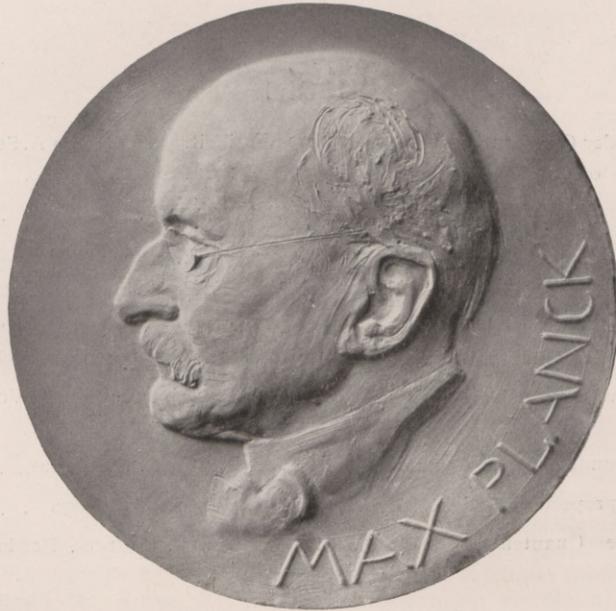


Dr. Max Planck

1879



MAX PLANCK

ZUR FEIER SEINES

GOLDENEN DOKTORJUBILÄUMS

Inhalt:

	Seite
Über die Anfänge der Quantentheorie von mehreren Freiheitsgraden. Von A. SOMMERFELD, München	481
Note by Professor Sir E. RUTHERFORD, Cambridge (England)	483
Wirkungsquantum und Naturbeschreibung. Von N. BOHR, Kopenhagen	483
Die Erfassung der Quantengesetze durch kontinuierliche Funktionen. Von E. SCHRÖDINGER, Berlin	486
Die Entwicklung der Quantentheorie 1918—1928. Von W. HEISENBERG, Leipzig	490
Die Bedeutung der PLANCKschen Quantentheorie für die Experimentalphysik. Von G. HERTZ, Berlin	496
Die Erfahrungsgrundlagen der Quantentheorie. Von P. JORDAN, Hamburg	498
The corpuscular properties of light. By ARTHUR H. COMPTON, Chicago	507
Die Bedeutung der Quantentheorie für die Chemie. Von F. LONDON, Berlin	516

MAX PLANCK
ZUR FÜR SEINER
GOLDENEN DOKTORJUBILÄUMS

Über die Anfänge der Quantentheorie von mehreren Freiheitsgraden.

VON A. SOMMERFELD, München.

Die Münchner Universität hat in diesen Tagen die Ehre, das Doktordiplom unseres Jubilars aus dem Jahre 1879 zu erneuern. Das Thema der Doktorarbeit war:

De secunda lege fundamentali doctrinae mechanicae caloris.

Dieses Thema hat PLANCK durch sein wissenschaftliches Leben begleitet. Es führte ihn bei seinen grundlegenden Arbeiten auf physiko-chemischem Gebiete (Massenwirkungsgesetz, Dissoziations- und Lösungstheorie) und es beherrschte ihn bei der Entdeckung seines Strahlungsgesetzes, wie er selbst in seinem NOBEL-Vortrag mit unübertrefflicher Einfachheit und Selbstkritik schildert; die Quanten erscheinen hier nur als ein Nebenprodukt des formalen Prozesses bei der Aufstellung der Strahlungsentropie. Als PLANCK in München vor drei Jahren als Gast seiner alten Universität sprach, da war es wieder das Thema des 2. Hauptsatzes und seiner statistischen Interpretation, das er seinen wohlgedachten Vorlesungen zu Grunde legte.

