

Berechnung der natürlichen Linienbreite auf Grund der Diracschen Lichttheorie*.

Von **V. Weisskopf** in Göttingen und **E. Wigner** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Mai 1930.)

Es werden die Diracschen Gleichungen der Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung in einer von der üblichen verschiedenen Art näherungsweise gelöst. Die Lösungen gelten während der ganzen Zeit, die für die Emission praktisch in Betracht kommt, mit der gleichen Näherung und liefern den Intensitätsverlauf in den Emissionslinien des Atoms.

I. In der klassischen Theorie ist die Zeitabhängigkeit eines Wellenzuges, den ein schwingender Oszillator aussendet, durch

$$\text{Const } e^{-\frac{1}{2}\gamma t} \cos 2\pi \nu_0 (t - \delta) \quad (1)$$

gegeben. Zerlegt man dies spektral, d. h. bestimmt man die Fourierkoeffizienten a_ν dieser Funktion, so erhält man für die Intensität $|a_\nu|^2$ des Lichtes mit der Frequenz ν , wenn man γ und $\nu - \nu_0$ gegen ν und ν_0 vernachlässigt,

$$J(\nu) d\nu = |a_\nu|^2 d\nu = \frac{\text{Const } d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_0)^2}. \quad (2)$$

Die ältere Quantentheorie übernahm im wesentlichen die Formel (2) der klassischen Theorie des Oszillators, das Problem war nur die Bestimmung der Konstante γ , also der doppelten Halbwertsbreite $\gamma/2\pi$.

Entstehe die betrachtete Linie durch den Übergang vom Zustand A in den Zustand B . Die Lebensdauer τ_A des Zustandes A ist der reziproke Wert der Summe γ^A der Übergangswahrscheinlichkeiten $\gamma_B^A, \gamma_C^A, \dots$ aller Linien, die von A ausgehen:

$$\tau_A = \frac{1}{\gamma^A} = \frac{1}{\sum_K \gamma_K^A}. \quad (2a)$$

Nun gibt natürlich τ_A ein Höchstmaß für die Kohärenzlänge aller aus A ausgehenden Linien, so daß die Halbwertsbreite dieser — abgesehen von einem Zahlenfaktor — mindestens $\gamma^A = \sum_K \gamma_K^A$ ist. Ist die betrachtete Linie eine Resonanzlinie, d. h. kann A durch spontane Ausstrahlung nur in B übergehen, so ist $\gamma^A = \gamma_B^A$ die minimale Halbwertsbreite — wieder

* Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927.

abgesehen von einem Zahlenfaktor — und (2) zeigt, daß es für einen klassischen Oszillator auch die wirkliche Halbwertsbreite ist, d. h. das Licht eines Oszillators ist so monochromatisch, wie es bei der Abklingungszeit $1/\gamma$ nur sein kann. Deshalb liegt es nahe*, dies für alle Linien anzunehmen und an Stelle der klassischen Größe γ in (2) das Reziproke der quantentheoretischen mittleren Lebensdauer τ_A , also γ^A einzusetzen. Man erhält

$$J(\nu) d\nu = \frac{\gamma^A d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_B^A)^2}, \quad (3)$$

wo die Konstante im Zähler zu γ^A bestimmt wurde, damit das Integral von (3) über alle Frequenzen 1 ergebe. (3) bedeutet also unmittelbar die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Frequenz des emittierten Lichtquants zwischen den Grenzen ν und $\nu + d\nu$ liege.

Nach dieser Vorstellung — sie steht mit unseren Rechnungen nicht im Einklang — sind alle von einem Niveau ausgehenden Linien gleich breit, und zwar so schmal, wie sie bei der endlichen Länge τ_A des Wellenzuges nur sein können.

Eine andere Vorstellung von der Breite der Linien ergibt sich**, wenn man an der strengen Gültigkeit der Beziehung $E = h\nu$ zwischen Energie E und Frequenz ν des ausgestrahlten Lichtes festhält. Diese enthält — wie hier gleich bemerkt wurde — in allen Fällen, auf die sich unsere Rechnungen beziehen, dieselben Resultate, die man auf Grund der Diracschen Theorie erhält. Diese Vorstellung führt auf Grund der endlichen Breite aller Linien zu der Annahme, daß auch die Energieniveaus nicht unendlich scharf sein können, daß in der Energieskala nicht einzelne mathematische Punkte endliche Wahrscheinlichkeiten haben, während die dazwischenliegenden Punkte unmöglich sind. Wenn das Atom im Zustand Q ist, so soll vielmehr die Wahrscheinlichkeit, daß seine Energie zwischen E und $E + \Delta E$ liegt, durch

$$W(E) \Delta E = \frac{\gamma^Q}{h} \frac{\Delta E}{\left(\frac{1}{4}\gamma^Q\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2}(E - E_Q)^2} \quad (4)$$

gegeben sein. Diese Wahrscheinlichkeit hat zwar für $E = E_Q$ ein steiles Maximum (was ein scharfes Niveau mit der Energie E_Q vortäuscht), hat

* W. Pauli jr., Geiger-Scheels Handb. d. Phys. **23**, 68.

** P. Ehrenfest, Naturwissensch. **11**, 543, 1923. Verwandte Vorstellungen liegen auch bei den Arbeiten von R. Becker, ZS. f. Phys. **27**, 173, 1924 und C. C. Slater, Phys. Rev. **25**, 395, 1925, die von der Bohr-Kramers-Slater-schen Theorie ausgehen, zugrunde. Die letzte enthält schon dieselbe Formel für die Linienbreite, die wir erhalten. Siehe auch L. Landau, ZS. f. Phys. **45**, 340, 1927, insbesondere die letzten Seiten.

aber doch eine endliche Breite $h\gamma_Q/2\pi$, die nur für Zustände, die selber nicht strahlen — z. B. für den Grundzustand — Null, ist. Diese sind also auch nach dieser Auffassung absolut scharf, während alle anderen eine endliche Breite besitzen. Bildet ein solches absolut scharfes Niveau den unteren Zustand einer Linie, so ist die Breite dieser durch den oberen Zustand allein gegeben, so daß (3) gültig bleibt. Ist dagegen auch der untere Zustand nicht stabil, so ist die Linie breiter als sie nach (3) wäre.

Betrachten wir jetzt ein Atom im Zustand Q . Die Wahrscheinlichkeit, daß es im nächsten Zeitelement dt etwa in den Zustand U übergehe, ist durch $\gamma_U^Q dt$ gegeben. Die relative Wahrscheinlichkeit, daß seine Energie dann zwischen E' und $E' + \Delta E'$ liege, soll, unabhängig davon, ob seine Energie E vor dem Übergang mehr oder weniger genau E_Q war, durch das statistische Gewicht der Energie E'

$$W(E') \Delta E' = \frac{\gamma^U}{h} \frac{\Delta E'}{\left(\frac{1}{2} \gamma^U\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E' - E_U)^2} \quad (4a)$$

bestimmt sein. Im ganzen ist also die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom, das im Zustand Q ist und die Energie E hat, im Zeitelement dt in den Zustand U derart übergehe, daß seine Energie dort zwischen E' und $E' + \Delta E'$ liegt:

$$\sum_{UE'}^{QE} \Delta E' \Delta t = \frac{\gamma^U \gamma_U^Q}{h} \frac{\Delta E' \Delta t}{\left(\frac{1}{2} \gamma^U\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E' - E_U)^2} \quad (5)$$

Die Konstante ist wieder so bestimmt, daß das Integral über E' von (5) $\gamma_U^Q \cdot dt$ ergebe. Durch das statistische Gesetz (5) ist das Verhalten des Systems vollkommen bestimmt.

Insbesondere folgt aus (5) für das Atom, daß es seinen Zustand nach dem radioaktiven Gesetz verändert: die Anzahl n_Q der Atome im Zustand Q gehorcht der Differentialgleichung

$$\frac{dn_Q}{dt} = \sum_P \gamma_Q^P n_P - \sum_U \gamma_U^Q n_Q \quad (6)$$

Auf einem etwas anderen Wege, als wir es hier tun werden, haben schon F. Bloch und L. Landau* gezeigt, daß (6) aus der Diracschen Theorie folgt.

