

3. *Energieaustausch nach der Wellenmechanik;* *von E. Schrödinger*

Die vorliegende Note knüpft unmittelbar an eine in diesen Annalen erschienene Abhandlungsreihe an¹⁾, und zwar verwenden wir hier die „Wellenmechanik“ in der dort fast ausschließlich bearbeiteten *vi*ldimensionalen Form, welche sich mit der Heisenberg-Diracschen Quantenmechanik zur Deckung bringen läßt, nicht in jener *vier-* (oder nach O. Klein *fünf-*)dimensionalen²⁾, welche der ursprünglichen De Broglieschen Konzeption entspricht und möglicherweise das Wesen der Sache besser trifft, aber vorläufig nur Programm ist, weil man das *Mehrelektronenproblem* nach ihr noch nicht zu formulieren versteht. — Ich muß um die Erlaubnis bitten, hier einige wichtige Dinge, die seither von anderer Seite (Heisenberg, Dirac, Jordan) aufgedeckt worden sind, aufs neue zu entwickeln. Denn ich möchte auch denjenigen verständlich bleiben, die sich in den Gebrauch der von jenen Autoren benutzten neuen Zahlssysteme (Matrizen, *q*-Zahlen) noch nicht eingearbeitet haben.³⁾

1) „Quantisierung als Eigenwertproblem“, erste bis vierte Mitteilung; diese Annalen 79. S. 361, 489; 80.S. 437; 81. S. 109. 1926; fortan mit Q I—IV zitiert.

2) O. Klein, Ztschr. f. Phys. 37. S. 895. 1926; W. Gordon, ebendort 40. S. 117. 1926; Q IV. S. 131; E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 82. S. 257 und S. 265. 1927; und andere.

3) Die wohl allgemein empfundene Schwierigkeit kann man mit folgendem vergleichen. Wenn jemand z. B. in einer Vorlesung zuerst die alte Fernwirkungstheorie der Elektrizität in kartesischen Koordinaten entwickelte, dann beim Übergang zur Maxwellschen Theorie zugleich die Vektorrechnung neu einführte, so würde der Zuhörer wohl Schwierigkeit haben, zwischen dem physikalisch neuen *Inhalt* und der neuen *Form* zu unterscheiden. (So kann z. B. bei P. A. M. Dirac [Proc. Roy. Soc. A 14. S. 250. § 3] leicht entgehen, daß hier neuerlich eine ganz neue physikalische Hypothese eingeführt wird, nämlich eine „gestaffelte“ oder „redublizierte“ Anwendung desjenigen Prozesses, den Heisenberg „Übergang zu Matrizen“, Dirac „Übergang zu *q*-Zahlen“, ich „Übergang zur Wellenmechanik“ nennen.)

§ 1. Die Methode der Variation der Konstanten¹⁾

Für das in Q III (§§ 1 und 2) gelöste Störungsproblem sind seither allgemeinere²⁾, für viele Zwecke weit überlegene Methoden angegeben worden. Wir betrachten ein konservatives System, dessen Wellengleichung [Q IV, Gleichung (4'')]

$$(1) \quad \Delta \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} \mathcal{V} \psi - \frac{4\pi i}{h} \dot{\psi} = 0$$

die normierten Eigenlösungen habe

$$(2) \quad \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}},$$

wo ψ_k nur von den Systemkoordinaten abhängt.³⁾ ψ_k genügt also der zeitfreien Gleichung

$$(3) \quad \Delta \psi_k + \frac{8\pi^2}{h^2} (E_k - \mathcal{V}) \psi_k = 0.$$

Die allgemeine Lösung von (1) ist

$$(4) \quad \psi = \sum_k c_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}},$$

wo die c_k willkürliche, im allgemeinen komplexe Konstante sind, welche wir die *Amplituden* (und die Quadrate ihrer Absolutbeträge kurz die *Amplitudenquadrate*) nennen.