Das Doktordiplom weist die Note Summa cum Laude aus. Dieselbe Note geben wir PLANCK für die ganzen folgenden fünfzig Jahre, nicht nur in wissenschaftlicher, sondern auch in menschlicher Beziehung. Niemals hat er ein Wort geschrieben, das nicht reinste Sachlichkeit war, niemals hat er, wenn er je polemisch werden mußte, den Gegner anders als ritterlich angefaßt. Wenn es bei der Reorganisation der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Streit und Gegensätze gab, PLANCK war der Vertrauensmann beider Richtungen, der geborene untrügliche Schiedsrichter. Er findet Gnade vor dem Engel Gottes, der, wie EINSTEIN in seiner schönen Ansprache zu PLANCKs sechzigstem Geburtstage schildert, den Tempel der Wissenschaft von allen Eigensüchtigen und Selbstgewissen reinigt. „Die Sehnsucht nach dem Schauen jener prästabilierten Harmonie zwischen der Erfahrungswelt und dem theoretischen System der Wissenschaft ist die Quelle der unerschöpflichen Ausdauer und Geduld, mit der wir PLANCK den allgemeinsten Problemen unserer Wissenschaft sich hingeben sehen, ohne sich durch dankbarere und leichter erreichbare Ziele ablenken zu lassen. Unsere Sympathie für ihn bedarf keiner faden-scheinigen Begründung. Möge die Liebe zur Wissenschaft auch in Zukunft seinen Lebensweg verschönen und ihn zur Lösung des von ihm selbst gestellten und mächtig geförderten wichtigsten physikalischen Problems der Gegenwart führen.“

Die Quanten waren von PLANCK im Jahre 1900 bekanntlich als Energiequanten eingeführt worden,

für den harmonischen Oscillator als das idealisierte Bild der Strahlungsquelle. Aber er hatte von Anfang an klar gesehen, daß nicht das Energiequantum $h\nu$, sondern das Wirkungsquantum h die Fundamentalgröße sei, und hatte diese mit der Invarianz der Wirkungsfunktion gegen LORENTZ-Transformationen in Zusammenhang gebracht. Nach den erstaunlichen Erfolgen der ersten BOHRschen Arbeiten, in denen sowohl von den Energiequanten des Oscillators (bei der Ausstrahlungsbedingung) als von den Impulsmomentquanten des Rotators (bei den Kreisbahnen des Wasserstoffs) Gebrauch gemacht wurde, drängte sich nun die, wie PLANCK sagt, „verfängliche“ Frage auf, nach welchen Regeln ein beliebiges mechanisches System von mehreren Freiheitsgraden zu quanteln sei. Die Beantwortung dieser Frage war Ende des Jahres 1915 zur Reife gediehen. Damals wurden von drei verschiedenen Seiten im wesentlichen gleichlautende Lösungen des Problems gegeben: Von W. WILSON, übrigens ohne Rücksicht auf spektroskopische Fragen, von PLANCK selbst unter allgemeinsten Gesichtspunkten in seiner Abhandlung „Die physikalische Struktur des Phasenraumes“, und von mir im Zusammenhang mit der Grob- und Feinstruktur des Wasserstoffspektrums. Entsprechend den 2 oder, räumlich gedacht, den 3 Freiheitsgraden der KEPLER-Ellipse mußte ich 2 oder 3 Quantenbedingungen einführen, im Gegensatz zu der späteren Systematik von BOHR, der die KEPLER-Ellipse als periodische Bahn von einem Freiheitsgrad darzustellen vorzog, aber in Übereinstimmung mit dem jetzt durch die Wellenmechanik eingeführten analytischen Schema. Bei der radialen Quantenbedingung war alles klar und eindeutig. Aber bei der relativistischen Berechnung der azimutalen Quantenbedingung hatte ich ursprünglich Zweifel, ob die Integration des Phasenintegrals über den Bereich 2π des Azimuts oder über den etwas größeren Winkelbereich zu erstrecken sei, in dem sich die präzedierende KEPLER-Ellipse periodisch wiederholt. Damals stellte mir PLANCK in liberalster Weise die Resultate seiner allgemeinen Strukturuntersuchung des Phasenraumes zur Verfügung. Es kam bei dieser Gelegenheit sogar zu einem poetischen Austausch. Ich stellte PLANCK im Hinblick auf die genannte Untersuchung als denjenigen dar,

Der sorgsam urbar macht das neue Land

Dieweil ich hier und da ein Blumensträußchen fand.

Die PLANCKschen Verse waren besser und lauteten:

Was Du gepflückt, was ich gepflückt
 Das wollen wir verbinden
 Und weil sich eins zum andern schickt
 Den schönsten Kranz draus binden.

