

Ein Phosphormodell auf quantenmechanischer Grundlage

III. Übergangswahrscheinlichkeiten bei konstanten Störungen und diskretem Spektrum

Von HARALD STUMPF

Aus dem Institut für theoretische und angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. **13 a**, 171–183 [1958]; eingegangen am 17. Dezember 1957)

Unter dem Einfluß einer Störung geht ein quantenmechanisches System bei kontinuierlichem Spektrum bekanntlich mit der Übergangswahrscheinlichkeit (1) (§ 17) von einem Zustand n in einen anderen Zustand k über. $\varrho(E_n)$ ist die Dichte der Energiezustände des kontinuierlichen Spektrums. In der Phosphortheorie ist es notwendig, Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge zwischen diskreten Zuständen wechselwirkender quantenmechanischer Systeme abzuleiten (§ 17). Da hier kein kontinuierliches Spektrum vorhanden ist, wird die Dichte $\varrho(E_n)$ als statistische Streuung der Energien gedeutet, d. h. als Linienbreitenfunktion (§ 22). Um die analoge Formel zum Kontinuumsfall mit veränderter Deutung der Dichtefunktion zu beweisen, muß auf die Grundlagen der statistischen Auffassung physikalischer Ereignisse zurückgegangen werden (§ 18). Es zeigt sich, daß im eindimensionalen Fall des freien Teilchens neben der BORNschen Interpretation auch eine Energie–Zeit-Statistik möglich ist, bei welcher der Ort x des Teilchens als Parameter auftritt (§ 19). Diese statistische Interpretation ist symmetrisch zur Orts-Impulsstatistik mit der Zeit t als Parameter. Auf den HILBERT-Raum der Zustandsfunktionen komplizierterer quantenmechanischer Systeme ist diese symmetrische Interpretation übertragbar (§ 20). Damit lassen sich die Übergangswahrscheinlichkeiten mit Hilfe statistischer Überlegungen (§ 21) über den Wechselwirkungsprozeß (§ 23) streng aus der SCHRÖDINGER-Gleichung mit dem Wechselwirkungsoperator herleiten. Die Linienbreiten sind in dieser Darstellung an die Störung rückgekoppelt (§ 24) und erlauben in einfachen Fällen eine direkte Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit.

§ 17. Problemstellung

Bei der thermodynamisch statistischen Beschreibung eines ensembles treten zur Charakterisierung der zeitlichen Veränderung von gewissen Kenngrößen des ensembles Übergangswahrscheinlichkeiten auf. Handelt es sich, wie in unserem Fall, um ein ensemble quantenmechanischer Systeme, so müssen die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den quantenmechanischen Zuständen dieser Systeme berechnet werden. Mit ihnen läßt sich das ensemble in seinen makroskopischen Reaktionen im allgemeinen vollständig erfassen. Nun ist die Ableitung quantenmechanischer Übergangswahrscheinlichkeiten aber nicht so einfach: Da sich die quantenmechanische Rechnung zunächst nur in der Amplitudendarstellung abspielt, müssen Mittelwerte über Gruppen von Energieniveaus genommen werden, um auf die Dichtedarstellung und damit die Übergangswahrscheinlichkeiten zu kommen¹. Das ist im Fall eines kontinuierlichen Spektrums unter einschränkenden Bedingungen über die Art der Wechselwirkung mit dem Meß- bzw. Störsystem durchführbar. Man er-

hielt so²

$$W_{nk}^{(\text{Diff})} = |H_{nk}|^2 \varrho(E_n) \frac{2\pi}{\hbar}, \quad (1)$$

wobei $\varrho(E_n)$ die um den energetischen Mittelwert der Gruppe genommene Dichte ist, und der mittlere Energiewert des Gesamtsystems erhalten bleibt. Die Definition der konstanten Matrixelemente H_{nk} hängt von der Art der Störung ab.

Die Formel kann z. B. bei der Wechselwirkung eines elektromagnetischen Feldes mit einem quantenmechanischen System, oder bei der gegenseitigen Wechselwirkung von Atomen oder Molekülen angewendet werden. Immer wird dabei vorausgesetzt, daß das Spektrum dicht ist. Im ersten Beispiel also das Kontinuum der elektromagnetischen Feldenergien, im zweiten die dicht verteilte Translationsenergie der Atome bzw. Moleküle. Gerade die vorliegenden Probleme eines endlichen Phosphorkristalls geben aber theoretisch formuliert ein System, bei dem das Spektrum diskret wird. Sowohl das Störstellenelektron als auch die damit gekoppelten Oszillatoren besitzen in unserer Aufteilung³ ein

¹ Mittelwertsbildungen bedeuten Übergang zu den klassisch statistischen Gleichungen, s. H. STUMPF, Z. Naturforsch. **12 a**, 156, § 3 [1957]; diese Arbeit wird im folgenden mit I zitiert.

² Bei konstanten Störungen s. R. BECKER, Theorie der Wärme, Springer-Verlag, Berlin 1955; § 44. — Bei zeitabhängigen Störungen s. z. B. D. I. BLOCHINZEW, Grundlagen der

Quantenmechanik, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1953, Kap. XIV, XV. — W. WEIZEL, Lehrbuch der theoretischen Physik, Bd. 2, Springer-Verlag, Berlin 1950, Kap. IV.

³ Die genaue Definition s. H. STUMPF, Z. Naturforsch. **12 a**, 465 [1957]; Teil II.



diskretes Spektrum, und nur das im gesamten Raum gedachte Strahlungsfeld hat dicht liegende Energiewerte.

Solange demnach Wechselwirkungsprozesse des Phosphorsystems mit dem elektromagnetischen Feld untersucht werden, läßt sich die allgemeine Formel (1) noch anwenden. Anders wird es, wenn man zu der nichtadiabatischen Elektron – Gitter-Wechselwirkung, und den anharmonischen Gitter – Gitter-Wechselwirkungen übergeht. Die ersten Glieder sind für thermische Elektron – Gitter-Prozesse verantwortlich, die zweiten für den endlichen Wert der Wärmeleitfähigkeit. Da derartige Prozesse das Phosphorverhalten wesentlich beeinflussen, müssen auch für sie die Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet werden. In der Literatur gibt es nur einen einzigen Fall der Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten im diskreten Spektrum: er bezieht sich auf Störungen, die kürzere Zeit dauern als die erste Näherung der quantenmechanischen Störungsrechnung gültig ist⁴. Das ist für die erwähnten Elektron – Gitter- und Gitter – Gitter-Prozesse sicher nicht der Fall. Im Gegenteil: jene Prozesse sind durch permanente Störglieder charakterisiert. Bevor wir daher die Phosphortheorie weiter ausbauen können, müssen wir die Übergangswahrscheinlichkeiten für diesen Fall ableiten. Dabei muß auf quantenmechanische Grundbeziehungen zurückgegangen werden, was wir im folgenden genauer ausführen.

§ 18. Statistische Verteilungen mit Nebenbedingungen

Um die Erörterung der quantenmechanischen Grundlagen durchführen zu können, müssen wir mit einem Grundprinzip physikalischer Statistik beginnen. Wir verwenden dazu eine Verteilungsfunktion $\varrho(x_1, x_2)$ der zwei korrelierten statistischen Variablen x_1, x_2 , welche in einem Volumen V des $x_1 - x_2$ -Raumes definiert sei. Das Volumen V erstrecke sich in $(0 \leq x_1 \leq a, 0 \leq x_2 \leq a)$. Die Funktion ϱ kennzeichne ganz allgemein die Feststellung von statistischen Ereignissen. Diese Ereignisse mögen in infinitesimalen Volumenelementen $dx_1 dx_2$ stattfinden, und werden dann durch zwei Meßwerte x_1^α, x_2^β , die

Koordinaten des Mittelpunktes von $dx_1 dx_2$ hinreichend charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit bei der statistischen Messung ein Ereignis im Raumelement $(x_1^\alpha, x_1^\alpha + dx_1)(x_2^\beta, x_2^\beta + dx_2)$ zu finden, wird

$$W(x_1^\alpha, x_2^\beta) = \varrho(x_1^\alpha, x_2^\beta) dx_1 dx_2. \quad (2)$$

Dabei ist vorausgesetzt:

$$\int_V \varrho(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 1. \quad (3)$$

Nunmehr unterlegen wir dem Begriff Ereignis und seinen zugeordneten zwei Meßwerten einen physikalischen Sinn. Es handle sich um wiederholte Experimente mit klassischen Teilchen im Volumen V , wobei x_1 der Ortskoordinate und x_2 der Zeitkoordinate entspreche. Einem Ereignis und seinen zwei Meßwerten entspreche die Feststellung eines Teilchens in einem infinitesimalen Volumenelement um den Raum – Zeit-Punkt x_1^α, x_2^β . Zum Beispiel seien bei vier wiederholten Experimenten folgende, hier dicht liegend eingezeichnete Ereignisse eingetreten⁵.