Nun bringen wir eine leichte, zeitlich konstante Störung an, indem wir in (1) \mathcal{V} durch $\mathcal{V} + r$ ersetzen, wo r eine kleine Funktion der Koordinaten allein ist. Wir suchen der so gestörten Gleichung wieder durch (4) zu genügen, indem wir die *Amplituden* als langsam veränderliche Funktionen der Zeit ansehen. Für diese Zeitabhängigkeit erhält man, indem man (4) in die (gestörte) Gleichung (1) einsetzt und (3) beachtet

$$(5) \quad -\frac{8\pi^2}{h^2} r \sum_k c_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} - \frac{4\pi i}{h} \sum_k \dot{c}_k \psi_k e^{\frac{2\pi i E_k t}{h}} = 0.$$

Als notwendige und hinreichende Bedingung für das Verschwinden der linken Seite verwenden wir die Forderung,

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 112. S. 674. 1926.

2) Vgl. bes. M. Born, Ztschr. f. Phys. 40. S. 172. 1926.

3) Die Wellenfunktion ψ hat als wesentlich komplex zu gelten. Die Koordinatenfunktionen ψ_k setzen wir, lediglich zur Vereinfachung der Formeln, reell an.

daß sie auf jeder Funktion des vollständigen Orthogonalsystems ψ_l orthogonal sei. So erhalten wir die unendlichvielen Gleichungen

$$(6) \quad \dot{c}_l = \frac{2\pi i}{h} \sum_k \varepsilon_{kl} c_k e^{\frac{2\pi i(E_k - E_l)t}{h}}$$

mit

$$(7) \quad \varepsilon_{kl} = \int r \psi_k \psi_l dx.$$

Gleichung (6) enthält noch keinerlei Vernachlässigung.

Sind nun alle Eigenwertdifferenzen groß gegen die „Elemente der Störungsmatrix“ ε_{kl} , so kann jedes c_k ($k \neq l$) als angenähert konstant gelten während der Periode des danebenstehenden Exponentialfaktors; es erzeugen also alle diese Glieder nur kleine oszillatorische Störungen an c_l . Nur für das Summenglied $k = l$ gilt dies nicht, weil hier der Exponentialfaktor 1 wird. Von jenen kleinen Schwankungen abgesehen, hat man also

$$(8) \quad \dot{c}_l = \frac{2\pi i}{h} \varepsilon_{ll} c_l; \quad c_l = c_l^0 e^{\frac{2\pi i \varepsilon_{ll} t}{h}}.$$

Die *Beträge* der Amplituden bleiben also (in dieser Näherung) überhaupt ungeändert, nur ihre *Phasen* erleiden säkulare Änderungen (die man auch als *Eigenwertstörungen* auffassen kann, vgl. Q III).

Kommen hingegen im ungestörten System Eigenwertdifferenzen vor, welche mit den Störungsgrößen ε_{kl} vergleichbar oder gar klein gegen dieselben sind, so werden die Amplituden aller derjenigen Eigenschwingungen, die zu einer solchen Gruppe benachbarter Eigenwerte gehören, durch die Gleichungen (6) schon in der bisher betrachteten Näherung miteinander derart verkoppelt, daß nicht mehr das einzelne Amplitudenquadrat, sondern nur deren Summe konstant bleibt. — Das erkennt man so. Wir wollen speziell den Fall eines α -fachen Eigenwertes betrachten. c_l sei die Amplitude einer zugehörigen Eigenschwingung. Dann werden in (6) rechter Hand α Exponentialgrößen gleich 1, es bleiben in der betrachteten Näherung α säkulare Glieder stehen, und zwar gerade die Amplituden, die zu demselben Eigenwert gehören. Ebenso verhält es sich mit allen den α Gleichungen (6), in

denen links eine dieser Amplituden auftritt. So erhalten wir zu deren Bestimmung das endliche, in sich abgeschlossene Gleichungssystem

$$(9) \quad \dot{c}_l = \frac{2\pi i}{h} \sum_{k=1}^{\alpha} \varepsilon_{kl} c_k; \quad l = 1, 2 \dots \alpha,$$

worin wir die in Frage kommenden α Amplituden einfachheitshalber mit $1, 2 \dots \alpha$ numeriert haben. Danach findet also im allgemeinen ein Austausch zwischen den zu ein- und demselben Eigenwert gehörigen Amplituden statt und — in der betrachteten Näherung — nur zwischen solchen. Indem man (9) mit dem konjugiert komplexen c_l^* multipliziert, den Realteil nimmt und über alle l summiert, kommt rechts (wegen der Symmetrie der ε_{kl}) Null, d. h.