Die Aussage von (5) über die Energie des Atoms nach dem Sprung ist dagegen in der Quantenmechanik sinnlos, weil sie nach der Ungenauig-

* L. Landau, ZS. f. Phys. **45**, 340, 1927; F. Bloch, Phys. ZS. **29**, 58, 1928.

keitsrelation unbeobachtbar ist. Dagegen ist die Frequenz des entstehenden Lichtquants beliebig genau meßbar.

Wir gehen jetzt zur Betrachtung der Farbenverteilung des bei dem Übergang $Q \rightarrow U$ entstehenden Lichtes über. Die Wahrscheinlichkeit, daß das Atom vor dem Sprung die Energie E , nach dem Sprung die Energie E' hatte, ist einfach durch das Produkt von (4) und (4a) gegeben:

$$\frac{\gamma^Q \gamma^U}{h^2} \frac{\Delta E \Delta E'}{\left[\left(\frac{1}{2} \gamma^Q \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - E_Q)^2 \right] \left[\left(\frac{1}{2} \gamma^U \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E' - E_U)^2 \right]}$$

Bei diesem Sprung wird ein Lichtquant mit der Frequenz $\nu = (E - E')/h$ emittiert. Daher erhält man für die Wahrscheinlichkeit, daß die Energie anfangs E und die Frequenz des emittierten Lichtquants ν sei, durch Elimination von E'

$$\frac{\gamma^Q \gamma^U}{h^2} \frac{\Delta E \Delta \nu}{\left[\left(\frac{1}{2} \gamma^Q \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - E_Q)^2 \right] \left[\left(\frac{1}{2} \gamma^U \right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - h\nu - E_U)^2 \right]}$$

Integrieren wir dies noch nach E , so ergibt sich die gesamte Wahrscheinlichkeit für eine zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegende Frequenz des Lichtquants

$$\left. \begin{aligned} J(\nu) d\nu &= \frac{(\gamma^Q + \gamma^U) d\nu}{\left[\frac{1}{2} (\gamma^Q + \gamma^U) \right]^2 + 4\pi^2 (\nu - \nu_U^Q)^2}, \\ \nu_U^Q &= \frac{E_Q - E_U}{h}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

wo also ebenso wie in der entsprechenden Slaterschen Formel an Stelle des γ der klassischen Formel (2) nicht wie in (3) die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem oberen Zustand allein, sondern die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten aller Linien, die entweder vom oberen oder vom unteren Zustand ausgehen, steht.

Daß die Gestalt der Linie wieder durch die klassische Formel gegeben ist, beruht darauf, daß die „Faltung“ zweier Wahrscheinlichkeitsverteilungen $W_1 = a_1/\pi(a_1^2 + x^2)$ und $W_2 = a_2/\pi(a_2^2 + x^2)$ wieder eine Wahrscheinlichkeitsverteilung dieser Form $W = (a_1 + a_2)/\pi[(a_1 + a_2)^2 + x^2]$ liefert. (Die Halbwertsbreite der gefalteten Funktion ist die Summe der Halbwertsbreiten der beiden zu faltenden!)

Betrachten wir noch einen ziemlich komplizierten Übergang (Fig. 1). Das Atom geht von A mit der Wahrscheinlichkeit $\gamma_{B'}^A/\gamma^A$ nach B' , mit

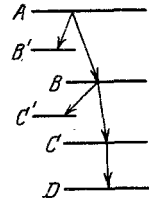


Fig. 1

der Wahrscheinlichkeit $\gamma_B^A/\gamma^A \cdot \gamma_{C'}^B/\gamma^B$ über B nach C' und schließlich mit der Wahrscheinlichkeit $\gamma_B^A/\gamma^A \cdot \gamma_C^B/\gamma^B \cdot \gamma_D^C/\gamma^C = \gamma_B^A \gamma_C^B/\gamma^A \gamma^B$ über B und C nach D . Wird z. B. der letzte Weg gewählt, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Energie anfangs E , in den Zwischenstadien bei B und C dagegen E' und E'' gewesen sein soll:

$$W(E, E', E'') \Delta E \Delta E' \Delta E'' = \frac{\gamma^A}{h} \frac{\Delta E}{\left(\frac{1}{2} \gamma^A\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E - E_A)^2} \cdot \frac{\gamma^B}{h} \frac{\Delta E'}{\left(\frac{1}{2} \gamma^B\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E' - E_B)^2} \cdot \frac{\gamma^C}{h} \frac{\Delta E''}{\left(\frac{1}{2} \gamma^C\right)^2 + \frac{4\pi^2}{h^2} (E'' - E_C)^2}, \quad (8)$$

und die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom, das vor langer Zeit im Zustand A war, nacheinander drei Lichtquanten mit den Frequenzen $\nu = (E - E')/h \approx \nu_B^A$; $\nu' = (E' - E'')/h \approx \nu_C^B$; $\nu'' = (E'' - E_D)/h = \nu_D^C$ emittiert haben soll, ist das Produkt von (8) mit $\gamma_B^A \gamma_C^B/\gamma^A \gamma^B$, also

$$J(\nu, \nu', \nu'') d\nu, d\nu', d\nu'' = \frac{\gamma_B^A d\nu}{\left(\frac{1}{2} \gamma^A\right)^2 + 4\pi^2(\nu + \nu' + \nu'' - \nu_D^A)^2} \frac{\gamma_C^B d\nu'}{\left(\frac{1}{2} \gamma^B\right)^2 + 4\pi^2(\nu' + \nu'' - \nu_D^B)^2} \frac{\gamma^C d\nu''}{\left(\frac{1}{2} \gamma^C\right)^2 + 4\pi^2(\nu'' - \nu_D^C)^2}.$$

Ebenso ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, daß zwei Lichtquanten mit den Frequenzen $\nu \approx \nu_B^A$ und $\nu' \approx \nu_C^B$ entstanden sein sollen, zu

$$J(\nu, \nu') d\nu d\nu' = \frac{\gamma_B^A d\nu}{\left(\frac{1}{2} \gamma^A\right)^2 + 4\pi^2(\nu + \nu' - \nu_C^A)^2} \cdot \frac{\gamma_C^B d\nu'}{\left(\frac{1}{2} \gamma^B\right)^2 + 4\pi^2(\nu' - \nu_C^B)^2}, \quad (9a)$$

oder schließlich für ein Lichtquant mit der Frequenz $\nu \approx \nu_B^A$,

$$J(\nu) d\nu = \frac{\gamma_B^A d\nu}{\left(\frac{1}{2} \gamma^A\right)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_B^A)^2}. \quad (9b)$$

Weiß man also, daß ein angeregtes Atom ein Lichtquant mit der Frequenz $\nu'' \approx \nu_D^C$ ausgestrahlt hat, so ist auch das Vorhandensein je eines Lichtquants mit den Frequenzen $\nu' \approx \nu_C^B$ und $\nu \approx \nu_B^A$ sicher, während man das Vorhandensein eines Lichtquants $\approx \nu_C^B$, oder $\approx \nu_B^A$, in der Strahlung dieses Atoms als ausgeschlossen erachten kann. Ebenso ist es sicher, daß, wenn etwa ein Quant mit der Frequenz $\nu \approx \nu_B^A$ in der Strahlung eines Atoms gefunden wurde, dies das einzige Quant ist, das dieses Atom ausgestrahlt hat. Diesen statistischen Zusammenhang liefert auch die Bohr-Kramers-Slatersche Theorie.

Es besteht aber nach der Diracschen Theorie auch ein statistischer Zusammenhang zwischen den Farben der Lichtquanten, die nacheinander

ausgestrahlt werden, so daß man aus der Kenntnis der Abweichung der Farbe des ersten Lichtquants von der mittleren Farbe der ersten Linie einen statistischen Schluß auf die Abweichungen der Frequenzen der nachher emittierten Quanten von den mittleren Frequenzen der entsprechenden Linien ziehen kann. Während dieser Zusammenhang aus dem Ehrenfest'schen Bilde sofort ersichtlich ist, ist er der Bohr-Kramers-Slaterschen Theorie natürlich fremd.

