

Mehrkörperproblem und Resonanz in der
Quantenmechanik (W. Heisenberg) 38, 411.

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-Bose'schen¹⁾ Statistik führen, scheinen kein Analogon in der Quantenmechanik zu besitzen; Zusatzregeln, wie etwa das Paulische Verbot äquivalenter Bahnen²⁾, 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 auch an die bekannte Schwierigkeit bei der ~~quantitativen~~ quantitativen Deutung der Spektren erinnert werden: Der Abstand zwischen Singlett- und Triplett~~spekt~~system in den Spektren der Erdalkaliden 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 Mehrerelektronenproblem machen kann. Und 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-Einstein'schen Abzählung und der Quantenmechanik herstellen.

§1. Das denkbar einfachste Mehrkörperproblem ist ein System zwei gekoppelter Oszillatoren. Bekanntlich läßt sich ein solches System, solange die Wechselwirkungsenergie eine quadratische Funktion der Koordinaten ist, stets zerlegen in zwei gekoppelte Oszillatoren. Man kann nicht zweifeln, daß dieses

¹⁾ W. Pauli, Zs. f. Phys. 31, 765, 1925

leichtere 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 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 wieder zu finden, 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 hoppelnden Oszillatoren werden also als gleich angenommen. In (1) bedeuten q_1, q_2 die Koordinaten, p_1, p_2 die Impulse, m und ω Masse bzw. Frequenz der Oszillatoren, λ 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~~ ~~jetzt~~ additiv in zwei Oszillatorenenergie, die den B 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 π (Fig 1).

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

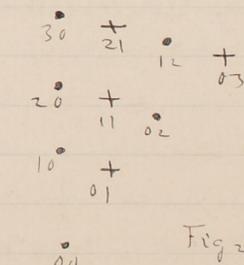
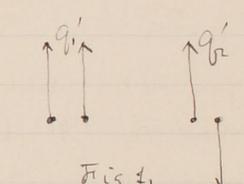
$$H(n_1', n_2') = \frac{\omega_1' h}{2\pi} (n_1' + \frac{1}{2}) + \frac{\omega_2' h}{2\pi} (n_2' + \frac{1}{2}) \quad (5)$$

wo n_1' und n_2' ganze Zahlen sind. Bezeichnet man einen Term durch das Symbol n_1', n_2' , so kommt man zum Termeschema 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 ein gleiches, 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 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 Größen-



-ordnung 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 in q_1' und q_2' , die wegen der Symmetrie in q_1 und q_2 die Koordinate q_1' samt deren zeitlichen Differentialquotienten nur in einer geraden Anzahl von Faktoren enthalten können. Dies bedeutet, daß sich auch bei Berechnung aller höheren Näherungen in der Strahlung N_i stets nur um eine gerade Zahl ändern kann. Das Termenschema der Fig. 2. kann also in zwei Teilsysteme (+ und \cdot) zerlegt werden, derart, daß nur Kombinationen innerhalb der Systeme + bzw. \cdot , wie aber Interkombinationen möglich sind. Nicht einmal durch Stoppprozesse ist ein Übergang von einem zum anderen System möglich, da ja die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs durch Stopp als Kombination von Anregungen aller (Dipol-, Quadrupole- usw.) Momente betrachtet werden kann. Das Nichtvorhandensein der Interkombination ist aber fest geknüpft an die ursprüngliche Gleichheit der zu koppulierenden 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 Termensysteme + und \cdot , oder nur das eine System \cdot , oder + realisiert? Von einer quantenmech. Lösung eines Problems ja wird ja nur verlangt, daß das ihr entsprechende Termenschema „geschlossen“ sei, d. h. daß es alle mit nur die Terme enthalte, die mit irgendwelchen σ von ihnen kombi-

nieren können, und daß alle Übergangswahrscheinlichkeiten zu nicht vorhandenen Termen verschwinden. Es ist also sowohl das System der \cdot , wie das der + für sich eine quantenmechanische Lösung des Problems (1), ebenso wie 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-Einsteinischen 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 System sich in der Quantenmechanik stets ähnlich wie das oben erläuterte Beispiel verhalten.

§ 2. In der klassischen Theorie können zwei periodisch schwingende System 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 $\lambda H'$ 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

$$H_{nm} = H_n^a + H_m^b \quad (6)$$

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

$$H_{nm} = H_{mn} \quad (7)$$

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 Termenspektrum ist schematisch in Fig. 3 gegeben. In dem durch die Wechsel-

wirkung 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' des gestörten Systems ist in erster Näherung gegeben durch den Zeitmittelwert von H' über die ungestörte Bewegung. Dieser Mittelwert wird im allgemeinen noch die Glieder enthalten, die Übergängen entsprechen, bei denen die Systeme a und b den Platz tauschen.