$$(10) \quad \sum_{l=1}^{\alpha} c_l c_l^* = \text{Const.}$$

ist ein Integral von (9). Übrigens sind die Gleichungen natürlich sehr leicht zu integrieren, da die ε_{kl} ja konstant sind. Man wird genau auf die Q III, S. 453 angegebene Hauptachsentransformation geführt. Die Lösung stimmt überein mit der dortigen „Störungslösung nullter Näherung“, verbunden mit den dortigen „gestörten Eigenwerten erster Näherung“.

§ 2. Die wellenmechanische Erklärung des quantenhaften Energieaustausches

Der eben geschilderte, höchst einfache Sachverhalt liefert nun, wie Heisenberg¹⁾ und Jordan²⁾ bemerkt haben, die wellenmechanische Erklärung derjenigen Tatsache, die wohl als das empirische Fundament der Quantentheorie bezeichnet werden kann, der Tatsache nämlich, daß allem Anscheine nach physische Systeme einander nur dann beeinflussen, wenn sie in bezug auf eine „Niveaudifferenz“ übereinstimmen oder angenähert übereinstimmen; und daß die Beeinflussung stets nur die vier kritischen Niveaus und zwar stets in der Weise

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 38. S. 411. 1926; 40. S. 501. 1926.

2) P. Jordan, ebendort 40. S. 661. 1927.

betrifft, daß eines der beiden Systeme gegen sein höheres Niveau hin verschoben wird auf Kosten des anderen, welches eine „äquivalente“ entgegengesetzte Verschiebung erleidet.

Haben wir nämlich zwei Systeme mit den Wellengleichungen

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_1 \psi - \frac{8\pi^2}{h^2} V_1 \psi - \frac{4\pi i}{h} \dot{\psi} = 0 \\ \text{(Eigenfunktionen: } \psi_k \text{ zu } E_k) \end{array} \right.$$

und

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_2 \varphi - \frac{8\pi^2}{h^2} V_2 \varphi - \frac{4\pi i}{h} \dot{\varphi} = 0 \\ \text{(Eigenfunktionen: } \varphi_l \text{ zu } E_l) \end{array} \right.$$

und vereinigen dieselben zunächst gedanklich („bei verschwindender Koppelung“) zu *einem* System, so wird dessen Wellengleichung, wie man leicht überlegt,

$$(13) \quad (A_1 + A_2) \Psi - \frac{8\pi^2}{h^2} (V_1 + V_2) \Psi - \frac{4\pi i}{h} \dot{\Psi} = 0$$

mit den Eigenfunktionen ψ_k, φ_l zu den Eigenwerten $E_k + E_l$. Fügen wir nun im § 1 zu $V_1 + V_2$ ein kleines Kopplungsglied r hinzu. Dann wird es darauf ankommen, ob durch das gedankliche Zusammenfügen neue Entartungen oder angenäherte Entartungen (das ist mehrfache oder nahe benachbarte Eigenwerte) aufgetreten sind oder nicht. Ist das nicht der Fall, d. h. sind alle Eigenwerte $E_k + E_l$ hinreichend stark verschieden, so beeinflussen einander die beiden Systeme in der im § 1 betrachteten ersten Näherung nicht. Sind aber in (13) neue Entartungen aufgetreten, so findet ein säkularer Austausch der Amplituden statt.