Daß die Abweichungen der Frequenzen ν und ν' von den entsprechenden mittleren Frequenzen ν_B^A und $\nu_{C'}^B$ voneinander nicht statistisch unabhängig sein können, geht schon daraus hervor, daß sich (9a) nicht als Produkt je einer Funktion von ν und ν' schreiben läßt. Ist insbesondere γ_B^A und $\gamma_{C'}^B$ sehr klein, so ist das A -Niveau fast scharf. Da weiter das Niveau C' ganz scharf ist, darf, wie (9a) zeigt, die Summe der beiden Frequenzen $\nu + \nu'$ nur sehr geringe Abweichungen von $\nu_{C'}^A = E_A - E_{C'}/h$ zeigen, weil $\gamma^A = \gamma_B^A + \gamma_{C'}^B$ sehr klein ist, während die einzelnen Frequenzen ν und ν' nach (7) bei großem γ^B stark um ihre mittleren Werte streuen können.

Dieser Wahrscheinlichkeitszusammenhang nacheinander ausgestrahlter Frequenzen, wie auch die Tatsache, daß eine Linie auch durch die aus ihrem unteren Niveau ausgehenden Linien verbreitet wird, läßt sich qualitativ auch ganz ohne Rechnung aus den Grundvorstellungen der Diracschen Theorie folgern. Während die erstere Erscheinung, obwohl prinzipiell durchaus nicht unbeobachtbar, experimentell wohl kaum in Evidenz zu setzen ist, sollte die zweite doch einer direkten Prüfung zugänglich sein.

II. Wir wollen nunmehr zur Ableitung der bisher besprochenen Ergebnisse mit Hilfe der Diracschen Theorie* schreiten.

Dirac betrachtet einen Hohlraum, in dem sich außer der Strahlung noch ein Atom befindet. Den Kern dieses Atoms kann man sich der Einfachheit halber an irgendeiner Stelle, etwa in der Mitte des Hohlraumes, fixiert denken. Man geht am besten von einer klassischen Beschreibung des elektromagnetischen Feldes mit Hilfe eines Vektorpotentials $\mathfrak{A}(x, y, z, t)$ aus, dessen zugehöriges skalares Potential verschwindet, so daß die Ausdrücke für die Feldstärken in der dreidimensionalen Schreibweise

$$\mathfrak{E} = \text{rot } \mathfrak{A}; \quad \mathfrak{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} \quad (10)$$

lauten. Die Maxwell'schen Gleichungen für $\mathfrak{A}$ sind

$$\Delta \mathfrak{A} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{A}}{\partial t^2}; \quad \text{div } \mathfrak{A} = 0. \quad (10a)$$

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 243, 710, 1927.

Man kann bekanntlich jedes Feld im Hohlraum aus stehenden Schwingungen aufgebaut denken, die Gleichung für die ϱ -te stehende Schwingung ist, wenn wir ihre Frequenz mit ν_ϱ bezeichnen.

$$\left. \begin{aligned} \Delta \mathfrak{A}_\varrho(x, y, z) &= -\frac{4\pi^2 \nu_\varrho^2}{c^2} \mathfrak{A}_\varrho(x, y, z); \\ \operatorname{div} \mathfrak{A}_\varrho &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

wo wir noch $\nu_1 \leq \nu_2 \leq \nu_3 \leq \dots$ annehmen wollen.

Dirac beschreibt den Zustand des Systems Atom + Strahlungsfeld mit einer Wellenfunktion

$$\psi(Q, N_1, N_2, \dots, N_\varrho, \dots),$$

worin Q einen stationären Zustand des Atoms allein mit der Energie E_Q , die $N_1 N_2 \dots N_\varrho \dots$ die Besetzungszahlen der ersten, zweiten ... ϱ -ten Hohlraumeigenschwingung bedeuten. Daher ist

$$|\psi(Q, N_1, N_2, \dots, N_\varrho, \dots)|^2$$

die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom im Zustand Q sei, während gleichzeitig in der ersten Hohlraumschwingung N_1 Lichtquanten, in der zweiten $N_2 \dots$, in der ϱ -ten N_ϱ Lichtquanten seien. Wäre keine Wechselwirkung zwischen Atom und Strahlung vorhanden, so wäre der Hamiltonsche Operator einfach das Multiplizieren mit $E_Q + h(\nu_1 N_1 + \nu_2 N_2 + \dots \nu_\varrho N_\varrho \dots)$ und wir hätten eine Schrödingergleichung

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t} = H_0 \psi = [E_Q + h(\nu_1 N_1 + \nu_2 N_2 + \dots)] \psi(Q, N_1, N_2, \dots).$$

In Wirklichkeit kommt noch eine Wechselwirkung hinzu, so daß man unter Vernachlässigung relativistischer Glieder

$$\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial \psi(Q, N_1, N_2, \dots, N_\varrho \dots)}{\partial t} H \psi &= (E_Q + h \sum_\varrho \nu_\varrho N_\varrho) \psi \\ &+ \sum_\varrho \sum_U w_{QU}^{(\varrho)} [\sqrt{N_\varrho + 1} \psi(U, N_1, N_2, \dots, N_\varrho + 1, \dots) \\ &+ \sqrt{N_\varrho} \psi(U, N_1, N_2, \dots, N_\varrho - 1, \dots)] \end{aligned} \quad (12)$$

erhält. Dabei sind die $w_{QU}^{(\varrho)}$ durch

$$\begin{aligned} w_{QU}^{(\varrho)} &= w_{UQ}^{(\varrho)*} = \sqrt{\frac{h}{2\pi \nu_\varrho}} \int \sum_x \frac{h e}{2\pi i m} u_Q^* \left[\mathfrak{A}_{\varrho x}(x_x, y_x, z_x) \frac{\partial u_U}{\partial x_x} \right. \\ &\quad \left. + \mathfrak{A}_{\varrho y}(x_x, y_x, z_x) \frac{\partial u_U}{\partial y_x} + \mathfrak{A}_{\varrho z}(x_x, y_x, z_x) \frac{\partial u_U}{\partial z_x} \right] d\tau \end{aligned} \quad (12a)$$

definiert. Hier sind wieder u_Q bzw. u_U die zum stationären Zustand Q bzw. U des Atoms gehörigen Eigenfunktionen im Konfigurationsraum, e und m Ladung und Masse des Elektrons, A_{Qx} , A_{Qy} , A_{Qz} die Komponenten des Vektorpotentials A_Q der Q -ten Hohlraumschwingung, so normiert, daß

$$\iiint [\mathfrak{A}_{Qx}(x, y, z)^2 + \mathfrak{A}_{Qy}(x, y, z)^2 + \mathfrak{A}_{Qz}(x, y, z)^2] dx dy dz = 1 \quad (12b)$$

sei. Die Summation in (12) über U und Q ist über alle stationären Zustände bzw. über alle Hohlraumschwingungen zu erstrecken. In (12a) sind $x_\kappa y_\kappa z_\kappa$ die Cartesischen Koordinaten des κ -ten Elektrons und es ist über alle Elektronen zu summieren. Die Integration ist in (12a) über den ganzen Konfigurationsraum des Atoms, in (12b) über den Hohlraum zu erstrecken. Die Gleichung (12) zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes sich direkt nur durch jene Zustände ändert, in denen eine einzige Hohlraumschwingung um ein einziges Lichtquant stärker oder schwächer besetzt ist als im betrachteten Zustand.

In allen unseren Rechnungen werden wir von einem Anfangszustand ausgehen, in dem das Atom in einem angeregten Zustand A ist, der Hohlraum dagegen leer; die Wellenfunktion ψ_t ist daher zur Zeit $t = 0$

$$\left. \begin{aligned} \psi_0(Q, N_1, N_2, \dots) &= 1, \quad \text{für } Q = A, N_1 = N_2 = \dots = 0 \\ \psi_0(Q, N_1, N_2, \dots) &= 0 \text{ sonst.} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Weiter nehmen wir an, daß auch für spätere Zeiten die Wahrscheinlichkeit jener Zustände, in denen ein Lichtquant da ist, obwohl das Atom seinen Zustand A nicht verlassen hat, oder das Atom zwar in einen anderen Zustand B übergegangen ist, aber kein Lichtquant mit der ungefähren Frequenz $h\nu \approx E_A - E_B$ entstanden ist, exakt Null ist. Da die Wahrscheinlichkeit dieser Zustände immerfort unter einer sehr niedrigen Grenze liegt, können sie den Ausstrahlungsmechanismus nur dadurch wesentlich beeinflussen, daß über sie Zustände entstehen können, die direkt nicht erreichbar sind. Im Falle einer einfachen Resonanzlinie $A \rightarrow B$ z. B. können auf diese Weise anstatt des einen Lichtquants $h\nu \approx E_A - E_B$ zwei Lichtquanten entstehen, deren Energien in Summe $\approx E_A - E_B$ ist*.