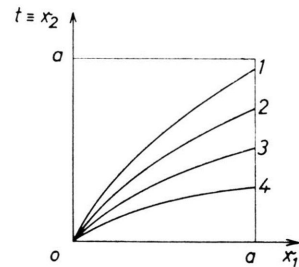


Abb. 1. Die Kurven 1, 2, 3, 4 sind die Teilchenbahnen.

Die Raum – Zeitlichen Bahnen seien dabei umkehrbar eindeutige Funktionen innerhalb des Volumens, und die Teilchen mögen im Raum-Punkt a aufgefangen werden, und den Rest der Zeit dort verbleiben.

An diesem an sich trivialen Beispiel kann man nun das physikalische Prinzip der Identifikation ablesen. Greift man z. B. die unterste Reihe von Ereignispunkten in Abb. 1 heraus, so werden in dieser Reihe die Ereignisse als von demselben Teilchen verursacht angesehen. Analog in den weiteren Reihen.

Während in der allgemeinen Deutung (2) und (3) nicht nach der Verknüpfung der Ereignisse ge-

⁴ siehe Anm. ², D. I. BLOCHINZEW, § 82. Die so abgeleiteten Übergangswahrscheinlichkeiten sind von der Störzeit T abhängig. Ein Grenzübergang $T \rightarrow \infty$ läßt sich jedoch wegen der erwähnten Einschränkung nicht vollziehen.

⁵ Klassische Teilchen werden durch die Messung in der Bewegung nicht gestört. An einem klassischen Teilchen kann

also eine ganze Meßserie vorgenommen werden. Dies ist bei quantenmechanischen Teilchen nicht der Fall, was für unsere Erörterungen aber keine Bedeutung hat. — Die Zeitkoordinaten sind natürlich relative Koordinaten, d. h. auf den Beginn der wiederholten Experimente bezogen!

fragt wurde, und jedes Ereignis unabhängig und ohne Bezug auf ein anderes definiert wurde, handelt es sich hier bei den Ereignissen in einer Bahn um die Wiedererkennung des Teilchens, welche in der klassischen Physik real, in der Quantenmechanik zumindest gedanklich vollzogen wird. Daher liegt es nahe, nicht mehr über die Gesamtanzahl von Ereignissen nach (3) zu normieren, was keine besondere Bedeutung hat, sondern über die Gesamtzahl Z der Teilchen, die bei den wiederholten Experimenten verwendet werden. Da diese Gesamtanzahl in unserem Beispiel in jedem bestimmten Zeitpunkt x_2^β auf der x_1 -Achse vorhanden ist, s. Abb. 2, muß notwendigerweise gelten

$$\int_0^a \varrho(x_1, x_2^\beta) dx_1 = 1 \quad (\text{bzw. } Z) \quad (4)$$

($0 \leq x_2^\beta \leq a$), d. h. sämtliche Teilchen befinden sich zur vergleichbaren Zeit $x_2^\beta \equiv t^\beta$ auf der x_1 -Achse. Indem man das Prinzip der Identifikation als Nebenbedingung einführt, verwandelt man das ursprünglich zweidimensionale Wahrscheinlichkeitsfeld über x_1, x_2 in ein eindimensionales über x_1 mit einem Parameter: $x_2 (\equiv t)$. Durchläuft x_2^β sämtliche denkbaren Parameterwerte, so kann das ursprüngliche Wahrscheinlichkeitsfeld mit all seinen Ereignissen rekonstruiert werden. Das Durchlaufen ist identisch einer Bewegung. In (4) kommt die bewegungskonstante Teilchenzahl durch die freie Wahl von x_2^β zum Ausdruck. Die Teilchenzahl wird trotz Variation von x_2^β erhalten. Das physikalische Problem gestattet also von seinem anschaulichen Inhalt her die Formulierung eines Erhaltungssatzes.

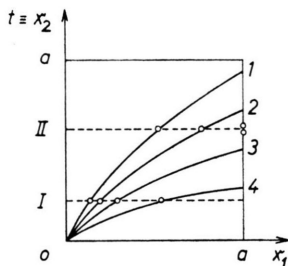


Abb. 2. Der Schnitt I trifft alle Teilchen unterwegs. Im Schnitt II sind zwei Teilchen bereits in a aufgefangen.

Wie man leicht sieht, gibt es aber auch noch eine weitere Möglichkeit der Normierung. Sämtliche Teilchen können bei der umkehrbar eindeutigen Bewegung in einem bestimmten – aber willkürlich wähl-

baren – Punkt x_1^a ($0 \leq x_1^a \leq a$) im Ablauf der Zeit mit Sicherheit beobachtet werden. Man findet also sämtliche Teilchen in einem bestimmten Orts- punkt x_1^a auf der ganzen Zeitachse. Daher muß gelten

$$\int_0^a \varrho(x_1^a, x_2) dx_2 = 1 \quad (\text{bzw. } Z). \quad (5)$$

Diesmal ist der Ort der Parameter, und die Zeit die statistische Variable. Durch Variation des Parameters kann wiederum das gesamte Wahrscheinlichkeitsfeld aufgebaut werden.

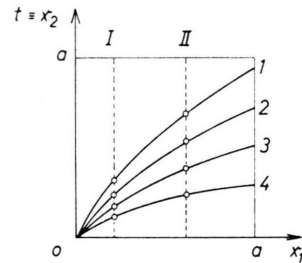


Abb. 3. Der Schnitt I trifft an einem fixierten Ort alle Teilchen innerhalb des Beobachtungszeitraums. Analog der Schnitt II.

Das Prinzip der Identifikation führt also zu einem wahlweisen Aufbau des Wahrscheinlichkeitsfeldes aus Verteilungen mit

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| a) Ort als statistischer Variablen | b) Zeit als statistischer Variablen |
| Zeit als Parameter, | Ort als Parameter. |

Man erkennt weiterhin leicht, daß auf Grund der speziellen Eigenschaft der Zeit- und Ortsmessung die Möglichkeit a) sich auf beliebige Dimensionen, d. h. Konfigurationsräume, und beliebige Bewegungen verallgemeinern läßt, während b) stets an den geschilderten Fall gebunden bleibt, und nur unter ganz bestimmten Bedingungen, auf die wir in diesem Zusammenhang nicht einzugehen brauchen, verallgemeinert werden kann.

Wegen dieser Verallgemeinerungsmöglichkeit wird der Aufbau der Quantenmechanik nach a) vollzogen (Bornsche Interpretation). Trotzdem hat auch der Fall b) eine theoretische Bedeutung, wie wir im folgenden zeigen werden.

Als Spezialfall merken wir noch an, daß

$$\varrho(x_1, x_2^\beta) = \delta(x_1 - x_1^a) \quad \text{bzw.} \quad Z \delta(x_1 - x_1^a) \quad (5)$$

wird, sofern sich sämtliche Teilchen zur Zeit $t^\beta = x_2^\beta$ in x_1^a befinden.

§ 19. Quantenmechanik des eindimensionalen freien Teilchens

Es ist nicht die Absicht, in diesem Paragraphen eine Begründung quantenmechanischer Amplitudenfunktionen vom Standpunkt der allgemeinen Statistik durchzuführen. Vielmehr setzen wir die Existenz und Notwendigkeit von Wahrscheinlichkeitsamplituden unbefragt voraus und wenden uns sogleich ihrer Interpretation zu.

Allgemein erhält man aus einer beliebigen SCHRÖDINGER-Gleichung nichtnormierte Amplitudenfunktionen. Wir beschränken uns auf eine räumliche und eine zeitliche Variable. Die Amplitudenfunktionen lauten dann $\psi(x_1 x_2)$ ($x_2 \equiv t$). Die zugehörige Dichte wird definiert durch

$$\psi^*(x_1 x_2) \psi(x_1 x_2) = \varrho(x_1 x_2). \quad (7)$$

Die SCHRÖDINGER-Gleichung selbst gibt noch keine Vorschrift über die statistische Interpretation ihrer Lösungen. Diese Interpretation ist eine Zusatzannahme. Da es sich auch in der Quantenmechanik um die statistische Beschreibung von Teilchenbahnen handelt, wird man – insbesondere im nichtrelativistischen Bereich – in Fortsetzung des in § 18 formulierten Prinzips der Identifikation die Forderung a) oder b) als Zusatzannahme einzuführen suchen.

