+a} e^{-ikx}\, ik' e^{ik'x} dx$$

$$p(k,k') = \begin{cases} \frac{h}{2\pi}k & \text{für } k = k', \\ 0 & \text{,, } k \neq k' \end{cases} \qquad (8)$$

Ersetzt man nun $\Delta k = k_2 - k_1$ durch $\frac{2\pi}{h}\Delta p$, so wird schließlich

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = |\bar{c}|^2 \frac{\Delta p}{h} \qquad (9)$$

Damit ~~ist~~ hat man das Resultat, daß eine Zelle der Längenausdehnung $\Delta x = 1$ und der Impulsausdehnung $\Delta p = h$ das Gewicht 1 hat, in Übereinstimmung mit dem an der Erfahrung vielfach bestätigten Ansatz von Sackur und Tetrode[1], und daß $|c(k)|^2$ die Häufigkeit für eine Bewegung mit dem Impuls $p = \frac{h}{2\pi}k$ ist.

Nun gehen wir zu beschleunigten Bewegungen über. Hier kann man natürlich an sich eine bestimmte Verteilung der Abläufe in analoger Weise definieren. Aber dies ist bei den Stoßprozessen ~~kke~~ keine rationelle Fragestellung. Bei

1. Sackur. Ann. 36 958. 40 67. Tetrode Phys. Zs. 14 212. Ann 38 434

diesen Vorgängen hat jede Bewegung vor und nach dem Stoße eine geradlinige Asymptote, Das Teilchen befindet sich also sehr lange (im Vergleich zur eigentlichen Stoßdauer) vor und nach dem Stoße im praktisch freien Zustande. Man kommt daher in Übereinst. mit der experimentellen Problemstellung zu folgender Auffassung; Für die asymptotische Bewegung vor dem Stoße sei die Verteilungsfunktion $|c(k)|^2$ bekannt; kann man daraus die Verteilungsfunktion $|c(k)|^2$ bekannt; kann man daraus die Verteilungsfn nach dem Stoße berechnen?

Dabei ist natürlich hier von einem stationären Teilen~~system~~strom die Rede. Mathematisch läuft daher die Aufgabe heraus auf folgendes: Das stationäre Schwingungsfeld $\psi$ muß aufgeteilt werden in einlaufenden und auslaufenden Wellen; diese sind asymptotisch ebenen Wellen. Man stelle nun beide durch Fourierintegrale der Form (4) dar und wähle die Koef.-funktion $c(k)$ für die einlaufenden Wellen willkürlich; dann soll gezeigt werden, daß die $c(k)$ für die auslaufenden Wellen völlig festgelegt sind. Sie liefern die Verteilung, in die ein vorgegebenes Teilchengemisch durch die Stöße verwandelt wird.

Um die Verhältnisse klar zu übersehen, behandeln wir zunächst den eindimensionalen Fall.

§ 3. Das asymptotische Verhalten der Eigenfuen im kontinuierlichen Spektrum bei einem Freiheitsgrad. Die Schrödingersche Diff. gl. lautet

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}(W-U(x))\psi=0, \qquad (1)$$

wo $U(x)$ die potentielle Energie bedeutet. Wir setzen zur Abkürzung

$$\frac{8\pi^2\mu}{h^2}W=k^2, \qquad \frac{8\pi^2\mu}{h^2}U(x)=V(x); \qquad (2)$$

dann haben wir

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=V\psi.$$

Wir untersuchen das asymp. Verhalten der Lösung im Unendlichen. Dabei setzen wir, um einfache Verhältnisse zu haben, voraus, daß $V(x)$ im Unendlichen stärker verschwindet als $x^{-2}$, d. h.

$$|V(x)|<\frac{K}{x^2} \qquad (4)$$

1) Durch diese Annahme ist der Fall des reinen Coulombschen und des Dipolfeldes ausgeschlossen.

wo $K$ eine positive Zahl ist¹)

Wir bestimmen nun $\psi(x)$ durch ein Iterationsverfahren; es sei

$$u_0(x)=e^{ikx} \qquad (5)$$

und $u_1(x), u_2(x)\cdots$ seien diejenigen Lösungen der ~~Sk~~ sukzessiven Näherungsgl.

$$\frac{d^2u_n}{dx^2}+k^2u_n=Vu_{n-1},$$

die für $x\to+\infty$ verschwinden.

Dann ist $u_n(x)=\frac{1}{k}\int_x^\infty u_{n-1}(\xi)V(\xi)\sin k(\xi-x)\,d\xi$, wie man direkt verifizieren kann. Man hat

$$|u_n(x)|\leqq\frac{1}{k}\int_x^\infty|u_{n-1}(\xi)||V(\xi)|\,d\xi.$$

Wir zeigen nun, daß

$$|u_n(x)|\leqq\frac{1}{n!}\left(\frac{K}{kx}\right)^n$$

ist. Für $n=0$ ist das richtig, denn aus (5) folgt $|u_0(x)|\leqq 1$. Nehmen wir nun an, es sei richtig für $n-1$:

$$|u_{n-1}(\xi)|\leqq\frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{K}{k\xi}\right)^{n-1};$$

dann folgt

$$|u_n(x)|\leqq\frac{1}{k}\frac{1}{(n-1)!}\left(\frac{K}{k}\right)^{n-1}K\int_x^\infty\xi^{-n+1}\xi^{-2}\,d\xi=\frac{1}{n!}\left(\frac{K}{kx}\right)^n.$$

wie behauptet worden war.