Sei z. B. für vier spezielle Werte k, k', l, l'

$$(14) \quad E_k + E_{l'} = E_{k'} + E_l$$

(dies heißt gerade, daß die beiden Systeme in bezug auf die Eigenwertdifferenz $E_k - E_{k'} = E_l - E_{l'}$ übereinstimmen). Dann gehören zu dem Eigenwert (14) die *zwei* Eigenfunktionen

$$(15) \quad \psi_k \varphi_{l'} \quad \text{und} \quad \psi_{k'} \varphi_l.$$

Seien ihre beiden Amplituden c_1, c_2 , so wird zwischen ihnen nach den Gleichungen

$$(16) \left\{ \begin{array}{l} \dot{c}_1 = \frac{2\pi i}{h} (\varepsilon_{11} c_1 + \varepsilon_{12} c_2) \\ \dot{c}_2 = \frac{2\pi i}{h} (\varepsilon_{12} c_1 + \varepsilon_{22} c_2) \end{array} \right.$$

ein Austausch eintreten, wobei die Konstanten ε_{ik} durch sinn-
gemäße Anwendung von Gleichung (7) § 1 definiert sind.

Offenbar hat man nun z. B. ein Anwachsen der zu $\psi_k \varphi_l$ gehörigen Amplitude auf Kosten der zweiten in dem doppelten Sinne zu deuten, daß sowohl in dem einen System die Amplitude von ψ_k zunimmt auf Kosten derjenigen von $\psi_{k'}$, als auch in dem anderen System die Amplitude von φ_l zunimmt auf Kosten derjenigen von $\varphi_{l'}$. Man kann sich die Sache so denken: die Wellenfunktion des Gesamtsystems beschreibt in jedem Augenblick sowohl den Zustand des ersten Systems (wenn man von der geringen Koppelung und vom Vorhandensein des zweiten Systems absieht) als auch vice versa. Freilich erscheinen als Amplituden dann nicht mehr einfache Zahlen, sondern Linearkombinationen der Eigenfunktionen des *anderen*, also bei der jetzigen Auffassung, eines völlig fremden Systems. Das stört aber nicht wesentlich. Bei der Berechnung irgendeiner das ins Auge gefaßte System betreffenden physikalischen Größe ist einfach über die Koordinaten des fremden Systems hinwegzuintegrieren in ähnlicher Weise, wie das schon in Q IV, § 7 beschrieben wurde. So findet man z. B. für das *Amplitudenquadrat* von φ_l die Summe der Amplitudenquadrate aller derjenigen Eigenfunktionen des Gesamtsystems, welche φ_l enthalten.¹⁾

Wir finden also, daß wir, ohne diskrete Energieniveaus und quantenhaften Energieaustausch vorauszusetzen, ja ohne überhaupt eine andere Bedeutung der Eigenwerte denn als

1) Die Unbequemlichkeit, daß man im Rahmen des hier verwendeten einfachen Rechenverfahrens die fremden Eigenfunktionen nicht endgültig loswerden, d. h. nicht einfach die komplexe Amplitude von φ_l im isolierten System angeben kann, scheint im Wesen der Sache zu liegen. Ein wirkliches Lösen der Koppelung ist nämlich nicht möglich, ohne daß ein weiteres System, nämlich die Strahlung (oder der „Äther“) mit in Betracht gezogen wird. Die Coulombschen Koppelungsglieder hören auf, den Sachverhalt richtig zu beschreiben, lange bevor sie vernachlässigbar klein geworden sind, und müßten durch Strahlungswechselwirkung ersetzt werden.

Frequenzen in Betracht ziehen zu müssen, doch eine einfache Erklärung dafür geben können, daß ganz vorzugsweise zwischen *solchen* Systemen physikalische Wechselwirkung stattfindet, in denen nach der älteren Auffassung „dasselbe Energieelement Platz hat“. Es handelt sich, wie schon Heisenberg hervorhebt, um ein einfaches Resonanzphänomen mit Schwebungen, ähnlich dem der sogenannten sympathischen Pendel. Ohne Quantenpostulate gelangt man zu einem Verhalten, das ganz so ist, *als ob* die Quantenpostulate zu Recht bestünden. Diese „Alsob“-Situation ist uns nicht neu. Auch die spontan ausgestrahlten Frequenzen ergeben sich ja so, als ob die Eigenwerte diskrete Energieniveaus wären und die Bohrsche Frequenzbedingung gälte.