Da von vorneherein keine anschauliche Deutung erlaubt ist, müssen wir beweisen, daß a) oder b) auch mit der gewählten SCHRÖDINGER-Gleichung verträglich ist, d. h. die statistische Interpretation a) oder b) nicht mit den tatsächlichen Lösungen in Widerspruch steht. Wir studieren das zunächst am freien Teilchen:

Die SCHRÖDINGER-Gleichung des eindimensionalen freien Teilchens lautet, wenn wir im folgenden stets $x_1 = x$, $x_2 = t$ setzen,

$$\left[\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \right] \psi = 0. \quad (8)$$

Nun stellen wir die folgende Zusatzannahme auf:

a) *Bornsche Interpretation*

$$\int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx = 1. \quad (9)$$

Das muß bewiesen werden, da im allgemeinen Fall das Integral eine Funktion von t sein müßte.

Nun lautet die allgemeine Lösung von (8) – ein beliebig geformtes Wellenpaket –

$$\psi(x, t) = \int \varphi(p) \exp \left\{ \frac{i}{\hbar} \left(x p - \frac{p^2}{2m} t \right) \right\} dp, \quad (10)$$

wobei $\varphi(p)$ eine beliebige Funktion ist, und die Variable p bekanntlich den Impuls des Teilchens darstellt. Mit Hilfe dieser Zerlegung kann nach bekannten Eigenschaften der Exponentialfunktion gezeigt werden, daß (9) für beliebige Lösungen erfüllbar ist. Damit ist die Möglichkeit der Annahme a) als Zusatz zur SCHRÖDINGER-Gleichung bewiesen. In ihr wird x zur statistischen Variablen und t zum Parameter.

Neben den Verteilungen für x liefert die Quantenmechanik ferner noch durch eine FOURIER-Transformation die Verteilung der zur statistischen Variablen konjugiert kanonischen Variablen. Dies folgt aus Gl. (10), die wir in der Form

$$\psi(x, t) = \int \Phi(p, t) e^{(i/\hbar) x p} dp \quad (11)$$

schreiben. Darin ist $\Phi(p, t)$ die Amplitude des zur statistischen Variablen x konjugierten Impulses p . Auch in ihr kommt t als Parameter vor, da der Parameter t durch die Transformation (11) seinen Charakter beibehält.

$$\Phi^*(p, t) \Phi(p, t) = \varrho(p, t) \quad (12)$$

ist die zeitabhängige Impulsverteilungsfunktion. Sofern Gl. (9) gilt, muß auch für $\varrho(p, t)$ ein Erhaltungssatz gelten

$$\hbar \int \Phi^*(p, t) \Phi(p, t) dp = 1, \quad (13)$$

was wir hier nicht explizit beweisen.

Die Zerlegung ist eindeutig: Hat man einmal nach Zusatzannahme a) die Zeit als Parameter aufgefaßt, so existiert nur genau eine statistische Verteilung für die Variable x , zu jedem Zeitpunkt. Eine Verteilung von x heißt wiederholte Experimente mit einer Messung von x , d. h. wiederholte Ortsmessung. Und daraus folgt nach den quantenmechanischen Grundexperimenten, daß bei vorgegebenem mittlerem, zu x kanonisch konjugiertem Impuls, dessen Streuung, d. h. die Impulsverteilung durch die Unschärferelation festgelegt ist. Gerade das und nicht mehr, liefert Beziehung (11).

Zusammenfassend ergibt die Bornsche Interpretation

t als Parameter und

$\psi^*(x, t) \psi(x, t)$ als Ortsverteilung des Teilchens in beliebigen Zeitpunkten,

$\Phi^*(p, t) \Phi(p, t)$ als konjugiert kanonische Impulsverteilung des Teilchens zu beliebigen Zeitpunkten.

Orts- und Impulsamplitude sind durch die Relation (11) verknüpft. Die zum Parameter t gehörige kanonische Größe $-E$ tritt nicht in Erscheinung.

Wir wenden uns jetzt der Möglichkeit b) zu, die wir aus bald ersichtlichen Gründen nennen:

b) Energie – Zeit-Statistik

Hier wird

$$\int \psi^*(x, t) \psi(x, t) dt = 1 \quad (14)$$

gefordert, d. h. x als Parameter und t als statistische Variable. Die Verträglichkeit mit (8) muß bewiesen werden. Da x der Parameter ist, und t statistische Variable, so ist nach den quantenmechanischen Grundprinzipien auch die Streuung der kanonisch konjugierten Variablen $-E$ festgelegt. Und zwar durch eine FOURIER-Analyse

$$\psi(x, t) = \int \Phi_2(E, x) e^{-(i/\hbar) E t} dE. \quad (15)$$

Um die allgemeine Lösung mit (14) und (15) in Einklang zu bringen, müssen wir sie schreiben

$$\psi(x, t) = \int \varphi_2(E) e^{(i/\hbar)(x \sqrt{2mE} - Et)} dE. \quad (16)$$

Man erkennt dann leicht, daß bei beliebigem $\varphi_2(E)$ (16) eine Lösung von (8) ist, und daß sich durch Einsetzen von (16) die Forderung (14) und (15) als erfüllbar erweisen läßt. Da hier

x als Parameter,

$\psi^*(x, t) \psi(x, t)$ als Zeitverteilung des Teilchens bei festem, aber willkürlich wählbaren Raumpunkt x und

$\Phi_2^*(E, x) \Phi_2(E, x)$ als Energieverteilung des Teilchens an ebendemselben Raumpunkt

auftritt, nennen wir die Möglichkeit b) die Energie – Zeit-Statistik. Die beiden Statistiken a) und b) stehen als gleichberechtigte Möglichkeiten nebeneinander, solange es um das freie Teilchen geht. Wir nennen das die symmetrische Interpretation. Das ist der wesentliche Inhalt dieses Paragraphen.

Während in der Quantenmechanik bisher nur die Möglichkeit a) allgemein angewendet wurde, werden wir in dieser Arbeit die Möglichkeit b) etwas weiter, nämlich bis zu einer praktischen Anwendung, verfolgen.

Schließlich sei noch angefügt, daß beide Erhaltungssätze immer nebeneinander gelten, d. h. es wird

$$\begin{aligned} \psi^*(x, t) \psi(x, t) dx & \begin{cases} = 1 & \text{in a),} \\ = C_b & \text{eine festgelegte nicht} \\ & \text{frei bestimmbare Kon-} \\ & \text{stante in b),} \end{cases} \\ \psi^*(x, t) \psi(x, t) dt & \begin{cases} = C_a & \text{eine festgelegte nicht} \\ & \text{frei bestimmbare Kon-} \\ & \text{stante in a),} \\ = 1 & \text{in b).} \end{cases} \end{aligned}$$

§ 20. Symmetrische Darstellung im Hilbert-Raum

Das Ergebnis des vorangehenden Paragraphen kann man in Hinblick auf die weitere Anwendung auch so formulieren: Beim eindimensionalen freien Teilchen ist die symmetrische Darstellung möglich, d. h. man kann wahlweise aus einer ψ -Funktion verschiedenartige statistische Aussagen ableiten, entweder die Orts – Impuls-Statistik oder die Energie – Zeit-Statistik. Damit wird ersichtlich, daß die Auswertung der ψ -Funktion von der Art der Frage abhängt, die man an sie stellt.

Im Hinblick auf die Anwendung der Energie – Zeit-Statistik bei komplizierteren Problemen interessiert hier, wie weit sich die symmetrische Darstellung auf beliebige Probleme verallgemeinern läßt. Nun hatten wir bereits in § 18 erwähnt, daß sich die Forderung b) weder bei freien Zuständen in höheren Dimensionen, noch bei periodischen Bewegungen usw. anwenden läßt. Dies bezog sich jedoch nur auf die anschauliche Vorstellung der Teilchenbewegung. Um zu erkennen, daß die Quantenmechanik auch hier eine symmetrische Darstellung zuläßt, muß man sich von der Analogiebehandlung der Quantenmechanik zur klassischen statistischen Mechanik in § 18 ablösen.

Offensichtlich geht es darum, hochdimensionale Konfigurationsräume zu vermeiden, auf die Forderung b) sicher nicht angewendet werden kann. Nun gibt es bereits in der klassischen Mechanik ein Beispiel, wie man unter bestimmten Voraussetzungen hochdimensionale Konfigurationsräume auf einen gewöhnlichen Raum reduzieren kann: den starren Körper. An Stelle der vielen Einzelteilchen und ihrer einzelnen Konfigurationsräume betrachtet man nur ihre Gesamtheit: das System des starren Körpers.