Folglich konvergiert die Reihe $\psi(x)=\sum_{n=0}^\infty u_n(x)$ (6) gleichmäßig für jedes endliche Intervall; sie läßt sich beliebig oft gliedweise differentiieren und ist daher, wie leicht zu sehen, die gesuchte Lösung unserer Diff. gl.

Da aber alle $u_1, u_2\cdots$ für $x\to+\infty$ verschwinden, so ist die Funktion $\psi$ im positiven Unendlichen asymptotisch zu $u_0=e^{ikx}$.

Genau so zeigt man, daß es eine Lösung gibt, die für $x\to+\infty$ asymptotisch zu $e^{-ikx}$ ist. Da die allgemeine Lösung nur zwei Konstanten hat, so muß sie asymp. für $x\to+\infty$ die Form

$$\psi^+(x)=a\,e^{ikx}+b\,e^{-ikx} \qquad (7)$$

haben. Hier tritt die Entartung des Systems in Erscheinung; zu jedem Energiewerte $W$ gehören zwei Werte $k, -k$ und zwei linear unabhängige Lösungen.

Ganz ebenso folgt, daß die allgemeine Lösung für $x \to -\infty$ dieselbe ~~Formel~~ haben muß:

$$\psi^-(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$$

Dabei sind die Amplituden $A$, $B$ bestimmte Funktionen von $a$, $b$.

Wir zerlegen nun die Lösung in ein- und auslaufende Wellen; dazu fügen wir den Zeitfaktor $e^{ikvt}$ $\left(kv = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{h} W\right)$ hinzu und setzen:

$$\left.\begin{array}{ll} a = c_e e^{i\varphi_e k} & A = C_a e^{i\Phi_a k} \\ b = c_a e^{-i\varphi_a k} & , \; B = C_e e^{-i\Phi_e k} \end{array}\right\} \qquad (9)$$

Dann wird

$$\left.\begin{array}{l} \psi^+(x) = c_e e^{ik(x+vt+\varphi_e)} + c_a e^{-ik(x-vt+\varphi_a)} \\ \psi^-(x) = C_a e^{ik(x+vt+\Phi_a)} + C_e e^{-ik(x-vt+\Phi_e)} \end{array}\right\} \qquad (10)$$

Die reellen Teile der mit dem Index $e$ bezeichneten Glieder stellen die einlaufenden Wellen dar, die der mit $a$ bezeichneten Glieder die auslaufenden Wellen.

Uns interessiert der Fall daß, nur eine Welle bei $x = +\infty$ einläuft; dann ist $C_e = 0$, überdies kann man willkürlich $\varphi_e = 0$ setzen. Dann hat man

$$\left.\begin{array}{l} \psi^+(x) = c_e e^{ik(x+vt)} + c_a e^{-ik(x-vt+\varphi_a)} \\ \psi^-(x) = C_a e^{ik(x+vt+\Phi_a)} \end{array}\right\} \qquad (11)$$

Wir haben gezeigt, daß durch die Integration $\psi^-(x)$ durch $\psi^+(x)$ bestimmt ist, d.h. $A$, $B$ sind bestimmte Funktionen von $a$, $b$. In unserem Falle $C_e = 0$ ist $B = 0$, also hat man zwei Gleichungen der Form:

$$\left.\begin{array}{l} A = A(a, b) \\ 0 = B(a, b) \end{array}\right\} \qquad (12)$$

Aus der zweiten kann man $b$ durch $a$ ausdrücken und erhält dann aus der ersten $A$ durch $a$ ausgedrückt. Das bedeutet aber, daß die Konstanten der reflektierten Welle und die Konstanten der durchgehenden Welle sich aus der Amplitude der einfallenden Wellen berechnen lassen.

Man kann nun zeigen, daß zwischen den Intensitäten der drei Wellen eine Beziehung besteht. Man gewinnt diese am einfachsten mit Hilfe des Energiesatzes.

§ 4. Der Satz von der Erhaltung der Energie. Um diesen Satz abzuleiten, gehen wir auf diejenige Form der Schrödingerschen Diff. gl. zurück, bei der die Voraussetzung zeitlich rein periodischer Schwingung noch nicht gemacht ist, also auf eine Wellengleichung der Form

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0. \qquad (1)$$

Dabei ist $v$ die Wellengeschw. Man kommt zu Schrö. Gleichung, wenn man mit de Broglie[1])

$$h\nu = W = \frac{\mu}{2} u^2 + U,$$

$$v = \lambda\nu, \qquad \frac{h}{\lambda} = p = \mu u$$

setzt; dann wird

$$\frac{1}{v^2} = \frac{h^2}{\lambda^2} \frac{1}{h^2 \nu^2} = \frac{\mu^2 u^2}{W^2} = \frac{\frac{\mu}{2} u^2 \cdot 2\mu}{W^2}$$

$$\frac{1}{v^2} = \frac{2\mu}{W^2} (W - U)$$

Sucht man nun Lösungen,