Aus den damaligen Diskussionen über den Ansatz der azimuthalen Quantenbedingung sei ein Punkt hervorgehoben, der bei PLANCK und bei mir sowie in der nachgelassenen bedeutsamen Arbeit „Zur Quantenhypothese“ von SCHWARZSCHILD eine Rolle spielte, einer Arbeit, in der SCHWARZSCHILD bekanntlich zum ersten Male die Winkelkoordinaten als kanonisch konjugierte der Phasenintegrale eingeführt hat, in der er den Starkeffekt unabhängig von EPSTEIN darstellte und von der die heutige Theorie der Bandenspektren ihren Ausgang nimmt. Es handelte sich um die Existenz eines Grenzmoments in der relativistischen KEPLER-Bewegung, welches von den periodischen Bahnen nicht unterschritten werden kann, ohne daß das Elektron spiralförmig in den Kern fällt. Dieses Grenzmoment ist

$$p_0 = \frac{e^2}{c}.$$

Der nächstliegende Ansatz für die azimuthale Quantenbedingung, wie er sich den drei genannten Autoren darbietet, würde danach sein (k ganzzahlig):

$$(a) \int_0^{2\pi} (p - p_0) d\varphi = k h, \quad \text{also} \quad p = p_0 + \frac{k h}{2\pi}.$$

Demgegenüber forderte die Darstellung der BALMER-Serie eindeutig den Ansatz:

$$(b) \int_0^{2\pi} p d\varphi = k h, \quad \text{also} \quad p = \frac{k h}{2\pi}.$$

Ich habe bald darauf (Münchener Akademie, November 1916) gezeigt, daß das Moment p_0 mit Rücksicht auf die Mitbewegung des Kerns beim Grenzübergang: Geschwindigkeit $\rightarrow c$: schon unter der Annahme von Kreisbahnen tatsächlich unterschritten werden könne und PLANCK erklärte sich mit dieser Rechtfertigung des Ansatzes (b) gegenüber dem von ihm befürworteten Ansatz (a) einverstanden.

Es wäre interessant zu verfolgen, wie sich die neue relativistische Theorie des KEPLER-Problems, d. h. die DIRACsche Theorie des Kreiselektrons, zu der Alternative (a) und (b) stellt. Bekanntlich bejaht sie den Ansatz (b) nicht direkt, indem hier die in der Feinstrukturformel vorkommende Größe k (von DIRAC unglücklicherweise j genannt) einen komplizierteren Ursprung hat und außer positiven auch negative Werte annehmen kann. Doch würde eine erschöpfende Diskussion der Sachlage hier zu weit führen.

Dagegen möge zum Schluß eine gegenwärtig besonders aktuelle Frage berührt werden, nämlich der Ursprung der Feinstrukturkonstanten

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{h c}.$$

Ich habe sie 1915 eingeführt als das Verhältnis $\frac{p_0}{p_1}$, wo p_0 das genannte „Grenzmoment“ und $p_1 = \frac{h}{2\pi}$ das nach (b) berechnete Moment für $k = 1$ bedeutet. Durch diese Einführung wird nicht nur der dimensionslose Charakter von α , sondern auch der in α vorkommende Zahlenfaktor 2π unmittelbar verständlich.

Nun hat EDDINGTON dieses Jahr die Vermutung gewagt, daß α durch rein theoretische, an DIRAC anknüpfende Plausibilitätsgründe exakt bestimmt werden könne, daß nämlich gelten solle

$$\frac{1}{\alpha} = 136 = 16 + \frac{16 \cdot 15}{2},$$

wobei die Zahlen 16 und 15 aus der Reihenzahl 4 der DIRACschen Matrizen entspringen. Gewiß ist die EDDINGTONsche Schlußweise nicht zwingend. Aber die neuesten Präzisionsmessungen im Röntgengebiete scheinen für EDDINGTONS geniale Vermutung zu sprechen. J. A. BEARDEN hat nämlich im Laboratorium von ARTHUR COMPTON die $K\alpha$ - und $K\beta$ -Linien von Kupfer durch Messungen an künstlichen Gittern mit unerhörter Schärfe neu bestimmt und hat dabei einen wesentlich höheren Wert dieser Wellenlängen gefunden, als er aus den Kristallgittermessungen bei der gegenwärtig allgemein angenommenen Größe der LOSCHMIDT-Zahl folgt. Entsprechendes ergaben Messungen von BAECKLIN, die im SIEGBAHNSCHEN Laboratorium ausgeführt waren. Umgekehrt schließt man also aus der neuen Wellenlänge auf einen abgeänderten Wert der LOSCHMIDT-Zahl, nämlich