Genau das geschieht in der Quantenmechanik, wenn man vom beliebig komplizierten Konfigurationsraum eines Mehrteilchenproblems auf den HILBERT-Raum übergeht. An Stelle der Einzelteilchen betrachtet man Systeme. Der einzige Unterschied

besteht in den Kenngrößen. Beim starren Körper sind es, wenn man von Rotationen absieht, die Schwerpunktskoordinaten, die alle Punkte eines dreidimensionalen Raumes durchlaufen, beim quantenmechanischen System sind es die verschiedenen Zustände, welche quantenmechanisch erlaubt sind, und die das System unter dem Einfluß einer Störung durchlaufen kann. Selbstverständlich ist auch dieses Durchlaufen kein klassischer, sondern ein quantenmechanischer Prozeß. Da sich die Systemzustände i bei diskretem Spektrum, was wir der Überschrift nach gerade untersuchen wollen, als eine Zahlenreihe abzählbar unendlich vieler Zahlen schreiben lassen, und diese Reihe unter derselben Voraussetzung, auf einer eindimensionalen Zahlengeraden abgetragen werden kann, so wird es möglich, auf solche Weise in der Quantenmechanik die Symmetrisierung durch Übergang zum HILBERT-Raum zu vollziehen.

Um das mathematisch zu formulieren, setzen wir die Wellenfunktion des Systems als Summe über die normierten HILBERT-Raum-Zustandsfunktionen an:

$$\psi(x, t) = \sum_i \psi_i(x) C_i(t). \quad (17)$$

Dabei steht x stellvertretend für alle Konfigurationskoordinaten des Systems. Der Übergang zum HILBERT-Raum wird durch Integration vollzogen.

$$\int \psi_i^*(x) \psi(x, t) dx = C_i(t). \quad (18)$$

Die Gesamtheit der $C_i(t)$, $i = 1, 2, \dots$, gibt die Wellenfunktion des HILBERT-Raumes. Wir schreiben sie noch einmal an

$$C_i(t) \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (19)$$

$i \equiv$ HILBERT-„Raum“-Koordinate, $t \equiv$ Zeitkoordinate. Die Dichtefunktion wird⁶ $\Pi_i(t) = C_i^*(t) C_i(t)$. Im folgenden bezeichnen wir i einfach als Raumkoordinate. In gleicher Weise wie beim freien Teilchen stehen uns die statistischen Zusatzhypothesen noch frei. Wir verwenden:

a) BORNsche Interpretation

Normierung über die Raumkoordinate. Nach (4) bzw. (9)

$$\sum_i C_i^*(t) C_i(t) = 1. \quad (20)$$

Das muß bewiesen werden.

⁶ Wir verwenden hier die Dichtefunktionen $\Pi_i(t)$ im Gegensatz zu den ensemble-Dichten $P_i(t)$ s. I, § 2 u. III (32).

Sowohl in der Quantenmechanik der offenen Systeme (Systeme mit Störeinflüssen) wie auch in der Quantenmechanik geschlossener Systeme (Systeme ohne Störeinwirkung von außen) wird die Veränderung der C_i durch unitäre Operatoren vermittelt.

$$C_i(t) = \sum_k U_{ik}(t) C_k(0). \quad (21)$$

Gegenüber unitären Transformationen bleibt aber ein skalares Produkt der Art (22) invariant. Daher ist die Zusatzhypothese a) möglich. Wegen des abstrakten Charakters der Quantenzahlen i hat die Definition eines dazu kanonisch konjugierten HILBERT-Raum-Impulses keinen Sinn. Wir verbleiben daher bei

t als Parameter,

$C_i^*(t) C_i(t)$ als Verteilungsfunktion für das Ereignis des Antreffens eines Systems in i zum Zeitpunkt t .

b) Energie – Zeit-Statistik

Bevor wir wieder unsere Forderung anschreiben, untersuchen wir den Charakter der Zeitmessung etwas näher. Dazu betrachten wir zunächst das freie Teilchen. Hier kann eine Ortsmessung z. B. durch eine eindimensionale Öffnung beschränkt werden. Das heißt bei wiederholten Experimenten kann das Teilchen innerhalb eines Elementes dx der Öffnung durch Zählrohre lokalisiert werden. Das gleiche gilt zeitlich. An einem bestimmten Ort sei eine Zählleinrichtung angebracht. Diese ergibt bei wiederholten Experimenten eine zeitliche Verteilung der Einzelmessungen. Daraus folgt u. a., daß auch die Energie des Teilchens streuen muß. Die Einzelmessung ist also die Feststellung eines Geschehensaktes, z. B. eines Teilcheneinschlags an einem genau definierten Ort und Zeitpunkt. Nicht die Ortsmessung oder die Zeitmessung selbst sind verwischt, sondern was die Statistik verursacht, sind die bei wiederholten gleichartigen Experimenten verschiedenen Meßergebnisse einer genauen Orts- und Zeitmessung⁷.

Was steht dem in der Quantenmechanik des HILBERT-Raumes gegenüber? Offensichtlich sind hier die Messungen indirekter Natur. Durch Störungen wird das Besetzungsverhältnis geändert. Ein Lichtquant wird eingeschossen, nach einer gewissen Zeit

⁷ Zur Erläuterung quantenmechanischer statistischer Gesamtheiten und der Ortsmessung von Teilchen, s. F. BOPP, Z. Naturforsch. **9a**, 579 [1954].

emittiert das System ein anderes Lichtquant. Jedoch ist die Frequenz des emittierten Lichtquants bei wiederholten Experimenten nicht stets die gleiche, sondern streut um einen Mittelwert. Bei hinreichend einfachen Systemen wissen wir: Das eingeschossene Lichtquant regt das System energetisch an, ein höheres Niveau wird besetzt. Dieses Niveau bleibt einige Zeit besetzt. Dann geht das System in seinen Grundzustand zurück, unter Reemission eines Lichtquants, das bei wiederholten Experimenten verschiedene Energien besitzt. Aus derartigen Experimenten folgern wir zunächst die Energiestufen des Systems, dann aber auch, daß die Lebensdauer des angeregten Zustands mit der Streuung der Energie der sekundär emittierten Lichtquanten zusammenhängen muß. Daraus wird sofort klar, daß die Beziehung *Energie – Zeit* im HILBERT-Raum auf *Energie – Lebensdauer* umgeändert werden muß.

Will man unter Beachtung der Tatsache, daß t jetzt als Lebensdauer auftritt, die alte Forderung

$$\int C_i^*(t) C_i(t) dt = 1 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (22)$$

eingeführen, so sieht man, daß die Erfüllung dieser Forderung bedeuten würde: Das System muß bei wiederholten Experimenten in jedem Zustand Lebensdauern besitzen. Da hierin aber noch sämtliche Arten von Störungen implizit enthalten sind, kann eine solche Aussage sicher nicht bewiesen werden. Denn sicher gibt es solche Störungen, bei denen eine bestimmte Anzahl von Systemzuständen überhaupt nie besetzt wird, und bei denen deshalb auch keine Lebensdauern auftreten können. Wir werden daher die Forderung (22) fallen lassen, und durch eine schwächere ersetzen, die sowohl dem physikalischen Sachverhalt, als auch unseren Absichten entspricht. Nun zeigt die ensemble Rechnung, daß sich die Prozesse von mehreren angeregten Zuständen ausgehend linear überlagern. Es ist daher nur notwendig, die Übergangswahrscheinlichkeiten von *einem* angeregten Zustand in beliebige andere auszurechnen, um durch Superposition dieser Fälle auf die allgemeinste Anregungsmöglichkeit eines Systems und deren zeitliche Weiterentwicklung zu kommen. Gerade bei der Berechnung von Übergangswahrscheinlichkeiten für diesen Fall soll die Energie – Lebensdauer-Statistik verwendet werden. An Stelle von (22) ist daher nur der Abklingprozeß *eines* angeregten Niveaus von Interesse, und wenn dieses angeregte Niveau die Quantenzahl j habe, so werde in diesem Fall die Forderung gestellt, daß

$$\int C_j^*(t) C_j(t) dt = 1. \quad (23)$$

Diese Forderung ist durch geeignete Normierung von $C_j(t)$ selbstverständlich zu erfüllen. Im Gegensatz zur Ortsstatistik a) ist hier die kanonisch konjugierte Größe $-E$ von realem physikalischen Wert. Aus

$$C_j(t) = \int \varepsilon_j(E) e^{-(i/\hbar)Et} dE \quad (24)$$

gewinnt man nämlich die Amplitude der Energieverteilung, die das betreffende System im angeregten Zustand j besitzt, und die experimentell bestimmt werden kann, sofern die Störung von einem Meßsystem herrührt. Zusammenfassend gilt also:

Die Energie – Lebensdauer-Statistik wird auf den Fall eines einzigen angeregten Zustands beschränkt. Sie liefert den Parameter j als feste, aber willkürlich wählbare Zustandsnummer, sowie, wenn der Zustand zur Zeit $t = t_0$ besetzt wird,

$C_j^*(t) C_j(t)$ als Wahrscheinlichkeit für eine Lebensdauer von $\tau = t - t_0$ sec,

$\varepsilon_j^*(E) \varepsilon_j(E)$ als Wahrscheinlichkeit für die Energie E des Zustands j , die das System bei wiederholten Experimenten wirklich aufweist.