Man muß daher eine kanonische Transformation ausführen so, daß

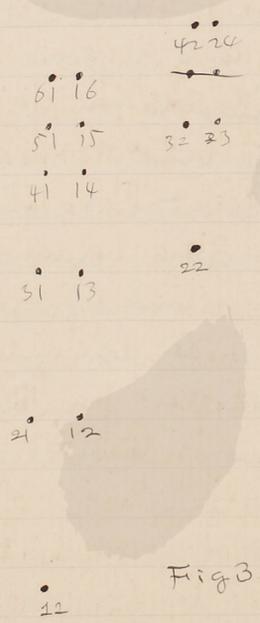


Fig. 3

W' eine Diagonalmatrix wird. Die Rechnung ist in der Arbeit 'Quantenmechanik II, S. 589, angegeben. Die kanonische Transformation soll sein

$$W' = S^{-1} H' S \quad (8)$$

$$q' = S^{-1} q S \quad (9)$$

S ist eine Matrix, die wie H' nur Diagonalglieder enthält und off. 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:

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

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

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

Es ist zweckmäßig, die beiden durch Nullsetzen der Determinante aus (10) folgenden Lösungen für W' wieder mit nm und mn zu nummerieren. Es muß aber beachtet werden, daß diese Zahlen dann den Quantenzahlen n' der Hauptschwingungen in § 1 entsprechen und nicht die Zustände der einzelnen Teilsystems charakterisieren. Viel mehr führen in jedem Zustand die beiden Teilsysteme die gleichen Bewegungen (in verschiedener Phase) aus. Die Lösungen von (10) lauten unter Berücksichtigung von (11):

$$(12) \begin{cases} W'_{nm} = H^+(nm, nm) + H^+(nm, mn) \\ S_{nm, nm} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad S_{nm, mn} = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ W'_{mn} = H^+(mn, mn) - H^+(mn, nm) \\ S_{mn, mn} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad S_{mn, nm} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

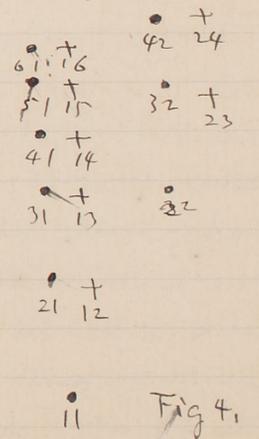


Fig. 4

Die Wirkung der Kopplung besteht zunächst darin, daß alle Energie werte verschieden werden. Das Term-spektrum ist jetzt durch Fig 4. schematisch dargestellt.

Dieses Term-spektrum läßt sich wieder — und dies ist das entscheidende Resultat — einteilen in zwei Term-reihen, die in keiner Weise mit einander kombinieren können (+ und · in Fig 4). Die Ausstrahlung wird nämlich wieder durch eine Funktion der ρ und σ_j dargestellt sein, die bei der Vertauschung der beiden Teilsysteme den Wert nicht ändert. Sei diese Funktion f , so gilt für beiden deren Matrixelemente nach Ausführung der kanonischen Transformation

$$(8) \quad f' = S^{-1} f S \quad (13)$$

also wegen der Symmetrie von f :

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

2. Für Kombinationen mit Zuständen, in denen die Teilsysteme in „äquivalenten Zuständen“ sind:

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

Die Interkombinationen zwischen den Term-systemen + und · verschwinden also. Die Linienintensitäten innerhalb der beiden Term-reihen sind in erster Näherung dieselben, wie die Intensitäten zwischen den entsprechenden ursprünglichen Termen des einzelnen Teilsystems (a und b); denn die Amplituden vom Typus $f_{n_1 m_1, m_2 n_2}$, 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 Term-reihe doppelt so groß, wie im ursprünglichen System, die andere Term-reihe enthält keine solchen Zustände. Die „Gesamtintensität“ wird also in erster Näherung durch die Resonanz nicht geändert.