$$N = 5,985 \cdot 10^{23}$$

und von da aus (mittels der FARADAY-Konstante) auf einen wesentlich höheren Wert von e , nämlich $e = 4,835 \cdot 10^{-10}$, als die direkten Messungen vom MILLIKAN ergeben haben. Daraus würde, wie COMPTON auf dem Washington-Meeting der American Physical Society kürzlich auseinandersetzte, bei plausibeln Annahmen über h folgen

$$\alpha = 135 \cdot 9;$$

also eine Bestätigung der EDDINGTONSchen Vermutung! Das ist der eine Grund, der uns für diese Vermutung zu sprechen scheint. Der andere Grund ist der, daß EDDINGTONS Vorschlag so überaus schön und befriedigend ist. (Man verzeihe dem Theoretiker, der die ästhetische Evidenz neben der experimentellen in die Waagschale zu legen geneigt ist; aber die Erfahrungen der letzten 20 Jahre auf den Gebieten der Relativität und der Quanten haben oftmals gezeigt, daß die mathematisch vollkommenste Lösung auch die von der Natur bevorzugte, objektiv wahre Lösung ist.)

In der Tat: Wenn EDDINGTON recht hat, so wäre der Schluß unabweisbar, daß die Elementarladung e aus Quantentheorie (h) und Relativitätstheorie (c) konstruierbar wäre. Wir trauen der Quantentheorie jedes Wunder zu; wir haben uns

längst überzeugt, daß das PLANCKSche h in allen Elementarprozessen der unbelebten Natur mitspielt. Aber die Konstruktion von e wäre vielleicht ihr größter Triumph und würde ungeheure Perspektiven in die Vereinfachung des physikalischen

Weltbildes eröffnen. Es ist kennzeichnend für die Bedeutung, die die Quantentheorie nach allgemeinem Urteil heute erlangt hat, daß wir diesen Triumph, wenn auch nicht für sicher, so doch für möglich halten.

Note by Professor Sir E. Rutherford.

It is a great pleasure to me to have the opportunity of extending to my friend Professor MAX PLANCK my congratulations and good wishes on his attaining the fiftieth milestone of his scientific pilgrimage. The name of PLANCK is a household word among the scientific men of all countries and all unite in their admiration for his great and enduring contributions to Physical Science. Others will speak with much more authority and knowledge than I on the wonderful development both theoretical and experimental which have followed from his bold theory of the quantum of action. Here I will only say a few words in personal retrospect, illustrating the influence of PLANCKS theory in certain investigations in which I have been interested.

It is difficult to realize today, when the quantum theory is successfully applied in so many fields of science, how strange and almost fantastic this new conception of radiation appeared to many scientific men twenty five years ago. It was difficult at first to obtain any direct and convincing proof of the correctness of the theory and the deductions that followed from it. In this connection, I may refer to experiments made by Professor H. GEIGER and myself in 1908 when we measured the charge carried by an α particle from radium and deduced that the value of the electronic charge was $4,65 \cdot 10^{-10}$ electro-static units. Before that time, the accepted value of e was $3,4 \cdot 10^{-10}$. In the course of the publication of these

results in the Proceedings of the Royal Society, my attention was drawn by Sir JOSEPH LARMOR to the fact that PLANCK had deduced the value of e from his theory. We added the words „It is of interest to note that PLANCK deduced a value of $e = 4,69 \cdot 10^{-10}$ from a general optical theory of the natural temperature radiation.“ When I met Professor PLANCK at Como twenty years later, he told me, and I was glad to know it, that the publication of this new determination of e and its agreement with his deduction was of great encouragement to him in confirming his belief in the correctness of his theory at a time when little confirmatory evidence was available. On my side, the agreement with PLANCKS deduction of e early made me an adherent to the general idea of a quantum of action. I was in consequence able to view with equanimity and even to encourage Professor BOHRs bold application of the quantum theory to explain the origin of spectra — a direct development of PLANCKS hypothesis which has had such revolutionary consequences in Physics, and even now is in process of revolutionizing our methods of thought and concepts of philosophy.