Genau wie im vorangehenden Paragraphen besteht der Wert dieser Aussagen darin, daß sie aus einem $C_j(t)$ durch verschiedenartige Normierungen gewonnen werden können.

Nun gilt neben (23) aber auch der Erhaltungssatz (20). Nur kann die Konstante nicht mehr gleich 1 sein. Das sieht man folgendermaßen ein:

Sicher ist wegen des Erhaltungssatzes (20)

$$\sum_i C_i^*(t) C_i(t) = \sum_i C_i^*(0) C_i(0). \quad (25)$$

Andererseits aber muß in der Ortsstatistik, in der $C_i^*(t) C_i(t)$ die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes zur Zeit t angibt, $C_i^*(0) C_i(0) = 0$ ($i \neq j$) sein, wenn sich das System zur Zeit $t = 0$ eindeutig im Zustand j befindet, eine Annahme, von der wir ausgingen. Daher wird

$$\sum_i C_i^*(t) C_i(t) = C_j^*(0) C_j(0), \quad (26)$$

was sicher ungleich 1 ist, da das Integral (23) erst den Wert 1 haben soll. Hat man also bei j Energie – Zeit-Statistik getrieben, so kann man nur durch Umnormierung in die Ortsstatistik zurückkehren. Und zwar erhält man im Fall b) direkt aus

$C_j^*(t) C_j(t)$ Lebensdauerverteilung,
 $\frac{C_i^*(t) C_i(t)}{C_j^*(0) C_j(0)}$ Antreffwahrscheinlichkeit im Zustand i
 zur Zeit t .

Umgekehrt kann man im Fall a)

$$\sum_i C_i^*(t) C_i(t) = 1 \quad (27)$$

vorgeben, erhält dann aber

$$C_j^*(t) C_j(t) dt = C_a^j \quad (28)$$

und aus

$\frac{C_j^*(t) C_j(t)}{C_a^j}$ Lebensdauerverteilung,
 $C_i^*(t) C_i(t)$ Antreffwahrscheinlichkeit im Zustand i
 zur Zeit t .

Wir werden im folgenden immer von der zweiten Möglichkeit Gebrauch machen, weil die Energie – Zeit-Statistik nur in der Ableitung der Übergangswahrscheinlichkeiten, nicht aber in ihrer Anwendung eine bedeutsame Rolle spielt.

§ 21. Zerlegung gemischter Gesamtheiten

Zum Abschluß unserer Erörterungen müssen wir uns noch mit einem allgemeinen Verfahren der Quantenmechanik beschäftigen: Die Zerlegung gemischter Gesamtheiten nach gewissen Merkmalen, und die Konsequenzen dieser Zerlegung⁸. Da wir in den vorangehenden Paragraphen die Doppelinterpretation der ψ -Funktionen nach a) und b) eingeführt haben, wird dieses Verfahren auch in beiden Fällen zu erläutern sein. Wir beginnen wieder mit

a) Ortsstatistik

Es sei eine Wellenfunktion $\psi(x, t)$ gegeben. Die Koordinate x sei dabei stellvertretend für sämtliche Raumvariablen eingesetzt. Nun denken wir uns eine Meßeinrichtung aufgestellt, welche die durch $\psi(x, t)$ beschriebene Teilchengesamtheit nach irgendeinem meßbaren Merkmal, z. B. nach dem Merkmal des zu x kanonisch konjugierten Impulses filtert. In bezug auf p sind die durch $\psi(x, t)$ beschriebenen Teilchen eine gemischte Gesamtheit, denn es gilt

$$\psi(x, t) = \int \Phi(p, t) f(x, p) dp, \quad (29)$$

⁸ vgl. Anm. ², D. I. BLOCHINZEW, § 17.

⁹ Man denke sich z. B. eine nach den Impulsen gefilterte Gesamtheit von Elektronen durch eine Blende geschickt. Jede Untergesamtheit mit einem bestimmten konstanten Impuls vor dem Durchgang durch die Blende hat ihr eige-

wobei $f(x, p)$ die Impulseigenfunktionen seien. Nach Ausführung der Impulsmessung ist die gemischte Gesamtheit nicht mehr durch (29) beschreibbar. Vielmehr hat jede Messung an einem bestimmten Teilchen der Gesamtheit dieses veranlaßt, eindeutig einen Impulswert p_a anzunehmen, der durch die Wellenfunktion $f(x, p_a)$ beschrieben wird. Die Messung zerlegt also (29) in Untergesamtheiten mit bestimmten Impulswerten p_i und die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der ursprünglichen Gesamtheit in einer Untergesamtheit mit dem Impuls zwischen p_i und $p_i + dp$ anzutreffen ist, wird

$$\Phi^*(p_i, t_0) \Phi(p_i, t_0) dp, \quad (30)$$

wenn t_0 der Zeitpunkt der Zerlegung durch eine Messung war. Über die neu geschaffenen Untergesamtheiten, die zusammen ein statistisches ensemble bilden, können nun auch Mittelwerte des ensembles definiert werden. Zum Beispiel ist

$$\bar{f}(x) = \overline{|f(x, p)|^2} = \int |f(x, p)|^2 \Phi^*(p, t_0) \Phi(p, t_0) dp \quad (31)$$

ein Mittelwert aus Eigenfunktionen $f(x, p)$ über die statistische Gesamtheit am Orte x . Gl. (31) besagt: Bei unabhängigen Ereignissen überlagern sich in der Quantenmechanik die Dichten linear⁹.

Wir gehen nun zur Auffassung

b) Energie – Zeit-Statistik

im HILBERT-Raum über. Es sei eine allgemeine Zeitfunktion $C_l(t)$ als statistisch zu interpretierende Lebensdauerfunktion eines Zustandes l gegeben. Nimmt man als Merkmal die Lebensdauer t einer Gesamtheit von Systemen im Zustand l , so gibt offensichtlich

$$C_l^*(t_a) C_l(t_a) dt \quad (32)$$

die Wahrscheinlichkeit, die Lebensdauer des l -ten Zustandes im Bereich t_a und $t_a + dt$ zu finden. Nun werde die Gesamtheit aber nicht nach der Lebensdauer des Zustandes l gefiltert, sondern nach einem anderen Merkmal, z. B. der Energie im Zustand j . Es ist nicht gesagt, daß beim Zustand l daraufhin eine Entwicklung nach den Eigenfunktionen dieses Problems durchführbar sei. Aber angenommen, sie sei es, dann können wir, sofern die Energiewerte

nes Beugungsbild. Die Beugungsbilder überlagern sich additiv. Das heißt Additivität der Dichten. Im Fall der Gl. (31) wird keine Blende eingesetzt, sondern die Teilchen werden direkt aufgefangen.

von j dicht liegen, schreiben

$$C_l(t) = \int \varepsilon_j(E) C_{lj}(E, t) dE. \quad (33)$$

Zerlegen wir nun mit Hilfe eines gedachten Filters die Gesamtheit nach dem Merkmal E , der Energie des j -ten Zustandes, so erhält man

$$\varepsilon_j^*(E_a) \varepsilon_j(E_a) dE \quad (34)$$

als Wahrscheinlichkeit, bei einer Messung an einem System des Gemisches die Energie des j -ten Zustandes zwischen E_a und $E_a + dE$ zu finden, und die Messung zerlegt wie in a) das ursprüngliche Gemisch (33) in eine Reihe von reinen Gesamtheiten mit den Eigenfunktionen¹⁰ $C_l(E_a, t)$. Auch hier hat man es nach der Messung mit einem typisch quantenmechanischen ensemble zu tun: Eine Ansammlung von Systemen in reinen Zuständen, wobei die Zahl der Systeme M_a , deren Kennzeichen in E_a und $E_a + dE$ liegt, durch

$$M_a = M \varepsilon_j^*(E_a) \varepsilon_j(E_a) dE \quad (35)$$

gegeben wird, wenn M die Gesamtanzahl der Systeme ist. Genau wie in (31) können auch hier Mittelwerte über die ensemble-Funktionen $C_l(E, t)$ gebildet werden. Man erhält z. B.

$$|C_l(E, t)|_j^2 = \int |C_l(E, t)|^2 \varepsilon_j^*(E) \varepsilon_j(E) dE, \quad (36)$$

wobei der Index j am Mittelwert daran erinnert, daß die Zerlegung nach dem Merkmal E im Zustand j vorgenommen wurde. Auch hier gilt: Die Dichten unabhängiger Ereignisse überlagern sich additiv. Damit können wir den allgemeinen Teil abschließen, und uns konkreten Problemen zuwenden.