Zwingt uns das nach den gemeinhin für richtig angesehenen Forschungsgrundsätzen nicht zur äußersten Vorsicht, ich möchte fast sagen zu Mißtrauen den Quantenpostulaten gegenüber — von deren axiomatischer Unverständlichkeit ganz abgesehen? Es ist psychologisch so klar: sobald sich die Auffassung der „Terme“ als diskreter Energieniveaus einmal eingestellt hatte, mußte man in jeder neu entdeckten Austauscherscheinung eine Bestätigung dieser Auffassung erblicken, auch wenn in der Natur wirklich nichts weiter vorliegt, als das eben besprochene Resonanzphänomen. Man wende *nicht* ein: aber gerade die Auffassung der Terme als Energieniveaus wird, wenn durch nichts anderes, durch die *Elektronenstoßversuche* über jeden Zweifel erhoben; daß die durchfallene Volt-Differenz die kinetische Energie des einzelnen Elektrons mißt, daran wirst du doch nicht zweifeln wollen? — Darauf erwidere ich: doch, ich zweifle, ob es nicht sehr viel zutreffender ist, statt des Begriffes „kinetische Energie des einzelnen Elektrons“ den der Frequenz der De Broglie-Welle in den Vordergrund zu rücken. Bekanntlich ergibt sich für diese Wellen beim Durcheilen einer Potentialdifferenz genau diejenige Frequenzänderung, welche der erlangten kinetischen Energie entspricht, auch ergibt die Wellengleichung genau diejenigen abgelenkten Strahlbahnen, die wir bei der e/m - und v -Bestimmung wirklich beobachten. —

Ich kann mich des Gefühls nicht erwehren: die Quantenpostulate *neben* dem Resonanzphänomen zuzulassen, heißt *zwei*

Erklärungen für dieselbe Sache akzeptieren. Damit geht es aber wie mit Entschuldigungen: eine davon ist sicher falsch, meistens beide. — Im letzten Abschnitt werden wir den hier besprochenen Alsob-Situationen eine weitere hinzufügen.

§ 3. Statistische Hypothese

Versucht man aus den Gleichungen (9) eine Aussage über die durchschnittliche Verteilung der Amplituden bei langdauernder Wechselwirkung zu gewinnen, so gelingt das ebenso wie in dem analogen Fall der klassischen Mechanik nicht ohne eine besondere Zusatzhypothese von statistischem Charakter. Ganz ebenso wie die Grundgleichungen der Mechanik sind die Gleichungen (9) merklich unempfindlich gegen einen Vorzeichenwechsel der Zeit, als welcher durch Vertauschung von i mit $-i$ kompensiert werden kann (Vorzeichenwechsel aller Phasen, entsprechend dem Vorzeichenwechsel aller Geschwindigkeiten in der klassischen Mechanik.) Dies zeigt schon, daß dem Resonanzvorgang an sich keinerlei „ausgleichende Tendenz“ innewohnt. In der Tat lehrt die Rechnung, daß die Zeitmittelwerte der Amplitudenquadrate im allgemeinen von ihren Anfangswerten abhängen. Um zu statistischen Aussagen zu gelangen, ist also eine Hypothese über die a priori-Wahrscheinlichkeit der Anfangswerte nötig. Es zeigt sich, daß nur eine Hypothese möglich ist, wenn man die Forderungen stellt:

1. die Hypothese soll unabhängig sein von dem *Zeitpunkt*, für welchen sie ausgesprochen wird; d. h. die Wahrscheinlichkeit bestimmter Amplitudenwerte soll sich im Laufe der Zeit infolge der Wirksamkeit der Gleichungen (9) nicht ändern;

2) sie soll unabhängig davon sein, für welches der unendlich vielen völlig äquivalenten Orthogonalsysteme sie ausgesprochen wird, welche durch beliebige orthogonale Substitution innerhalb der zu demselben Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen auseinander hervorgehen. (Vgl. Q III, S. 448 f.)