Was wir vernachlässigen, wenn wir die Wellenfunktion an den vorher erwähnten Stellen Null setzen, sind also im wesentlichen die Prozesse, die zu solchem „abnormen“ Licht führen.

* Den umgekehrten Prozeß dieser Übergänge erwähnt M. Göppert, Naturwissensch. 17, 932, 1929, in einer vor kurzem erschienenen Note.

III. Im Falle einer Resonanzlinie $A \rightarrow B$ hat unsere Annahme zur Folge, daß ψ nur an den Stellen

$$\left. \begin{aligned} Q = A, \quad N_1 = N_2 = \dots = N_q = \dots = 0, \\ Q = B, \quad N_1 = N_2 = \dots = N_{q-1} = N_{q+1} \dots = 0, \quad N_q = 1, \end{aligned} \right\} \quad (*)$$

für $E_A - E_B - h\varepsilon < h\nu_q < E_A - E_B + h\varepsilon$

von Null verschieden ist. Den Wert von ψ an der ersten Stelle bezeichnen wir mit a , die Werte an den in der zweiten Zeile angedeuteten Stellen mit b_q . Das $h\varepsilon$, um das sich die Energie der ausgestrahlten Lichtquanten von der Energiedifferenz $E_A - E_B$ des Sprunges höchstens unterscheiden darf, wählen wir jedenfalls klein gegen $E_A - E_B$, aber doch so groß, daß die b_q am Rande des erlaubten Bereiches schon sehr klein sein sollen.

Die Gleichung (12) lautet nunmehr (wir setzen $E_A = 0$, $E_B = -h\nu_B^A$)

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial a}{\partial t} = \sum_q w_{AB}^{(q)} b_q, \quad (14a)$$

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial b_q}{\partial t} = h(\nu_q - \nu_B^A) b_q + w_{BA}^{(q)} a. \quad (14b)$$

Für die Anregungswahrscheinlichkeit $|a|^2$ des oberen Zustandes ist von vornherein ein exponentieller Abfall zu erwarten. Wir versuchen daher den Ansatz

$$a = e^{-2\pi\Gamma t}. \quad (15a)$$

Aus (14b) kann man dann — es ist ja eine inhomogene lineare Differentialgleichung ersten Grades — die b_q berechnen. Bestimmt man die Integrationskonstanten so, daß sie für $t = 0$ verschwinden sollen, so ergibt sich

$$b_q = \frac{w_{BA}^{(q)}}{h} \frac{e^{-2\pi\Gamma t} - e^{2\pi i(\nu_q - \nu_B^A)t}}{i\Gamma + \nu_B^A - \nu_q}. \quad (15b)$$

Damit ist (14b) befriedigt und wir müssen nur noch verifizieren, daß auch (14a) erfüllt ist. Zu diesem Zwecke müssen wir die Summe

$$\sum_q w_{AB}^{(q)} b_q = \sum_q \frac{|w_{AB}^{(q)}|^2}{h} \frac{e^{-2\pi\Gamma t} - e^{2\pi i(\nu_q - \nu_B^A)t}}{i\Gamma + \nu_B^A - \nu_q} \quad (16)$$

berechnen. Die beiden Größen Γ und ν_B^A , die in (16) vorkommen, sind ganz verschiedener Größenordnung: in allen vorkommenden Fällen ist die Frequenz der Linie ν_B^A mehrere Millionen Male größer als die reziproke

Abklingungszeit, was ja Γ im wesentlichen ist. Wir wollen anstatt (16) sogleich die etwas allgemeinere Summe über

$$\sum_{\nu_q = \nu_B^A - \varepsilon}^{\nu_q = \nu_B^A + \varepsilon} \frac{|w_{AB}^{(q)}|^2}{h} \frac{e^{-2\pi\Gamma t} - e^{2\pi i(\nu_q - \nu_B^A)t}}{x + iy - \nu_q} \quad (16a)$$

berechnen, weil wir das Resultat später doch brauchen werden. Dabei sind x und y reell, y ebenso wie Γ in (16a) sehr klein gegen ν_B^A , nur x nicht mehr genau, sondern nur bis auf eine Größe von der Ordnung von y gleich ν_B^A .

Wenn der Hohlraum sehr groß ist, liegen die Frequenzen ν_q sehr dicht, so daß man die Summe (16a) durch das Integral

$$\int_{\nu_B^A - \varepsilon}^{\nu_B^A + \varepsilon} F_{AB}(\nu) \frac{e^{-2\pi\Gamma t} - e^{2\pi i(\nu - \nu_B^A)t}}{x + iy - \nu} d\nu \quad (17)$$

ersetzen kann. Hierin bedeutet $F_{AB}(\nu) d\nu$ die Summe über q

$$F_{AB}(\nu) d\nu = \frac{1}{h} \sum_{\nu_q = \nu}^{\nu_q = \nu + d\nu} |w_{AB}^{(q)}|^2. \quad (17a)$$

Sie bei enthält sehr großem Hohlraum selbst bei kleinem $d\nu$ schon sehr viele Glieder und ist dann eine stetige, nur langsam veränderliche Funktion von ν .

Der Absolutwert des Nenners von (17) hat für $\nu = x$ ein scharfes Minimum; schon für $\nu = x + ky$ wird er etwa k -mal größer. Da aber y , wie aus (16a) zu ersehen ist, das $1/4\pi$ -fache der Übergangswahrscheinlichkeit sein wird und so mehrere Millionen Male kleiner als die Frequenz der ausgestrahlten Linie ist, bedeutet dies prozentisch eine sehr geringe Änderung von ν , also auch von $F_{AB}(\nu)$. Wir können daher in (17) mit hinreichender Genauigkeit $F_{AB}(\nu)$ durch $F_{AB}(x)$ ersetzen und dies vor das Integralzeichen ziehen. Wir haben also $F_{AB}(\nu)$ in der ganzen Linie durch seinen Wert in der Linienmitte ersetzt, und erhalten für (17)

$$F_{AB}(x) \int_{\nu_B^A - \varepsilon}^{\nu_B^A + \varepsilon} (e^{-2\pi\Gamma t} - e^{2\pi i(\nu - \nu_B^A)t}) \frac{d\nu}{x + iy - \nu}. \quad (18)$$

Das Integral über das zweite Glied darf man von $-\infty$ bis $+\infty$ erstrecken, da es konvergent ist und doch nur die Gegend bei x wesentlich dazu beitragen wird. Für $t > 0$ darf man die Integration sogar um die obere komplexe Halbebene ganz herumführen, weil der Integrand an der äußeren

Berandung dieser hinreichend stark verschwindet. Man erhält so für das Integral des zweiten Gliedes

$$2\pi i F_{AB}(x) e^{2\pi i(x+iy-v_B^A)t},$$

weil die einzige Singularität bei $v x + iy$ liegt. Das erste Glied in (18) kann man sogar unbestimmt integrieren, es ergibt, wenn man die Grenzen einsetzt:

$$-F_{AB}(x) e^{-2\pi\Gamma t} \ln \frac{x - v_B^A + iy - \varepsilon}{x - v_B^A + iy + \varepsilon}.$$

Wenn man, um die Bedingung zu erfüllen, daß b_ϱ am Rande des erlaubten Gebietes klein ist, ε groß gegen y , also auch gegen $x - v_B^A$, annimmt, wird dies

$$-i\pi F_{AB}(x) e^{-2\pi\Gamma t}.$$

Das ganze Integral, oder die mit ihr gleichwertige Summe (16a) wird also, wenn wir noch der sogleich abzuleitenden Formel (20) den Wert der Größe $F_{AB}(x)$ entnehmen:

$$\begin{aligned} & \sum_{\varrho=v_B^A-\varepsilon}^{v_B^A+\varepsilon} \frac{|w_{AB}^\varrho|^2}{h} \frac{e^{-2\pi\Gamma t} - e^{2\pi i(v_\varrho - v_B^A)t}}{iy + x - v_\varrho} \\ &= \kappa_{AB} i\pi x \left(2e^{2\pi i(x+iy-v_B^A)t} - e^{-2\pi\Gamma t} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

In unserem Falle ist x genau v_B^A und $y = \Gamma$. Für die Summe (16) ergibt sich daher

$$\sum_{\varrho} w_{AB}^{(\varrho)} b_\varrho = \kappa_{AB} i\pi v_B^A e^{-2\pi\Gamma t}.$$

Dies ist die rechte Seite von (14a); sie ist, wenn man

$$\Gamma = \pi \kappa_{AB} v_B^A / h \quad (18a)$$

setzt, mit der linken tatsächlich identisch, womit der Beweis für die Richtigkeit der Lösung (15) erbracht ist.