§ 22. Definition der Übergangswahrscheinlichkeiten

Die vier vorangehenden Paragraphen haben gegenüber der gewöhnlichen quantenmechanischen Interpretation zu einer erweiterten Auffassung vom statistischen Inhalt einer vorgegebenen Wellenfunktion geführt. Diese Doppeldeutung a) und b) nutzen wir nun zur Lösung eines konkreten Problems in der Phosphortheorie: Da sowohl das Störstellenelektron als auch das Grundgitter mit der Gitterstörkonfiguration in ein endliches Volumen eingeschlossen sind, besitzen beide quantenmechanische Systeme, das Störstellenelektron und die Gitteroszilla-

toren, diskrete Spektren. Will man die möglichen Wechselwirkungen dieser Systeme mit einer ensemble-Statistik beschreiben – und das muß man, da nur sie die makroskopischen Beobachtungswerte ergibt – so müssen Übergangswahrscheinlichkeiten abgeleitet werden. Nach § 17 existiert für das vorliegende Problem eine solche Ableitung nicht. Jedoch läßt sich mit der vertieften Auffassung des quantenmechanischen Zustands eines Systems auch hier die Ableitung von Übergangswahrscheinlichkeiten durchführen. Dazu bringen wir zunächst die Definition der Übergangswahrscheinlichkeit und ihre Darstellung bei dichten Energiespektren sowie den Ansatz zur Ableitung bei diskreten Spektren, den wir in den weiteren Paragraphen streng begründen werden.

Geht man von der Amplituden-Darstellung der Quantenmechanik in die Dichtedarstellung über, so erhält man eine zeitabhängige Abbildung der Wahrscheinlichkeitsvektoren im HILBERT-Raum¹¹

$$P_k(t) = \sum_l W_{kl}(t) P_l(0), \quad (37)$$

welche nach einer Phasenmittlung direkt aus der SCHRÖDINGER-Gleichung des betreffenden Problems, z. B. zweier in Wechselwirkung stehender Systeme hervorgeht. Genau die Phasenmittlung enthält das Element der ensemble-Statistik. Sie wird nur möglich durch die Summation einer Vielzahl von Experimenten an gleichartigen Systemen. Daher ist die Dichte definiert durch

$$P_k(t) = \sum_{h=1}^M \frac{C_k^{(h)*}(t) C_k^{(h)}(t)}{M}, \quad (38)$$

wobei M die Gesamtzahl gleichartiger Systeme und h deren Einzelnummer angibt.

Als Übergangswahrscheinlichkeit sind zunächst „integral“ die zeitabhängigen $W_{kl}(t)$ definiert. Im vorangehenden Paragraphen hatten wir behauptet, daß zu ihrer Ableitung *ein* angeregter Zustand hinreichend und notwendig sei. Das sieht man, indem man als Anfangsbedingung

$$P_l^A(0) = \delta_{lj} \quad (39)$$

setzt. Zur Zeit $t=0$ ist dann das j -te Niveau eindeutig besetzt, alle anderen sind unbesetzt. Mit (37) folgt daraus

$$W_{kj}(t) = P_k^A(t). \quad (40)$$

Durch Variation des angeregten Zustands kann man sodann sämtliche integralen Übergangswahrschein-

¹⁰ Im folgenden lassen wir an den Eigenfunktionen den Index j weg.

¹¹ s. Anm. ², R. BECKER, § 44.

lichkeiten angeben, wenn man die eindeutig berechenbaren $P_k^A(t)$ explizit anschreibt. Alle anderen Fälle komplizierterer Anregung entstehen durch Superposition. Der Index A in (39) und (40) deutet auf die für die Ableitung vorgenommene Spezialisierung hin. Durch die Normierung (39) zur Ableitung von (40) haben wir uns in den Bereich der Ortsstatistik a) begeben. Das wird bei der weiteren Auswertung wichtig.

Die zeitabhängigen integralen Übergangswahrscheinlichkeiten haben jedoch nur eine geringe Bedeutung (s. I, § 2). Es ist notwendig, eine differentielle Formulierung zu finden. Sie muß so beschaffen sein, daß ihr Ergebnis von der kurzzeitigen Störungsrechnung, welche zur Bestimmung von (40) nur angewendet werden kann, unabhängig ist. Wegen

$$\sum_j W_{kj}(t) = 1, \quad (41)$$

was aus (20), (39) und (40) folgt, kann man (37) umformen in

$$P_k(t) - P_k(0) = \sum_j W_{kj} [P_j(0) - P_k(0)]. \quad (42)$$

Entwickelt man nun W_{kj} nach Potenzen von t

$$W_{kj} \equiv W_{kj}^0 + W_{kj}^1 t + W_{kj}^2 t^2 + \dots, \quad (43)$$

so läßt sich eine Differentialgleichung dann und nur dann ableiten, wenn¹²

$$W_{kj}^0 = 0; \quad W_{kj}^1 \neq 0 \quad (k \neq j) \quad (44)$$

ist. Es wird nämlich

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} [P_k(t) - P_k(0)] = \frac{dP_k(0)}{dt} = \sum_j W_{kj}^1 [P_j(0) - P_k(0)]. \quad (45)$$

Und da nur Größen an einem Zeitpunkt $t=0$ miteinander verknüpft sind, kann das als Differentialgleichung aufgefaßt werden. Entwickelt man nicht für $t=0$, sondern an einer beliebigen anderen Stelle t , so gilt dieselbe Gleichung, wie sich leicht beweisen läßt, nunmehr auf den Zeitpunkt t bezogen. Damit hat man aber eine für alle t geltende differentielle Formulierung erreicht.

Es ist nun die Frage, ob die Entwicklung (43) mit (44) verträglich ist. Sie ist es nicht, wie man sich leicht durch Betrachtung der mit einer Störungsrechnung gewonnenen $C_k(t)$ klarmacht.

Um trotzdem zu einer differentiellen Formulierung zu kommen, wird über eine Gruppe von Energie-

niveaus summiert, und nur die Gruppenübergangswahrscheinlichkeit berechnet. Die Aufsummation vieler energetisch dicht liegender Übergangswahrscheinlichkeiten, die nicht der Bedingung (44) genügen, liefert als Ergebnis eine Gruppen-Übergangswahrscheinlichkeit, welche (44) genügt, wobei dann

$$W_{kj}^1 = |H_{kj}|^2 \varrho(E_k) \frac{2\pi}{\hbar} \quad (46)$$

wird, wofür die in § 17 gegebene Interpretation gilt. $\varrho(E_k)$ ist die Energiedichte.

Eine ähnliche Summation läßt sich bei Systemen mit diskreten Niveaus nicht durchführen. Wir stehen also vor der Frage, einen Ersatz für Gl. (46) bei diskreten Spektren zu suchen.

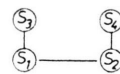
Nach den Untersuchungen der §§ 18–21 liegt es nahe, $\varrho(E)$ als die Dichtefunktion der Linienbreite des betreffenden Niveaus anzusehen. Nur entsteht das Problem, woher die Linienbreite stammt. Im Falle der Wechselwirkung von zwei Systemen offensichtlich gerade von dieser gegenseitigen Wechselwirkung. Stehen diese beiden Systeme S_1, S_2 auch noch mit anderen Systemen S_3, S_4 in Wechselwirkung, so ist selbstverständlich die Linienbreite in S_1 nicht nur von der Wechselwirkung mit S_2 , sondern auch von jener mit S_3 bestimmt, und wenn man auch nur die Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{kj}^{S_1 S_2}$ zu berechnen wünscht, muß doch die von allen Wechselwirkungen herrührende Linienbreite als Energiedichte eingesetzt werden. Bei Elektronen und Gitteroszillatoren also insbesondere stets zusätzlich zu deren eigener Wechselwirkung die Linienbreiten, die vom Strahlungsfeld verursacht werden.