When we consider the profound influence that the quantum theory and its development have exerted not only on scientific ideas but on the enrichment of scientific knowledge in so many fields of science, we may rightfully add the name of PLANCK to that select list of the great pioneers of science whom we all delight to honour.

Wirkungsquantum und Naturbeschreibung.

Von N. BOHR, Kopenhagen.

In der Geschichte der Wissenschaft gibt es wohl wenige Ereignisse, die in der kurzen Zeitspanne eines Menschenalters so außerordentliche Folgen gehabt haben wie PLANCKS Entdeckung des elementaren Wirkungsquantums. Nicht nur bildet diese Entdeckung in immer höherem Grade die Grundlage für die Einordnung der Erfahrungen über die atomaren Erscheinungen, die eben in den letzten dreißig Jahren sich so ungeheuer vermehrt haben, sondern sie hat gleichzeitig eine völlige Umformung der Grundlage der Beschreibung der Naturphänomene hervorgebracht. Wir stehen hier vor einer ununterbrochenen Entwicklung von Gesichtspunkten und begrifflichen Hilfsmitteln, die mit den grundlegenden Arbeiten von PLANCK über die Hohlraumstrahlung anfangend in den letzten Jahren in der Formulierung einer symbolischen Quantenmechanik gegipfelt hat, die als eine ungezwungene Verallgemeinerung der klassischen Mechanik aufzufassen ist, mit der sie

sich in bezug auf Schönheit und inneren Zusammenhang wohl vergleichen läßt.

Zwar ist dieses Ziel nicht ohne Verzicht erreicht worden, was die kausale raumzeitliche Beschreibungsweise betrifft, die das Merkmal der klassischen physikalischen Theorien bildet, welche eine so tiefgehende Klärung durch die Relativitätstheorie erfahren haben. In dieser Hinsicht bedeutete die Quantentheorie insofern eine Enttäuschung, als die Atomtheorie gerade aus der Bestrebung entstanden war, eine solche Beschreibungsweise auch bei Erscheinungen durchzuführen, die den unmittelbaren Sinneseindrücken gegenüber nicht als Bewegungen materieller Körper erscheinen. Von jeher war man aber darauf gefaßt, eben hier auf ein Versagen unserer den Sinneswahrnehmungen angepaßten Anschauungsformen zu stoßen. Wir wissen jetzt, daß die oft geäußerte Skepsis hinsichtlich der Realität der Atome übertrieben war, da ja die wunderbare Entwicklung

der Experimentierkunst uns erlaubt, die Wirkungen einzelner Atome zu konstatieren. Nichtsdestoweniger hat eben die Erkenntnis der durch das Wirkungsquantum symbolisierten begrenzten Teilbarkeit der physikalischen Vorgänge den alten Zweifel an die Tragweite unserer gewöhnlichen Anschauungsformen den atomaren Erscheinungen gegenüber zu ihrem Recht gebracht. Indem jede Wahrnehmung dieser Erscheinungen mit einer nicht zu vernachlässigenden Wechselwirkung zwischen Gegenstand und Beobachtungsmittel verbunden ist, rückt die Frage nach den Beobachtungsmöglichkeiten wieder in den Vordergrund. In neuer Beleuchtung begegnen wir hier dem Problem der Objektivität der Erscheinungen, das in der philosophischen Diskussion stets so viel Aufmerksamkeit beansprucht hat.