Man überzeugt sich leicht, daß unter diesen Umständen keine andere Annahme möglich ist als diese: die Wahrscheinlichkeitsdichte in einem Raum, in welchem man die Real- und die Imaginärteile der Amplituden als rechtwinklige Koordinaten aufträgt, ist nur eine Funktion der zu den numerisch verschiedenen Eigenwerten gehörigen Amplitudenquadratsummen

Diese Annahme hat zur Folge, daß die Mittelwerte der zu *demselben* Eigenwert gehörigen Amplitudenquadrate nach Symmetrie einander gleich werden, oder daß jede Teilsumme derselben proportional wird der Anzahl der Summenglieder. Nur diese Folgerung werden wir im folgenden verwenden, und zwar nur für Fälle außerordentlich hoher Entartung und nur für Teilsummen mit außerordentlich großer Gliederzahl.

Auf den Versuch, durch irgendetwas der Quasiergodenhypothese Analoges diese Mittelwerte als richtige Zeitmittel hinzustellen, muß man wohl verzichten. Die Gleichungen (9) sind viel zu durchsichtig, um sich eine derartige Hypothese gefallen zu lassen (sie besitzen mindestens α unabhängige holomorphe Integrale, nämlich die Amplitudenquadrate der „Normalschwingungen“). Der Fall liegt ganz analog wie beim idealisierten festen Körper, bei welchem die Konstanz der Amplitudenquadrate der Normalschwingungen *eigentlich* auch jede Anwendung von Statistik auszuschließen scheint.

Nicht unerwähnt möchte ich lassen, daß beim *Starkeffekt* dieselbe Annahme hinsichtlich der Amplitudenquadrate der zu demselben Eigenwert gehörigen Eigenschwingungen nötig war, um zu richtigen Intensitätsverhältnissen der Feinstrukturkomponenten zu gelangen (vgl. Q III, S. 465).

§ 4. Beliebiges System im Wärmebad

Wir kehren zu den Überlegungen von § 2 zurück. Wir wollen jetzt annehmen, im Gesamtsystem sei von Haus aus (und daher auch dauernd) *nur* der Eigenwert (14) angeregt. Ferner wollen wir jetzt annehmen, daß die vier in Betracht kommenden Eigenwerte der Teilsysteme $E_k, E_{k'}, F_l, F_{l'}$, welche wir im § 2 stillschweigend als *einfach* vorausgesetzt haben, die Vielfachheiten $\alpha_k, \alpha_{k'}, \alpha_l, \alpha_{l'}$ aufweisen. Der Eigenwert (14) wird dann $(\alpha_k \alpha_{l'} + \alpha_{k'} \alpha_l)$ -fach, denn an die Stelle der *zwei* entarteten Eigenfunktionen (15) treten zwei *Gruppen* von $\alpha_k \alpha_{l'}$ bzw. $\alpha_{k'} \alpha_l$ Stück. Nach der statistischen Hypothese von § 3 verhält sich also die Summe der Amplitudenquadrate der ersten Gruppe zur Summe der Amplitudenquadrate der zweiten Gruppe wie

$$(17) \quad \alpha_k \alpha_{l'} \quad \text{zu} \quad \alpha_{k'} \alpha_l.$$

Nach dem am Ende von § 2 Gesagten ist dies auch das Verhältnis der Summe der Amplitudenquadrate aller zu E_k gehörigen Eigenschwingungen zur Summe der Amplitudenquadrate aller zu E_k gehörigen Eigenschwingungen im isoliert betrachteten ersten System.