Bei der Interpretation von $\varrho(E)$ als Linienbreitenfunktion muß man im Gegensatz zur Energieniveaudichte berücksichtigen, daß real stets nur ein einziges Energieniveau vorhanden ist, welches aber einer Streuung unterliegt. Es ist daher durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte zu kennzeichnen, welche diese Streuung wiedergibt, aber zugleich enthält, daß nur ein Niveau vorhanden ist. Das geschieht durch Normierung auf 1.

Nach diesen Vorbemerkungen können wir die strenge Rechnung beginnen.

§ 23. Systeme mit diskreten Energiestufen

Wir beschränken uns dabei auf den Spezialfall zweier miteinander in Wechselwirkung stehender Systeme mit diskreten Spektren. An ihm kann das



¹² Die Bedingung $W_{jj}(0)=1$ stört nicht, sondern fällt heraus!

Wesentliche gezeigt werden. Die Diskussion mehrerer miteinander in Wechselwirkung stehender Systeme kann, nach diesem Beispiel ebenso durchgeführt werden. Obwohl zwei Systeme auftreten, ist es in diesem Kapitel nicht notwendig, mit doppelt indizierten Quantenzahlen zu rechnen. Wir verbleiben daher auch hier bei einfach indizierten Größen und erhalten mit dem Ansatz (17) die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$i \hbar \frac{dC_m}{dt} = \sum_k H_{mk} C_k + E_m C_m, \quad (47)$$

sofern die Funktionen ψ_i die Eigenfunktionen der beiden ungestörten Teilsysteme sind, E_i deren Eigenwerte und die Störung H^S zeitlich konstant angesetzt wird.

$$H_{mk} = \int \psi_m^* H^S \psi_k d\tau. \quad (48)$$

Der Fall zeitlich nicht konstanter Störglieder läßt sich in gleicher Weise behandeln, wenn man eine FOURIER-Analyse der Störung vornimmt, doch gehen wir hierauf nicht ein.

Die C_m lassen sich auch darstellen durch

$$C_m = c_m e^{-\frac{i}{\hbar} E_m t}. \quad (49)$$

Es ist daher nach (38)

$$P_k = \sum_h \frac{C_k^{(h)*} C_k^{(h)}}{M} = \sum_h \frac{c_k^{(h)*} c_k^{(h)}}{M}. \quad (50)$$

Um die Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen, beginnen wir nach § 22 mit der Annahme

$$C_j(0) = c_j(0) = 1; C_k(0) = c_k(0) = 0 \quad (k \neq j). \quad (51)$$

Für sehr kleine Zeiten t wird in erster Näherung nur ein Prozeß stattfinden, nämlich der Übergang des Systems vom Zustand j in irgendeinen andern Zustand mit der Kennzahl l . Das heißt, daß in dieser Näherung gelten muß

$$i \hbar \frac{dC_l}{dt} = H_{lj} C_j + E_l C_l. \quad (52)$$

Nun führen wir die Komplementaritätsrelation (24) auf der rechten Seite von (52) an Stelle von C_j ein, und (49) auf der linken Seite ein, und erhalten

$$i \hbar \frac{dC_l}{dt} = H_{lj} \int \varepsilon_j(E) e^{-\frac{i}{\hbar} (E-E_l)t} dE, \quad (53)$$

was nach Integration unter der Anfangsbedingung (51) für $l \neq j$ die Gleichungen

$$c_l(t) = H_{lj} \int \varepsilon_j(E) \frac{[1 - e^{-\frac{i}{\hbar} (E-E_l)t}]}{(E-E_l)} dE \quad (54)$$

ergibt. Diese Gleichungen kann man auch schreiben

$$c_l(t) = \int c_l(E, t) \varepsilon_j(E) dE, \quad (55)$$

wobei

$$c_l(E, t) = H_{lj} \frac{[1 - e^{-\frac{i}{\hbar} (E-E_l)t}]}{(E-E_l)} \quad (56)$$

gesetzt wurde. $c_l(E, t)$ ist gerade jene Amplitude, die entstehen würde, wenn der Zustand j die willkürliche Energie E besäße. In bezug auf die Energie des j -ten Zustandes ist (55) eine gemischte Gesamtheit. Führen wir zunächst durch eine hypothetische Messung eine Zerlegung dieser Gesamtheit nach reinen Gesamtheiten in bezug auf E im Zustand j ein, so kann das nur an einem statistischen ensemble geschehen, und man erhält für dieses ensemble in der Darstellung b) als Mittelwert nach (36)

$$|c_l(E, t)|^2 = |H_{lj}|^2 \cdot \int \frac{2[1 - \cos(1/\hbar)(E-E_l)t]}{(E-E_l)^2} \varepsilon_j^{\text{nor}*}(E) \varepsilon_j^{\text{nor}}(E) dE. \quad (57)$$

Wir setzen dabei $\varepsilon_j^{\text{nor}}(E)$, um zu betonen, daß, falls (24) kein normiertes $\varepsilon_j(E)$ liefern sollte, dieses für (57) normiert werden muß.

Dieser Mittelung über viele Systeme entspricht gerade die Bildung eines ensembles in der Theorie der Übergangswahrscheinlichkeiten. Wenn ein solches ensemble aus M äquivalenten quantenmechanischen Grundsystemen besteht, so gilt

$$W_{lj} = \sum_h \frac{c_l^{*(h)} c_l^{(h)}}{M} = |c_l(E, t)|^2, \quad (58)$$

und man erhält durch Einsetzen von (57) in (58) und Auswerten des Integrals die differentielle Übergangswahrscheinlichkeit

$$W_{lj}^1 = |H_{lj}|^2 \varrho_j(E_l) \frac{2\pi}{\hbar}, \quad (59)$$

wobei $\varrho_j(E_l) = \varepsilon_j^{\text{nor}*}(E_l) \varepsilon_j^{\text{nor}}(E_l)$. (60)

Die Ableitung der Übergangswahrscheinlichkeit mit Hilfe der Linienbreite, d. h. der Dichtefunktion ϱ , ist also unter der Voraussetzung einer Zerlegung der Gesamtheit nach der Energie E des j -ten Zustandes möglich. Um (59) für den realen physikalischen Fall anwenden zu können, bleibt daher noch zu zeigen, daß die vorausgesetzte Zerlegung nach E auch tatsächlich stattfindet. Dies sieht man folgendermaßen ein: Der Wechselwirkungsprozeß ist ein energetischer Prozeß, bei ihm wird Energie zwischen den Teilsystemen ausgetauscht. Zufolge der statistischen Interpretation dieses Austauschprozesses streut zwar

die ausgetauschte Energie im Mittel, ist aber für den Einzelfall ein wohldefinierter, d. h. im Prinzip meßbarer Betrag¹³. Daher muß sich das System bei der Abgabe von Energie in einem bestimmten Energiezustand befinden, sonst wäre die abgegebene Energiemenge nicht meßbar, d. h. der Wechselwirkungsprozeß wirkt als Filter in bezug auf die Energie E des j -ten Zustandes. Damit ist unser hypothetischer Zerlegungsprozeß als physikalische Realität nachgewiesen und (59) kann auf reale Fälle angewendet werden. Wie die noch nicht bekannte Dichte (60) bestimmt wird, zeigen wir im nächsten Paragraphen.

§ 24. Linienbreiten und Übergangswahrscheinlichkeiten

In § 23 hatten wir für die Übergangswahrscheinlichkeit W_{ij} zwischen zwei Zuständen eines diskreten Spektrums die Formel (59) hergeleitet. Im Unterschied zum kontinuierlichen Spektrum wurde die darin auftretende Dichte nunmehr aus der statistischen Streuung der Energiewerte des betreffenden Systems gedeutet, und ihre Berechnung kann nicht mehr aus einer vorgegebenen Energiedichte des von der Störung unbeeinflussten Systems geschehen. Vielmehr sieht man, daß die Dichte $\varrho(E)$ in der statistischen Interpretation an die Übergangswahrscheinlichkeit rückgekoppelt ist, d. h. von ihr abhängt. Sie ist die FOURIER-Transformierte der Besetzungsamplitude des Ausgangszustandes und als solche mit der Größe der Störung verknüpft, weil diese die Lebensdauer in j bestimmt.