Die Einteilung in die beiden nicht kombinierenden Term-reihen kann durch äußere Einwirkungen nicht verändert werden. Offenbar herrschen also hiergenau dieselben Verhältnisse wie im speziell speziellen Beispiel in § 1. Das Nichtauftreten der Interkombinationen ist wieder gebunden an die 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 ψ_n^a bzw. ψ_n^b , zu den Zuständen mit den Energien H_n^a bzw. H_n^b gehörig, als bekannt angenommen. Es gilt z. B. für das Matrixelement $n_1 n_2$ der Koordinate q_n^a des Systems a:

$$q_n^a(n_1, n_2) = \int \psi_n^a \psi_{n_1}^a \overline{\psi_{n_2}^a} dq_1^a \dots dq_n^a$$

(Der Strich über q bedeutet konjugiert komplexer Wert.)

Faßt man beide Systeme zu einem zusammen, so gehört zur Energie $H_{n_1 n_2} = H_{n_1}^a + H_{n_2}^b$ die Eigenfunktion $\psi_{n_1}^a \psi_{n_2}^b$. Die zu den Lösungen (12) gehörigen Eigenfunktionen des gestörten Systems gehen aus denen des ungestörten durch eine lineare Transformation mit der Matrix S hervor. Es gehört also zu

Wenn die Eigenfunktion $\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_n^a \varphi_m^b + \varphi_m^a \varphi_n^b)$ (16)
 und
 Wenn $\frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_n^a \varphi_m^b - \varphi_m^a \varphi_n^b)$

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 $\int f \frac{1}{2}(\varphi_n^a \varphi_m^b + \varphi_m^a \varphi_n^b)(\overline{\varphi_n^a} \overline{\varphi_m^b} - \overline{\varphi_m^a} \overline{\varphi_n^b}) dq^a \dots dq^b$ das vor 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 Fernspektrum 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 Abstößungskräfte 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 er 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 entsprechende 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-Wheeler-Goudsmitschen Hypothese¹⁾ die Elektronen als kleine magnetische Kreisel, denen wir zunächst eine bestimmte für die beiden Elektronen verschiedene Achsenrichtung vorschreiben wollen. Dann ändert sich am Fernschema von Fig 4 qualitative nichts, aber es treten schwache Interkombinationen zwischen Ortho- u. 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 Fernschema 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 •). Das eine System stellt ein Termespektrum dar, bei dem Orthohelium ein Triplett-, Parhelium ein Singlettsystem ist; das andere ein Termespektrum, bei dem Orthohelium ein Singlett- und Parhelium ein Triplettssystem ist.

1) A. H. Compton; Journ. Frankl. Inst. 191 145, 1914
 U. G.: Naturwiss. 13, 953, 1915

zwischen Par- und Orthohelium sind vorhanden, wie in 2. von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Bahn und Elektromagnet. Dagegen gibt es keine Interkombinationen zwischen den Systemen + und . 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 dem nächst. 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 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-Bose'schen Abzählung andererseits zu bedeuten.

Wenn nur das eine (.) 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 Pauli's 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 Term-system 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-Einstein'schen Abzählung. Die hier gegebene Formulierung dieser Abzählung geht aber über die Bose-Einstein'sche insoweit 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 Pauli's Verbot im Einklang ist. Eine Begründung dafür, daß gerade nur dieses eine System unter allen möglichen quantenmechanischen Lösungen vorkommt, kann von der einfacheren quantenmechanischen Rechnung aus wohl nicht gegeben werden. Es scheint mir aber ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung, daß Pauli's Verbot und die Einstein'sche Statistik der 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 koppeln den 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 anderes. 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 denn Sinn.

Wir haben oben hervorgehoben, daß der Ausschluß aller Termssysteme 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 Beziehungen 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 Übergängen von einem Termssystem zu anderen, also auch zu nicht vorkommenden Termssystemen entsprechen.

Deshalb kann z. B. auch den Vertauschungsrelationen in ihrer gewöhnlicher Form im allgemeinen kein physikalischer Sinn beigelegt werden; wohl aber allen symmetrischen, i. d. R. Form dieser Bedingungen. Es handelt sich indessen hier nur um eine formelle Beschränkung, denn alle prinzipiell beobachtbaren Größen sind ihrem Wesen nach symmetrische Funktionen der Elektronen.

Der hier geschilderte Zusammenhang müßte nur als Programm angesehen werden, solange die mathematische Behandlung der Systeme, die aus n gleichen Teilsystemen bestehen, nicht durchgeführt ist.

Ich möchte als Ergänzung daher kurz angeben, wie dasjenige Termssystem, das keine äquivalenten Zustände der Teilsysteme mit sich führt und das als einzige Lösung übrig bleiben soll, allgemein eindeutig konstruiert werden kann.