Unsere Rechnung soll bis zu Zeiten in der Größenordnung v_B^A/Γ^2 richtig sein, also für den ganzen Emissionsakt. Unsere Vernachlässigungen* gehen

* Natürlich gilt dies nicht von der Annahme, daß im Laufe der ganzen Zeit nur die Zustände (*) vorhanden sind, deren Bedeutung gar nicht so einfach zu übersehen ist. Zieht man insbesondere noch alle Zustände, in denen das Atom in B übergegangen und dafür ein beliebiges Lichtquant entstanden ist, mit in Betracht, läßt man also ε unendlich werden, so ändert sich die Rechnung ziemlich weitgehend, weil das Integral (17) mit dem $F_{AB}(v)$ aus (20) zunächst divergiert. Berücksichtigt man aber, daß (20) nur so lange $c/v > D$

lediglich darauf hinaus, daß wir Γ gegen ν_B^A als klein vorausgesetzt haben: die gewonnenen Formeln können als die ersten Glieder einer Potenzreihenentwicklung nach Γ/ν_B^A angesehen werden. Da Γ/ν_B^A sehr klein ist, werden sie mit für alle Zwecke hinreichender Genauigkeit gelten.

Wir müssen auch noch $F_{AB}(\nu)$ berechnen. Betrachten wir zuerst die Integrale $w_{AB}^{(q)}$ in (12a). Ist die Wellenlänge c/ν_q der q -ten Hohlraum-schwingung größer als die Abmessung D des Atoms (was für die Linienmitte immer zutrifft), so ist $\mathfrak{A}$ überall, wo u_A und u_B noch wesentliche Werte haben, gleich groß, etwa so groß wie im Mittelpunkt $x_0 y_0 z_0$ des Atoms. Wir können daher in (12a) $\mathfrak{A}(x_x y_x z_x)$ durch $\mathfrak{A}(x_0 y_0 z_0)$ ersetzen und dies vor das Integralzeichen herausziehen. Dadurch geht (12a) in

$$w_{AB}^{(q)} = \sqrt{\frac{h}{2\pi\nu_q}} \frac{e}{m} (\mathfrak{A}_{qx}(x_0, y_0, z_0) X_{AB} + \mathfrak{A}_{qy}(x_0, y_0, z_0) Y_{AB} + \mathfrak{A}_{qz}(x_0, y_0, z_0) Z_{AB}) \quad (19)$$

über, wo X_{AB} , Y_{AB} , Z_{AB} die AB -Koeffizienten der Heisenbergschen Matrizen für die x -, y -, z -Komponenten des Gesamtimpulses des Atoms

$$X_{AB} = \int u_A^* \frac{h}{2\pi i} \left(\frac{\partial u_B}{\partial x_1} + \frac{\partial u_B}{\partial x_2} + \dots \text{ usw.} \right) d\tau \quad (19a)$$

sind. Der mittlere Wert von $|w_{AB}^{(q)}|^2$ ist

$$\overline{|w_{AB}^{(q)}|^2} = \frac{h}{2\pi\nu_q} \frac{e^2}{m^2} (\overline{\mathfrak{A}_{qx}^2} |X_{AB}|^2 + \overline{\mathfrak{A}_{qy}^2} |Y_{AB}|^2 + \overline{\mathfrak{A}_{qz}^2} |Z_{AB}|^2), \quad (19b)$$

weil der Mittelwert der gemischten Glieder Null ist. Nach (12b) ist aber der Mittelwert $\overline{\mathfrak{A}_{qx}^2} = \overline{\mathfrak{A}_{qy}^2} = \overline{\mathfrak{A}_{qz}^2} = \frac{1}{3} V$, wo V das Volumen des Hohlraumes ist, sodaß mit

$$\begin{aligned} |X_{AB}|^2 + |Y_{AB}|^2 + |Z_{AB}|^2 &= |P_{AB}|^2, \\ |w_{AB}^{(q)}|^2 &= \frac{h e^2}{6\pi\nu_q m^2 V} (|X_{AB}|^2 + |Y_{AB}|^2 + |Z_{AB}|^2) = \frac{h e^2}{6\pi\nu_q m^2 V} |P_{AB}|^2 \quad (19c) \end{aligned}$$

gilt und bei weiter wachsendem ν umgekehrt proportional zu diesem abfällt, so kann man die Rechnung — allerdings nur unter der Annahme, daß $\Gamma c/D(\nu_B^A)^2$ klein ist — noch ausführen. Man kommt dabei zum Resultat, daß Γ durch eine komplexe Zahl $\dot{\Gamma} + i \ddot{\Gamma}$ zu ersetzen ist, deren Realteil zwar unser Γ , deren Imaginärteil $\ddot{\Gamma}$ aber noch vom genaueren Verlauf der Funktion $F_{AB}(\nu)$ abhängig ist. Seine Größenordnung ist $\Gamma c/D \nu_B^A$, er ist also viel größer als Γ , wenn auch kleiner als ν_B^A . Die Abklingungszeit, der zeitliche Verlauf des Vorganges, wie auch die Gestalt und Breite der Linie bleiben also ungeändert, die Linie wird nur etwas verschoben und zwar um eine Frequenz von der Größenordnung $\Gamma c/D \nu_B^A$. (Zu demselben Resultat kommt P. A. M. Dirac, ZS. f. Phys. 44, 585, 1927.) Außerdem wird die Dauer der Gültigkeit unserer Formeln etwas herabgesetzt, was aber praktisch noch belanglos ist.

wird. Die Anzahl der Glieder in (17a) ist nach der bekannten Jeansschen Formel $8\pi\nu^2 V d\nu/c^3$ und wir erhalten daher

$$F_{AB}(\nu) = \frac{4e^2}{3m^2c^3} |P_{AB}|^2 \nu = \kappa_{AB} \nu \quad (\text{für } c/\nu \gg D). \quad (20)$$

Aus (15a) ergibt sich $n_A = |a|^2$ zu $e^{-4\pi\Gamma t}$. Die Formel für die Abklingungskonstante γ ist also nach (18a)

$$\gamma = 4\pi\Gamma = \frac{4\pi^2\kappa_{AB}\nu_B^A}{h} = \frac{16\pi^2e^2}{3m^2c^3h} |P_{AB}|^2 \nu_B^A \quad (21)$$

in Übereinstimmung mit Dirac und Bloch.

Die Gleichungen (6) sind also tatsächlich befriedigt, und zwar unter unseren Voraussetzungen mit einer viel größeren Genauigkeit, als es eigentlich zu erwarten war. Um noch die Intensitätsverteilung $J(\nu)$ des emittierten Lichtes zu berechnen, gehen wir in (15b) zu $t = \infty$ über und summieren $|b_q|^2$ über q von ν_q bis $\nu_q = \nu + d\nu$. Mit Hilfe von (17a), (20) und (21) erhalten wir in der Tat

$$J(\nu)d\nu = \frac{1}{h} \frac{F_{AB}(\nu)d\nu}{\Gamma^2 + (\nu - \nu_B^A)^2} = \frac{\nu}{\nu_B^A} \frac{\gamma d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_B^A)^2}, \quad (22)$$

was für $\nu \approx \nu_B^A$ praktisch mit (3) gleichbedeutend ist.