Um die Rückkopplung einer expliziten Auswertung zugänglich zu machen, benützen wir die aus einer allgemeinen Untersuchung bekannte Tatsache, daß die Besetzungsamplitude $c_j(t)$ nur eine Exponentialfunktion mit konstanten komplexen Koeffizienten sein kann^{14, 15}. Im Fall der Anregung des Systems auf das j -te Niveau ist also

$$\begin{aligned} c_j &= e^{-\gamma t} e^{i\beta t} & \text{für } t \geq 0, \\ c_j &= 0 & \text{für } t < 0 \end{aligned} \quad (61)$$

mit γ reell > 0 und β reell. Der Einfachheit halber setzen wir $\beta = 0$, weil ein nichtverschwindendes β

eine Verschiebung des Spektrums durch die zusätzliche Eigenenergie des Systems im Störfeld bedeuten würde, was für die Probleme der Phosphortheorie keine Bedeutung hat¹⁶. γ ist die Abklingkonstante der Besetzungsamplitude des angeregten Zustandes. Damit wird

$$C_j(t) = c_j(t) e^{-\frac{i}{\hbar} E_j t} = e^{-\left(\gamma + \frac{i}{\hbar} E_j\right)t}. \quad (62)$$

Die FOURIER-Umkehrung von (62) ergibt

$$\varepsilon_j(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{-\gamma \hbar + i(E - E_j)} \quad (63)$$

und die statistische Dichte $\varrho_j(E)$, welche aus $\varepsilon_j^{\text{nor}*}(E) \varepsilon_j^{\text{nor}}(E)$ besteht, erhält man als

$$\varrho_j(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma \hbar}{(\gamma \hbar)^2 + (E - E_j)^2}. \quad (64)$$

Die Konstante γ der Energiedichte (64) enthält die Rückkopplung an die Störung. Denn selbstverständlich hängt die Abklingzeit von der Wechselwirkung des Systems mit der Störung ab.

Nun hatten wir in § 22 die Definition der Übergangswahrscheinlichkeiten angegeben. Wendet man die Formeln (38), (40) und (43) auf (61) an, so erhält man

$$W_{jj}^1 = -2\gamma. \quad (65)$$

Andererseits ist nach (41)

$$\sum_t W_{ij} = 1 \quad \text{für alle } t, \quad (66)$$

also mit (43)

$$\sum_t W_{ij}^0 + t \sum_t W_{ij}^1 + \dots = 1. \quad (67)$$

Da aber

$$\sum_t W_{ij}^0 = W_{jj}^0 = 1 \quad (68)$$

gilt, so folgt daraus

$$W_{jj}^1 + \sum_{l \neq j} W_{lj}^1 = 0. \quad (69)$$

Koppelt man nun (59) und (60) mit (65) und (64), so entsteht weiter

$$W_{ij}^1 = |H_{ij}|^2 \frac{4}{\hbar} \frac{-W_{jj}^1 \hbar}{(W_{jj}^1 \hbar)^2 + 4(E_l - E_j)^2}. \quad (70)$$

(18). Der Ausgangszustand ist dort mit 0 bezeichnet an Stelle von j .

¹³ Um einen bekannten Fall anzuführen, denke man z. B. an die Wechselwirkung eines statistischen ensembles gebundener Elektronen mit dem Strahlungsfeld. Hier werden die ausgesandten Lichtquanten direkt gemessen. Sie sind energetisch wohldefiniert und stammen von einzelnen Emissionsakten.

¹⁴ W. HEITLER, The Quantum Theory of Radiation, University Press, Oxford 1954, § 16, s. insbesondere S. 168, Formel

¹⁵ Hierzu stehen bimolekulare Reaktionen usw. nicht im Widerspruch, da sie das summarische Ergebnis vieler überlagerter Einzelabklingprozesse von Mehrelektronenfunktionen darstellen.

¹⁶ Anders z. B. bei Elektronen — elektromagnetischen Feldkopplungen. Hier gibt β die Feldmasse der Elektronen!

Summation über sämtliche $l \neq j$ und Einsetzen von (69) in (70) liefert

$$\sum_{l \neq j} W_{lj}^1 = \sum_{l \neq j} |H_{lj}|^2 \frac{4}{\hbar} \frac{(\sum W_{lj}^1) \hbar}{(\sum W_{lj}^1 \hbar)^2 + 4(E_j - E_l)^2} \quad (71)$$

und damit eine Gleichung für (65).

Gelingt es aus (71) den Wert von (65) auszurechnen, so sind die Übergangswahrscheinlichkeiten (70) aus den Übergangsmatrizen wohldefiniert anzugeben.

Die Antwort hängt von der Gestalt von (71) ab, und kann nicht allgemein angeschrieben werden.

Wir betrachten einen Spezialfall

$$E_l \approx E_j \quad l = 1, 2, \dots \quad (72)$$

Dann geht (71) über in

$$\sum_{l \neq j} W_{lj}^1 = \sum_{l \neq j} |H_{lj}|^2 \frac{4}{\hbar} \left(\sum_{l \neq j} W_{lj}^1 \hbar \right)^{-1} \quad (73)$$

und daraus erhält man (74):

$$\sum_{l \neq j} W_{lj}^1 = \frac{2}{\hbar} \left(\sum_{l \neq j} |H_{lj}|^2 \right)^{1/2}. \quad (74)$$

Das kann man dann in (70) an Stelle von $-W_{jj}^1$ einsetzen. Bei nur einem einzigen Übergang wird daraus

$$W_{lj}^1 = \frac{2}{\hbar} |H_{lj}|. \quad (75)$$

Wieweit dieser Fall Bedeutung hat, kann nur durch eine genauere Diskussion der Gl. (72) ersichtlich werden, indem man untersuchen muß, wann in bezug auf das vorgegebene Problem das Ungefähr-Gleich-Zeichen anwendbar ist.

Herrn Prof. Dr. E. FUES danke ich für Diskussionen und konstruktive und wohlwollende Kritik sehr herzlich. Ebenso danke ich Herrn M. WAGNER für eine kritische Durchsicht des Manuskripts und die Ableitung der Formeln (66) – (69), die in dieser Fassung unklar waren.

Dispersionsbeziehungen für die Streuung von π -Mesonen an Deuteronen

Von F. KASCHLUHN

Aus dem Vereinigten Institut für Kernforschung Dubna bei Moskau (UdSSR)
Institut für Theoretische Physik

(Z. Naturforsch. 13 a, 183–194 [1958]; eingegangen am 21. November 1957)

Es werden Dispersionsbeziehungen für die elastische Vorwärtsstreuung von geladenen und ungeladenen π -Mesonen an Deuteronen unter Vernachlässigung der elektromagnetischen Wechselwirkung abgeleitet. Es ergeben sich folgende Unterschiede im Vergleich zum Problem der Streuung von π -Mesonen an freien Nukleonen: 1. Die Streuamplitude ist von vornherein symmetrisch in den Isotopspinindizes des π -Mesons und man erhält identische Dispersionsbeziehungen für die Streuung positiver, negativer und neutraler π -Mesonen. 2. Der gesamte unbeobachtbare Bereich liefert einen kontinuierlichen Beitrag, wobei keine Polbeiträge auftreten. 3. Die Strom-Matrixelemente bezüglich des Deuteron-Systemes divergieren fast im ganzen nichtbeobachtbaren Bereich, so daß eine explizite Durchführung der analytischen Fortsetzung nötig ist, wozu die Methode von Bogoljubow verwandt wird. 4. Es treten bestimmte Polarisierungseffekte bezüglich des Spins des Deuterons auf. Über die Gestalt der Strom-Matrixelemente lassen sich in dem benötigten nichtrelativistischen Bereich der Nukleonenbewegung plausible Annahmen machen, und die Rechnungen werden im einzelnen so weit durchgeführt, daß sie unmittelbar für einen Vergleich mit den experimentellen Daten in Frage kommen.

Bei der Aufstellung von Dispersionsbeziehungen für das experimentell relativ gut untersuchte Problem der Streuung von π -Mesonen an Deuteronen stößt man auf die Schwierigkeit, daß es momentan im Rahmen der Quantenfeldtheorie noch keine genügend ausgearbeitete Theorie der gebundenen Zustände gibt, die eine befriedigende Berechnung der vollständigen Strom-Matrixelemente (Vertexteile mit

Einschluß sämtlicher Strahlungskorrekturen) zwischen Zuständen gestattet, unter denen auch gebundene sind. So brauchen wir in unserem Falle bei der Berechnung des Beitrags des nichtbeobachtbaren Gebiets das vollständige Strom-Matrixelement zwischen dem Deuteron-Grundzustand und dem Zustand zweier nicht gebundener Nukleonen. Andererseits kann man aber die Dispersionsbeziehungen benutzen, um be-