Nach unserer statistischen Hypothese zwingt also die Wechselwirkung mit dem fremden System dem von Haus aus *unbestimmten* Verhältnis der zu *verschiedenen* Eigenwerten gehörigen Amplitudenquadratsummen einen ganz bestimmten Wert auf, der durch die „kreuzweisen“ Produkte der Entartungsgrade bestimmt wird. (Kreuzweise heißt: es ist das eigene „obere“ Niveau mit dem fremden unteren zu verbinden und vice versa.) — Zur Abkürzung wollen wir fortan die zu einem Eigenwert gehörige Amplitudenquadratsumme als seine *Erregungsstärke* bezeichnen.

Wir gehen nun zu einem etwas komplizierteren Fall über. Zwar halten wir daran fest, daß im Gesamtsystem dauernd nur *ein* Eigenwert erregt sei, den wir E nennen. Aber das zweite System (φ_1, F_1), das wir jetzt *Wärmebad* nennen wollen, sei ein außerordentlich großes System mit außerordentlich dichtem Eigenwertspektrum, derart, daß zu *jedem* E_k des ersten Systems, das wir *Thermometer* nennen wollen, immer ein Eigenwert des Wärmebades F_k existiert, welcher der Beziehung genügt

$$(18) \quad F_k = E - E_k;$$

und zwar sei F_k sogar in hohem Grade vielfach.

Dadurch wird den Erregungsstärken aller Eigenwerte E_k des Thermometers ein ganz bestimmtes Verhältnis aufgezwungen, sie verhalten sich nämlich wie die Produkte

$$(19) \quad \alpha_k \alpha_1.$$

Aber die Verhältnisse der α_1 lassen sich in sehr allgemeiner Weise bestimmen. Die Frage nach der Vielfachheit α_1 des Eigenwertes F_1 des Wärmebades, d. h. nach der Anzahl wesentlich verschiedener Eigenfunktionen des Wärmebades, die zu diesem Eigenwert gehören, ist nämlich offenbar identisch mit der Frage: auf wie viele wesentlich verschiedene Arten würde man die *Energie* F_1 im Wärmebad unterbringen können, *wenn* dasselbe „energiegequantelt“ wäre. Das ist aber genau die

Frage, die die Plancksche Quantenstatistik bei der Berechnung der *Entropie* des Wärmebades stellen würde, welche sie gleich dem k -fachen ($k =$ Boltzmannkonstante) Logarithmus der gefragten Anzahl setzt. Der einzige Unterschied¹⁾ ist, daß es für uns *genügt*, die Frage in die Form einer hypothetischen Periode zu kleiden — das Ergebnis der Abzählung ist natürlich von der Aussageform unabhängig.

Das heißt, es ist

$$k \lg \alpha_k = S(E - E_k),$$

worin die rechte Seite die Entropie bedeutet, welche dem Wärmebad nach der Planckschen Quantenstatistik bei der Energie $E - E_k$ zukommt. Nach (19) verhalten sich also die Erregungsstärken der Eigenwerte E_k des Thermometers wie die Größen

$$(20) \quad \alpha_k e^{\frac{1}{k} S(E - E_k)}$$

(man verzeihe das Auftreten des Buchstaben k in verschiedener Bedeutung). Ist nun das Wärmebad sehr groß, so wird man setzen dürfen

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} S(E - E_k) &= S(E) - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_E \cdot E_k \\ &= S(E) - \frac{E_k}{T}, \end{aligned} \right.$$

worin T die nach Planck berechnete Temperatur des Wärmebades für die Energie E bezeichnet. Das heißt, man kann an Stelle der Verhältniszahlen (20) die folgenden benutzen

$$(22) \quad \alpha_k e^{-\frac{E_k}{kT}}.$$

Damit haben wir das wichtige Ergebnis gewonnen:

1) Dazu kommen natürlich die wohlbekannteren kleinen Unterschiede in der speziellen Festlegung der „Energieniveaus“ durch die neue Quantenmechanik gegenüber der alten („halbzahlige“ Quantelung u. dgl.). — Bemerkung sei ferner: über das, was man heute die *Art der Statistik* zu nennen liebt (Bose-Einsteinsche, Fermische usw.), ist durch die sehr allgemeinen Ausführungen des Textes noch gar nicht präjudiziert. Das kommt erst zum Ausdruck, indem man für die Eigenfunktionen ein Pauliverbot oder Heisenbergverbot gelten läßt, bzw. indem man bei der Planckschen Abzählung gewisse Verteilungen der Energie als wesentlich verschieden ansieht oder nicht.