Bei dieser Sachlage kann es nicht wunder nehmen, daß es sich bei allen sinngemäßen Anwendungen der Quantentheorie stets um wesentlich statistische Probleme gehandelt hat. In den ursprünglichen Arbeiten von PLANCK war es ja zunächst die Notwendigkeit der Modifikation der klassischen statistischen Mechanik, welche die Einführung des Wirkungsquantums veranlaßte. Dieser für die Quantentheorie eigentümliche Charakter kommt in eindrucksvoller Weise zum Ausdruck in der erneuten Diskussion über das Wesen des Lichtes und der Bausteine der Materie. Während diese Fragen im Rahmen der klassischen Theorien eine scheinbare endgültige Lösung bekommen hatten, so wissen wir jetzt, daß sowohl für das Licht wie für die materiellen Teilchen verschiedenartige Bilder notwendig sind, um die Erscheinungen allseitig zum Ausdruck zu bringen und eine eindeutige Formulierung der statistischen Gesetze, welche die Beobachtungsergebnisse regeln, zu gewähren. Je klarer die Unmöglichkeit einer einheitlichen Formulierung des Inhalts der Quantentheorie mit Hilfe von klassischen Vorstellungen hervortritt, um so mehr bewundern wir PLANCKS glückliche Intuition bei der Wahl der Bezeichnung Wirkungsquantum, die direkt auf ein Versagen des Wirkungsprinzips hinweist, dessen zentrale Stellung in der klassischen Naturbeschreibung er selber bei mehreren Gelegenheiten betont hat. Dieses Prinzip symbolisiert sozusagen die eigentümlich reziproke symmetrische Beziehung zwischen der Raum-Zeitbeschreibung und den Gesetzen der Erhaltung von Energie und Impuls, deren große Fruchtbarkeit schon in der klassischen Physik damit zusammenhängt, daß diese Gesetze weitgehend unabhängig von der raum-zeitlichen Verfolgung der Erscheinungen angewandt werden können. Es ist eben diese Reziprozität, die auf glücklichste Weise in dem Formalismus der Quantenmechanik verwertet worden ist. In der Tat tritt hier das Wirkungsquantum nur in Beziehungen auf, in denen die im Sinne von HAMILTON kanonisch konjugierten Raum-Zeitgrößen und Impuls-Energiegrößen in symmetrischer und reziproker Weise eingehen. Auch die Analogie zwischen Optik und Mechanik, die für die neueste Entwicklung der Quantentheorie sich so fruchtbar erwiesen hat,

hängt mit diesen Verhältnissen in engster Weise zusammen.

Es liegt im Wesen einer physikalischen Beobachtung, daß alle Erfahrungen schließlich mit Hilfe der klassischen Begriffe unter Vernachlässigung des Wirkungsquantums ausgedrückt werden müssen. Es ist deshalb eine unvermeidbare Folge der begrenzten Anwendbarkeit klassischer Vorstellungen, daß die durch jede Messung atomarer Größen erreichbaren Ergebnisse einer ihnen innewohnenden Begrenzung unterliegen. Eine weitgehende Klärung dieser Frage wurde neulich durch das von HEISENBERG formulierte allgemeine quantenmechanische Gesetz gebracht, wonach das Produkt der mittleren Fehler, mit denen zwei kanonisch konjugierte mechanische Größen gleichzeitig gemessen werden können, nie kleiner als das Wirkungsquantum sein kann. Mit Recht hat HEISENBERG die Bedeutung dieses reziproken Unsicherheitsgesetzes für die Beurteilung der Widerspruchsfreiheit der Quantenmechanik mit der Bedeutung der Unmöglichkeit einer Überlichtgeschwindigkeit von Signalen für die Widerspruchsfreiheit der Relativitätstheorie verglichen. Zur Beurteilung der bekannten Paradoxien, denen wir in der Quantentheorie des Atombaus begegnen, ist es in dieser Verbindung wesentlich, daran zu erinnern, daß die Eigenschaften der Atome immer durch ihre Reaktionen gegenüber Stößen und Strahlung zur Beobachtung gelangen, und daß die in Frage stehende Begrenzung der Messungsmöglichkeiten direkt mit den scheinbaren Gegensätzen zusammenhängt, welche die Diskussion über das Wesen des Lichtes und der materiellen Teilchen entschleiert hat. Um zu betonen, daß es sich hier nicht um eigentliche Gegensätze handelt, wurde in einem früheren Artikel des Verfassers (Naturwiss. 16, 245, [1928]) die Bezeichnung Komplementarität vorgeschlagen. In Anbetracht der oben berührten schon in der klassischen Mechanik vorkommenden reziproken Symmetrie dürfte die Bezeichnung Reziprozität jedoch besser geeignet sein, um den Sinn des in Frage stehenden Sachverhaltes auszudrücken. In dem genannten Artikel wurde am Schluß hingewiesen auf die nahe Beziehung des Versagens unserer Anschauungsformen, die in der Unmöglichkeit einer strengen Trennung von Phänomen und Beobachtungsmittel wurzelt, zu den mit der Unterscheidung zwischen Subjekt und Objekt zusammenhängenden allgemeinen Grenzen der menschlichen Begriffsbildung. Zwar fallen die hier in Betracht kommenden erkenntnistheoretischen und psychologischen Fragen vielleicht außerhalb des Rahmens der eigentlichen Physik. Doch möchte ich mir gern bei dieser besonderen Gelegenheit erlauben, etwas näher auf diese Gedanken einzugehen.