Man kann die in den Gleichungen (15) gegebene Lösung, deren Richtigkeit wir nachträglich verifiziert haben, auch durch direkte Auflösung der Differentialgleichungen (14) erhalten. Da diese sich bloß auf die nächste Umgebung der Linie beschränken, kann man dort die Frequenzen ν_q des Hohlraumes äquidistant $\nu_{q+1} - \nu_q = \Delta$ und auch $w = w_{AB}^{(q)}$ unabhängig von q annehmen. Vom physikalischen Standpunkt ist es ja klar, daß diese Voraussetzungen das Resultat nicht beeinträchtigen können. Wenn man noch q von der Linienmitte aus zählt, d. h. $h\nu_q = -E_B + q\Delta$ setzt, so geht (14) in

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial a}{\partial t} = w \sum_q b_q; \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial b_q}{\partial t} = q\Delta b_q + wa \quad (14c)$$

über. Die stationären Lösungen dieses Gleichungssystems kann man aber leicht bestimmen, wenn man $a = \alpha e^{\frac{2\pi i}{h} W t}$, $b_q = \beta_q e^{\frac{2\pi i}{h} W t}$ in (14c) einsetzt:

$$W\alpha = w \sum_q \beta_q, \quad W\beta_q = q\Delta\beta_q + w\alpha.$$

Insbesondere ergeben die letzteren Gleichungen

$$\beta_q = \frac{w\alpha}{W - q\Delta}, \quad (†)$$

und dies in die erste eingesetzt:

$$W\alpha = w^2\alpha \sum_q \frac{1}{W - q\Delta} = \frac{\pi w^2\alpha}{\Delta} \sum_q \frac{1}{\frac{\pi W}{\Delta} - \pi q} \approx \frac{\pi w^2\alpha}{\Delta} \operatorname{ctg} \frac{\pi W}{\Delta},$$

nach der bekannten Formel für die Partialbruchzerlegung des ctg . Die Gleichung für W ist transzendent; wenn man ihre rechte und linke Seite in bekannter Weise aufträgt, so sieht man, daß sie unendlich viele Wurzeln hat: je eine zwischen $n\Delta$ und $(n+1)\Delta$. Bezeichnen wir die zwischen $n\Delta$ und $(n+1)\Delta$ liegende Wurzel mit W_n , so können wir für die W_n , welche die Eigenwerte des Systems Atom + Hohlraum sind,

$$W_n = n\Delta + \Theta_n$$

setzen*, wo $0 < \Theta_n < \Delta$, also Θ_n bei genügend großem Hohlraum beliebig klein ist. Gehen wir mit diesem Ansatz in die Gleichung für W ein, so erhalten wir

$$n\Delta + \Theta_n = \frac{\pi w^3}{\Delta} \text{ctg} \frac{\pi \Theta_n}{\Delta}.$$

Hierin können wir links das kleine Θ_n gegen $n\Delta$ vernachlässigen:

$$\pi \Theta = \Delta \text{arctg} \frac{\Delta}{\pi w^3} n\Delta; \quad W_n = \Delta \left(n + \frac{1}{\pi} \text{arctg} \frac{\Delta}{\pi w^3} n\Delta \right).$$

Damit haben wir die Perioden und die Eigenwerte der stationären Lösungen von (14c) berechnet. Die dazugehörigen Eigenvektoren sind durch (†) gegeben.

Aus den stationären Lösungen von (14) kann man aber jede Lösung von (14) zusammensetzen und diese Gleichungen vollkommen beherrschen. In dieser Weise ergeben sich die Formeln (15), die uns auch für kompliziertere Verhältnisse den unseres Erachtens richtigen Ansatz nahegelegt haben.

IV. Wir wollen jetzt den Fall der Fig. 2 durchrechnen. Die Betrachtung noch komplizierterer Fälle ergibt nichts Neues mehr und die Rechnung läßt sich in allen Fällen, in denen dieselbe Konfiguration nicht auf zwei oder verschiedenen Wegen erreichen läßt, ebenso durchführen, wie es hier geschehen wird. Ausgeschlossen bleiben dagegen jene Fälle, in denen das Atom entweder zweimal nacheinander Lichtquanten gleicher Frequenz (innerhalb der der Linienbreite!) emittiert oder in denen derselbe Atomzustand über mehrere verschiedene Wege durch Emission gleicher Lichtquanten in verschiedener Reihenfolge erreicht werden kann. Der erste Fall tritt z. B. in Fig. 1 ein, wenn $E_A - E_B = E_B - E_C$, oder wenn $E_A - E_B = E_C - E_D$ ist (nicht aber, wenn $E_A - E_{B'} = E_B - E_C$, weil diese nicht nacheinander, sondern entweder das eine oder das andere emittiert werden); der zweite Fall würde eintreten, wenn von B' ein Übergang nach C führen würde, und $E_A - E_{B'} = E_B - E_C$ wäre, weil C dann sowohl über B' wie auch über B von A erreicht werden könnte, beide Male durch Emission zweier gleicher Lichtquanten.

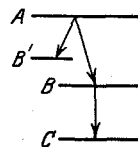


Fig. 2.

Die Voraussetzung, daß solche Koinzidenzen nicht auftreten, ist notwendig, um die Einflüsse, die die Bosestatistik für die Lichtquanten mit

* Auf diesen Ansatz hat uns Herr J. v. Neumann freundlichst hingewiesen.

sich bringt, vernachlässigen zu können. In den vorher erwähnten Fällen — Oszillator, viele andere Probleme bei hohen Quantenzahlen — muß dagegen unsere Rechnung modifiziert werden, wobei sich voraussichtlich auch das Resultat ändern wird.

Wie nämlich schon Pauli† vorausgesagt hat, gelten im Falle aufeinanderfolgender gleicher Frequenzen nicht die normalen Formeln für die Linienbreite. Insbesondere betonte er auch, daß die Ehrenfestsche Vorstellung für den Oszillator eine unrichtige, der klassischen Theorie widersprechende Linienbreite ergibt. Auf diese, wegen des Korrespondenzprinzips besonders interessanten Verhältnisse sei hier jedoch nicht näher eingegangen, nur bemerkt, daß unsere Formel (7) der Bosestatistik der Lichtquanten, die hierbei eine wesentliche Rolle spielt, nicht Rechnung trägt.

Wegen der Vernachlässigung des „abnormen Lichtes“ wird die Wellenfunktion $\psi(Q, N_1, N_2, \dots)$ nur an folgenden Stellen von Null verschiedene Werte annehmen:

$$\left. \begin{aligned} Q &= A, \text{ alle } N = 0, \\ Q &= B', \text{ nur ein } N \text{ etwa } N_{q'} = 1, \text{ alle anderen } N = 0, \\ &\quad \text{für } \nu_{B'}^A - \varepsilon < \nu_{q'} < \nu_{B'}^A + \varepsilon, \\ Q &= B, \text{ nur ein } N \text{ etwa } N_q = 1, \text{ alle anderen } N = 0, \\ &\quad \text{für } \nu_B^A - \varepsilon < \nu_q < \nu_B^A + \varepsilon, \\ Q &= C, \text{ nur zwei } N \text{ etwa } N_q = N_\sigma = 1, \text{ alle anderen } N = 0, \\ &\quad \text{für } \nu_B^A - \varepsilon < \nu_q < \nu_B^A + \varepsilon; \nu_C^B - \varepsilon < \nu_\sigma < \nu_C^B + \varepsilon. \end{aligned} \right\} (**)$$

Alle diese Zustände entstehen aus dem ersten durch lauter normale Emissionsprozesse. Das ε , um das sich die Frequenz eines Lichtquants, das wir eben noch berücksichtigen, von der Sprungfrequenz unterscheidet, wählen wir so klein ††, daß sich die beiden letzten der drei Gebiete

$$\begin{aligned} \overline{AB'} &\text{ von } \nu_{B'}^A - \varepsilon \text{ bis } \nu_{B'}^A + \varepsilon, & \overline{AB} &\text{ von } \nu_B^A - \varepsilon \text{ bis } \nu_B^A + \varepsilon, \\ \overline{BC} &\text{ von } \nu_C^B - \varepsilon \text{ bis } \nu_C^B + \varepsilon \end{aligned}$$

nirgends überlappen sollen, andererseits natürlich so groß, daß praktisch noch die ganze Linie erfaßt werde. Dann wiederholt sich sicher keine Stelle, die in einer Zeile von (**) schon angegeben ist, in einer anderen Zeile, so daß wir für die Werte von ψ an den verschiedenen in (**) angegebenen Stellen verschiedene Buchstaben einführen können, zwischen denen keine Beziehungen bestehen.

Wir bezeichnen ψ an der Stelle der ersten Zeile mit a , der zweiten Zeile mit $b'_{q'}$, der dritten Zeile mit b_q , der vierten Zeile mit $c_{q\sigma}$. Die Diracsche

† W. Pauli, l. c.

†† Hierzu sind die oben angegebenen Voraussetzungen notwendig.