Die n völlig gleichen Teilsysteme mögen sich in den durch die „Quantenzahlen“ m_1, m_2, \dots, m_n festgelegten stationären Zuständen befinden. Dann haben alle die Zustände des Gesamtsystems, die aus dem eben betrachteten durch irgend eine Umstellung der m_1, \dots, m_n hervorgehen, die gleiche Energie. Die Wechselwirkungsenergie H^1 wird in erster Näherung unglieglich erhalten, die Übergängen von höchstens zweien Teilsystemen entsprechen, wenn H^1 sich additiv aus Wechselwirkungen zwischen je zwei Teilsystemen zusammensetzt. Um den Zeitmittelwert der Störungsenergie W^1 zu einer Diagonalmatrix zu machen, muß wie in §2 eine kanonische Transformation ausgeführt werden. Um sie zu finden, ist in bekannter Weise ein System von $n!$ Gleichungen mit $n!$ Unbekannten S_k zu lösen. Wir bezeichnen dasjenige Glied in H^1 , das reinen Übergang eines der Teilsysteme entspricht, mit H_{ij}^1 ; diejenigen Glieder, die Vertauschungen zweier Zahlen m_1, \dots, m_n entsprechen (die sind im ganzen $\frac{n(n-1)}{2}$ Glieder), mit $H_{ij}^1, H_{ij}^1, \dots, H_{ij}^1$; dann ordnen wir die $n!$ Zustände gleicher Energie so, daß an erster Stelle der Zustand m_1, \dots, m_n kommt, dann alle Zustände, die aus ihm durch eine „Transposition“ hervorgehen; dann die, zu deren Herstellung aus dem ersten Zustand zwei Transpositionen notwendig sind usw. Die das System $n!$ linearer Gleichungen charakterisierende Determinante hat dann etwa die Form

$$\begin{vmatrix} W - H_{11}^1 & -H_{12}^1 & -H_{13}^1 & -H_{14}^1 & 0 & \dots & 0 \\ -H_{12}^1 & W - H_{22}^1 & 0 & 0 & -H_{23}^1 & \dots & \\ -H_{13}^1 & 0 & W - H_{33}^1 & 0 & \dots & 0 & -H_{34}^1 & \dots \\ \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (48)$$

Nach dieser mehr
Der Zusammenhang zwischen der Bose-Einstein-Statistik gleicher
Partikel und der Q. mech. besteht also in der Auswahl einer bestimmten q. mech.
Lösung unter vielen möglichen Lösungen. Eine solche Auswahl bedeutet für *

Eine Lösung dieses Gleichungssystems lautet:

$$W^2 = H_1^2 - H_2^2 - H_3^2 - \dots - H_n^2; \quad S_k = \frac{1}{\sqrt{n!}} (-1)^{\delta_k} \quad (19)$$

wo δ_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

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum (-1)^{\delta_k} \psi_1(m_1^k) \psi_2(m_2^k) \dots \psi_n(m_n^k) \quad (20)$$

wo wieder δ_k die Anzahl von Transpositionen bedeutet, die
nötig sind, um die Reihe m_1, m_2, \dots, m_n in $m_1^k, m_2^k, \dots, m_n^k$ zu verwandeln.

Diese Funktion ψ hat die besondere Eigenschaft, daß sie bei
Vertauschung der Quantenzahlen zweier Teilsysteme das Vorzeichen
wechselt. Hieraus folgt sofort, daß das durch (20) charakterisierte
Termssystem nicht mit Zuständen, bei denen zwei oder mehr
Teilsysteme in äquivalenten Zuständen sind, kombinieren kann. Die
Eigenfunktion ψ eines solchen Zustandes müßte nämlich notwendig
gegen Vertauschungen der äquivalenten Teilsysteme invariant sein.

Ist f eine die Strahlung darstellende und daher notwendige symmetrische
Funktion (oder die symmetrischer Operator) der Koordinaten der
Teilsysteme, so wird das Integral

$$\iint \psi \psi d\Omega = 0 \quad (21)$$

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 Termssystem das einzige ist, das keine äquivalenten
Zustände der Teilsysteme enthält. Allerdings ist mir eine strenge
Durchführung dieses Beweises noch nicht gelungen. Von dieser Un-
genauigkeit abgesehen, kann (20) als die definitive Konstruktion
des die Lösung darstellenden Termssystems betrachtet.

* hinreichend kleine Wechselwirkung im wesentlichen eine phasen Beziehung zwischen den
Teilsystemen oder Partikeln. Vielleicht könnte man durch eine nähere Untersuchung