Die mittleren Erregungsstärken der Eigenwerte eines Systems im Wärmebad verhalten sich wie — nach der alten Quantenstatistik — die Relativzahlen der in den einzelnen, gequantelt gedachten Zuständen anzutreffenden Mitglieder eines kanonischen Ensembles. Dabei treten die Vielfachheiten der Eigenwerte des betrachteten Systems als „Quantengewichte“ auf.

Wir können uns noch von der Voraussetzung befreien, daß wir ursprünglich im *Gesamtsystem* einen einzigen Eigenwert E als erregt ansahen. Dieses Vorgehen entspricht ganz dem, wenn man in der klassischen Statistik von einem mikrokanonischen Ensemble ausgeht und nachweist, daß ein kleines Teilsystem kanonisch in der Phase verteilt ist. Wenn man will, kann man aber immer nachträglich auch für das Gesamtsystem eine kanonische Verteilung setzen, das Resultat für das Teilsystem bleibt ungeändert. Ganz dasselbe ist natürlich auch hier der Fall.

Das Ergebnis (22) dürfte im Prinzip hinreichen, um alle die wichtigen Resultate der alten Quantenstatistik, vor allem die Statistik der Gase, der Festkörper und des Hohlraums (Plancksche Strahlungsformel), die ja alle auf diese Formel gegründet werden können, glatt in die neue Theorie zu übernehmen, natürlich mit den in der Anm. S. 966 berührten größeren oder geringeren Änderungen. Daß dies *möglich* ist, auch *ohne* sich auf die Quantenpostulate zu stützen, darauf möchte ich den besonderen Nachdruck legen.

Wenn man will, kann man aber alles in dieser Note Gesagte auch in der Bornschen Auffassung¹⁾ verstehen, welche die Postulate beibehält und die Amplitudenquadrate nicht als gleichzeitige Erregungsstärken am Einzelsystem sondern lediglich als Wahrscheinlichkeiten (relative Häufigkeitszahlen) der diskreten Quantenzustände in einer virtuellen Gesamtheit auffaßt. Ich habe versucht, mir zu überlegen, ob man auf diese Weise etwa um die statistische Hypothese von § 3 herumkommen kann. Das scheint nicht der Fall zu sein. Nach Born wird die zeitliche Veränderung des „Wahrscheinlichkeitsfeldes“ zwangsläufig („kausal“) durch die Wellengleichung gelenkt, die zeitliche Veränderung der „Wahrscheinlichkeitsamplituden“ demnach

1) M. Born, Ztschr. f. Phys. 37. S. 863; 38. S. 803; 40. S. 167. 1926.

zwangsläufig durch die Gleichungen (9). Der im § 3 erwähnte Umkehrerwand betrifft also jetzt die zeitliche Veränderung der Wahrscheinlichkeitsamplituden. So weit ich sehe, kann man also niemals zu einem einsinnigen (nichtumkehrbaren) Ablauf gelangen ohne eine Zusatzhypothese über die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Anfangswertverteilungen der Wahrscheinlichkeitsamplituden. Vor dieser Begriffsbildung schrecke ich zurück, nicht sowohl wegen ihrer Kompliziertheit, als deshalb, weil man von einer Theorie, welche eine absolute, primäre Wahrscheinlichkeit als Naturgesetz postuliert, verlangen sollte, daß sie uns um diesen Preis wenigstens von den alten „Ergodenschwierigkeiten“ befreie und den einsinnigen Ablauf des Naturgeschehens ohne weitere Zusatzannahmen verstehen lasse.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 10. Juni 1927)