Gleichung (12) lautet, für diese Variable aufgeschrieben, wenn man die abnormalen Übergänge weiter vernachlässigt und wieder $E_A = 0$ setzt:

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial a}{\partial t} = \sum_{q'} w_{AB'}^{(q')} b'_q + \sum_q w_{AB}^{(q)} b_q, \quad (23a)$$

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial b'_{q'}}{\partial t} = (E_{B'} + h \nu_{q'}) b'_{q'} + w_{B'A}^{(q')} a, \quad (23b')$$

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial b_q}{\partial t} = (E_B + h \nu_q) b_q + w_{BA}^{(q)} a + \sum_{\sigma} w_{BC}^{(q)} c_{q\sigma}, \quad (23b)$$

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial c_{q\sigma}}{\partial t} = (E_C + h(\nu_q + \nu_o)) c_{q\sigma} + w_{CB}^{(o)} b_q. \quad (23c)$$

Die Summation ist dabei immer über dasjenige Gebiet zu erstrecken, dessen Zeichen im entsprechenden w als unterer Index vorkommt.

Um die Formeln etwas abzukürzen, führen wir die Bezeichnung $\dot{z}$ bzw. $\ddot{z}$ für Real- und Imaginärteil einer Größe z ein:

$$z = \dot{z} + i\ddot{z}.$$

Zur Auflösung des Gleichungssystems (23) versuchen wir folgenden Ansatz: Für a setzen wir wieder

$$a = e^{-2\pi\Gamma^A t}, \quad (24a)$$

für die übrigen Größen eine Summe von Exponentialfunktionen. Der Exponent eines Gliedes — des letzten — ist dabei zunächst frei gelassen, sein Koeffizient aber so bestimmt, daß der ganze Ausdruck für $t = 0$ verschwinden soll. In den übrigen Gliedern sind die Koeffizienten frei gelassen und die Exponenten dieselben, die in demjenigen Zustand vorkommen, aus dem dieser entsteht. Es sei also

$$b'_{q'} = \beta'_{q'} (e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{-2\pi\Gamma_{q'}^{B'} t}), \quad (24b')$$

$$b_q = \beta_q (e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{-2\pi\Gamma_q^B t}), \quad (24b)$$

$$c_{q\sigma} = \xi_{q\sigma} e^{-2\pi\Gamma^A t} + \eta_{q\sigma} e^{-2\pi\Gamma_q^B t} - (\xi_{q\sigma} + \eta_{q\sigma}) e^{-2\pi\Gamma_q^C t}. \quad (24c)$$

Die Anzahl der Glieder ist immer um eins größer als die Anzahl des Indizes.

Setzt man diese Ausdrücke in die Gleichungen (23) ein, so kann man alle frei gelassenen Größen durch Koeffizientenvergleich gleicher Exponentialfunktionen bestimmen, wobei gleichzeitig alle Gleichungen erfüllt werden. Man geht dabei am besten von der letzten Gleichung aus und geht die Gleichungen von unten nach oben durch.

Aus (23c) erhält man drei Gleichungen, weil in $c_{q\sigma}$ drei verschiedene Exponenten vorkommen.

$$\zeta_{q\sigma} = \frac{w_{CB}^{(q)} \beta_q}{h(i\Gamma^A + \nu_C^A - \nu_q - \nu_\sigma)}, \quad (25\zeta)$$

$$\eta_{q\sigma} = - \frac{w_{CB}^{(q)} \beta_q}{h(i\Gamma_q^B + \nu_C^A - \nu_q - \nu_\sigma)}, \quad (25\eta)$$

$$\Gamma_{q\sigma}^C = i\ddot{\Gamma}_{q\sigma}^C = i(\nu_C^A - \nu_q - \nu_\sigma); \quad \dot{\Gamma}_{q\sigma}^C = 0. \quad (26c)$$

Um dies in (23b) einzusetzen, müssen wir die Summe

$$\sum_\sigma w_{BC}^{(q)} c_{q\sigma} = \sum_\sigma \frac{\beta_q |w_{BC}^q|^2}{h} \left(\frac{e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i(\nu_\sigma + \nu_q - \nu_C^A)t}}{i\Gamma^A + \nu_C^A - \nu_q - \nu_\sigma} - \frac{e^{-2\pi\Gamma_q^B t} - e^{2\pi i(\nu_q + \nu_\sigma - \nu_C^A)t}}{i\Gamma_q^B + \nu_C^A - \nu_q - \nu_\sigma} \right)$$

berechnen. Nach (18) ist dies

$$\sum_\sigma w_{BC}^{(q)} c_{q\sigma} = \beta_q \kappa_{BC} i\pi [(\nu_C^A - \nu_q - \ddot{\Gamma}^A) e^{-2\pi\Gamma^A t} - (\nu_C^A - \nu_q - \ddot{\Gamma}_q^B) e^{-2\pi\Gamma_q^B t}]. \quad (27c)$$

Es kommen also in dieser Summe nur noch Glieder mit solchen Exponenten vor, die in b_q auch schon vorhanden sind.

Wenn wir jetzt zu (23b) übergehen, erhalten wir die beiden Gleichungen:

$$\beta_q = \frac{w_{AB}^{(q)}}{h(i\Gamma^A + \nu_B^A - \nu_q) - i\pi\kappa_{BC}(\nu_B^A - \nu_q - \ddot{\Gamma}^A)}, \quad (25b)$$

$$\left. \begin{aligned} h(i\Gamma_q^B + \nu_B^A - \nu_q) + i\pi\kappa_{BC}(\nu_C^A - \nu_q - \ddot{\Gamma}_q^B) &= 0, \\ \Gamma_q^B = \dot{\Gamma}^B + i\ddot{\Gamma}_q^B &= -\frac{\pi\kappa_{BC}\nu_C^B}{h} + i(\nu_B^A - \nu_q). \end{aligned} \right\} \quad (26b)$$

Für (23a) werden wir wieder die Summe

$$\sum_q w_{AB}^{(q)} b_q = \sum_q \frac{|w_{AB}^{(q)}|^2}{h} \frac{e^{-2\pi\Gamma^A t} - e^{2\pi i(\nu_q - \nu_B^A + i\dot{\Gamma}^B)t}}{i\Gamma^A + \nu_B^A - \nu_q - i\pi\kappa_{BC}(\nu_C^A - \nu_q - \ddot{\Gamma}^A)/h}$$

brauchen, wo wir zur Abkürzung (26b) schon mit verwendet haben. Dieser Ausdruck hat noch nicht genau die Form (18). Wenn wir aber beachten, daß doch nur jene Werte von q einen wesentlichen Beitrag geben werden, für die $\nu_q \approx \nu_B^A - \ddot{\Gamma}^A$ ist, so können wir in derselben Näherung, in der (18) gilt, im letzten Gliede des Nenners ν_q durch $\nu_B^A - \ddot{\Gamma}^A$ ersetzen und erhalten dafür einfach $-\pi\kappa_{BC}\nu_C^B/h = \dot{\Gamma}^B$. Jetzt kann man die Summation nach (18) ausführen:

$$\sum_q w_{AB}^{(q)} b_q = \kappa_{AB} i\pi(\nu_B^A - \ddot{\Gamma}^A) e^{-2\pi\Gamma^A t}. \quad (27b)$$

Wieder enthält die Summe, die wir in (23a) einzusetzen haben, nur den Exponenten, der in (23a) ohnehin schon vorkommt. Es ist indessen zu bemerken, daß dies auch nur bis auf Größen von der Ordnung γ/v richtig ist, was aber selbst im Exponenten nichts ausmacht, da es sich erst nach so langer Zeit äußert, in der schon lange keine Lichtemission mehr stattfindet.

Aus (23b) erhalten wir

$$\beta_{q'}' = \frac{w_{AB'}^{(q')}}{h(i\Gamma^A + \nu_{B'}^A - \nu_{q'}')}, \quad (25b')$$

$$\Gamma_{q'}^{B'} = i(\nu_{B'}^A - \nu_{q'}') \quad (26b')$$

und die Summe ist nach (18)

$$\sum_{q'} w_{AB'}^{(q')} b_{q'}' = \kappa_{AB'} i \pi (\nu_{B'}^A - \dot{\Gamma}^A) e^{-2\pi \Gamma^A t}. \quad (27b')$$

Setzen wir schließlich noch (27b) und (27b') in (23a) ein, so erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} h i \Gamma^A &= \kappa_{AB} i \pi (\nu_B^A - \dot{\Gamma}^A) + \kappa_{AB'} i \pi (\nu_{B'}^A - \dot{\Gamma}^A), \\ \Gamma^A = \dot{\Gamma}^A &= \pi (\kappa_{AB} \nu_B^A + \kappa_{AB'} \nu_{B'}^A) / h = (\gamma_B^A + \gamma_{B'}^A) / 4\pi = \gamma^A / 4\pi. \end{aligned} \right\} (26a)$$

Damit sind alle Konstanten bestimmt und alle Gleichungen befriedigt.

Wir vergleichen noch die Ergebnisse mit der Zusammenstellung in I.

Um zunächst (6), das „radioaktive Gesetz“, zu verifizieren, könnte man $|a|^2 = n_A$ und $n_{B'}$, n_B , n_C explizite berechnen und dann die Formel (6) verifizieren. Wir wählen aber einen etwas anderen Weg, weil er uns in die Konstitution der Lösung besser einzuleuchten scheint. Aus den Gleichungen (27) ergibt sich nämlich, daß bis auf Größen höherer Ordnung

$$\left. \begin{aligned} \sum_q w_{AB}^{(q)} b_q &= i \pi \kappa_{AB} \nu_B^A a, \\ \sum_{q'} w_{AB'}^{(q')} b_{q'}' &= i \pi \kappa_{AB'} \nu_{B'}^A a, \\ \sum_\sigma w_{BC}^{(\sigma)} c_{\sigma} &= i \pi \kappa_{BC} \nu_C^B b_q \end{aligned} \right\} (28)$$

gilt. Setzt man dies in (23) ein und berechnet z. B.

$$\frac{\partial}{\partial t} n_B = \frac{\partial}{\partial t} \sum_q |b_q|^2,$$

so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial n_B}{\partial t} &= \sum_q -b_q \left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial b_q}{\partial t} \right)^* + b_q^* \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial b_q}{\partial t} \\ &= \sum_q -b_q w_{AB}^{(q)} a^* + b_q^* w_{BA}^{(q)} a + b_q i \pi \kappa_{BC} \nu_C^B b_q^* + b_q^* i \pi \kappa_{BC} \nu_C^B b_q \\ &= 2i \pi \kappa_{AB} \nu_B^A a^* a + 2i \pi \kappa_{BC} \nu_C^B \sum_q b_q^* b_q, \end{aligned}$$

also nach (21) direkt die Gleichung (6).

Um die Gestalt der Linien zu bestimmen, berechnen wir zuerst $|b'_{\varrho'}|^2$ für $t = \infty$:

$$|b'_{\varrho'}|^2 = \frac{|w_{AB'}^{(\varrho')}|^2}{h^2} \frac{1}{(\Gamma^A)^2 + (\nu_{\varrho'} - \nu_{B'}^A)^2}.$$

Durch Summation über ein kleines Frequenzintervall erhalten wir ebenso wie in (22)

$$J(\nu) d\nu = \frac{1}{h} \frac{F_{AB'}(\nu) d\nu}{(\Gamma^A)^2 + (\nu_{\varrho'} - \nu_{B'}^A)^2} = \frac{\nu}{\nu_{B'}^A} \frac{\gamma^A d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu - \nu_{B'}^A)^2}, \quad (29b)$$

also die Formel, die schon in (9b) steht: die Breite des Zustandes A ist die Summe $\gamma^A/4\pi = (\gamma_B^A + \gamma_{B'}^A)/4\pi$.

Wenn das Atom am Ende in C ist, sind sicher zwei Lichtquanten emittiert; die Wahrscheinlichkeit, daß die Frequenz des ersten zwischen ν und $\nu + d\nu$, die des zweiten zwischen ν' und $\nu' + d\nu'$ liege, ergibt sich, wenn man in $c_{\varrho\sigma}$ $t = \infty$ setzt, und

$$J(\nu, \nu') d\nu d\nu' = \sum_{\nu_{\sigma}=\nu'}^{\nu'+d\nu'} \sum_{\nu_{\varrho}=\nu}^{\nu+d\nu} |c_{\varrho\sigma}|^2 = \sum_{\nu_{\sigma}=\nu'}^{\nu'+d\nu'} \sum_{\nu_{\varrho}=\nu}^{\nu+d\nu} |\zeta_{\varrho\sigma} + \eta_{\varrho\sigma}|^2$$

berechnet. Nach (25 ζ), (26 η) ist

$$|\zeta_{\varrho\sigma} + \eta_{\varrho\sigma}|^2 = \frac{|w_{CB}^{(\varrho)}|^2 |\beta_{\varrho}|^2}{h^2} \frac{|i\Gamma_{\varrho}^B - i\Gamma^A|^2}{|(i\Gamma^A + \nu_C^A - \nu_{\varrho} - \nu_{\sigma})(i\Gamma_{\varrho}^B + \nu_C^A - \nu_{\varrho} - \nu_{\sigma})|^2}$$

oder mit (26b), (25b)

$$|\zeta_{\varrho\sigma} + \eta_{\varrho\sigma}|^2 = \frac{|w_{CB}^{(\varrho)}|^2 |w_{AB}^{(\varrho)}|^2}{h^2 |h i\Gamma^A - h i\Gamma_{\varrho}^B|^2} \frac{|i\Gamma_{\varrho}^B - i\Gamma^A|^2}{[(\Gamma^A)^2 + (\nu_C^A - \nu_{\varrho} - \nu_{\sigma})^2][(\Gamma_{\varrho}^B)^2 + (\nu_C^B - \nu_{\sigma})^2]}.$$

Die Summation kann man nach (16) ausführen. Wenn man noch (21) beachtet, ergibt sie

$$J(\nu, \nu') d\nu d\nu' = \frac{\nu}{\nu_B^A} \cdot \frac{\nu'}{\nu_C^B} \frac{\gamma_B^A d\nu}{(\frac{1}{2}\gamma^A)^2 + 4\pi^2(\nu_C^A - \nu - \nu')^2} \cdot \frac{\gamma_C^B d\nu'}{(\gamma^B)^2 + 4\pi^2(\nu_C^B - \nu')^2}, \quad (29a)$$

was praktisch mit (9a) gleichbedeutend ist, wenn man darin C' durch C ersetzt. Durch Integration über ν bzw. ν' erhält man die Breite der Linie $B \rightarrow C$ bzw. $A \rightarrow B$. Die erste ist $\gamma^B/2\pi$, also so groß, wie wenn die anderen Niveaus gar nicht da wären; die zweite Breite beträgt $(\gamma^A + \gamma^B)/2\pi$, sie ist also so groß, wie die Summe der Breiten der beiden Niveaus.

V. Die Formel (29a) zeigt die statistische Abhängigkeit der Frequenzen ν, ν' der beiden nacheinander emittierten Lichtquanten und ergibt eine Verbreiterung der ersten Linie auch durch die Übergänge, die

von ihrem unteren Niveau ausgehen. Daß so etwas in der Diracschen Theorie herauskommen muß, läßt sich qualitativ sehr leicht einsehen.

Betrachten wir das Niveauschema der Fig. 3. Die Übergangswahrscheinlichkeit von B nach C sei sehr groß, dann ist die Linie $B \rightarrow C$ sicher sehr breit.

Wenn jetzt die Übergangswahrscheinlichkeit $A \rightarrow B$ sehr klein ist, so hat der Anfangszustand (13) eine fast scharfe Energie, d. h. die Wahrscheinlichkeiten für von E_A wesentlich abweichende Gesamtenergien sind für diesen Zustand sehr klein. Da aber die Wahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Gesamtenergien zeitlich konstant sind, ist dies auch am Ende des Prozesses, nachdem sich beide Lichtquanten schon weit vom Atom entfernt haben, der Fall. Jetzt ist aber die Gesamtenergie des Systems genau $h\nu + h\nu'$, weil das Atom in einem absolut stationären Zustand ist — dessen Energie wir zum Nullpunkt der Energieskala machen können — und die Wechselwirkungsenergie verschwindet. Die Fälle, in denen $h\nu + h\nu'$ wesentlich von E_A abweicht, müssen also sehr selten sein. Da aber ν' beträchtliche Schwankungen aufweist, müssen diese durch ν kompensiert werden, was eine statistische Kopplung der beiden Frequenzen und eine Verbreiterung der $A \rightarrow B$ -Linie bedeutet.

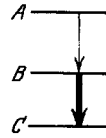


Fig. 3.