Das in Frage stehende Erkenntnisproblem läßt sich wohl kurz dahin kennzeichnen, daß einerseits die Beschreibung unserer Gedankentätigkeit die Gegenüberstellung eines objektiv gegebenen Inhalts und eines betrachtenden Subjekts verlangt, während andererseits — wie schon aus einer solchen

Aussage einleuchtet — keine strenge Trennung zwischen Objekt und Subjekt aufrecht zu erhalten ist, da ja auch der letztere Begriff dem Gedankeninhalt angehört. Aus dieser Sachlage folgt nicht nur die relative von der Willkür in der Wahl des Gesichtspunktes abhängige Bedeutung eines jeden Begriffes, oder besser jeden Wortes, sondern wir müssen im allgemeinen darauf gefaßt sein, daß eine allseitige Beleuchtung eines und desselben Gegenstandes verschiedene Gesichtspunkte verlangen kann, die eine eindeutige Beschreibung verhindern. Streng genommen steht ja die bewußte Analyse eines jeden Begriffes in einem ausschließenden Verhältnis zu seiner unmittelbaren Anwendung. Mit der Notwendigkeit, zu einer in diesem Sinn komplementären oder besser reziproken Beschreibungsweise Zuflucht zu nehmen, sind wir wohl besonders durch psychologische Probleme vertraut. Demgegenüber dürfte gewöhnlich das Merkmal der sog. exakten Wissenschaften in dem Bestreben gesehen werden, Eindeutigkeit durch Vermeiden jeden Hinweises auf das betrachtende Subjekt zu erreichen. Diesem Bestreben begegnen wir vielleicht am bewußtesten in der mathematischen Symbolik, die uns ein Ideal von Objektivität vor Augen hält, dessen Erreichung, bei jedem in sich geschlossenen Anwendungsgebiet der Logik, kaum Grenzen gesetzt sind. In den eigentlichen Naturwissenschaften aber kann jedoch von keinen streng abgeschlossenen Anwendungsgebieten der logischen Prinzipien die Rede sein, da wir immer mit neu hinzukommenden Tatsachen rechnen müssen, deren Einordnung in den Rahmen der früheren Erfahrungen eine Revision unserer begrifflichen Hilfsmittel verlangen kann.

Eine derartige Revision haben wir kürzlich mit der Entstehung der Relativitätstheorie erlebt, die eben durch eine weitgehende Vertiefung des Beobachtungsproblems den subjektiven Charakter aller Begriffe der klassischen Physik offenbaren sollte. Ungeachtet der hohen Anforderungen, die sie an unser Abstraktionsvermögen stellt, kommt jedoch die Relativitätstheorie dem klassischen Ideal von Einheitlichkeit und Ursachenzusammenhang in der Naturbeschreibung in besonders hohem Maße entgegen. Vor allem wird dabei die Vorstellung der objektiven Realität der zur Beobachtung gelangenden Phänomene noch in Strenge aufrechterhalten. Wie von EINSTEIN betont, ist es ja eine für die ganze Relativitätstheorie grundlegende Annahme, daß jede Beobachtung schließlich auf ein Zusammentreffen von Gegenstand und Meßkörper in demselben Raum-Zeitpunkt beruht und insofern von dem Bezugssystem des Beobachters unabhängig definierbar ist. Nach der Entdeckung des Wirkungsquantums wissen wir aber, daß das klassische Ideal bei der Beschreibung atomarer Vorgänge nicht erreicht werden kann. Insbesondere führt jeder Versuch einer raum-zeitlichen Einordnung der Individuen einen Bruch der Ursachenkette mit sich, indem er mit einem nicht zu vernachlässigenden Austausch von Impuls und Energie mit den zum Vergleich benutzten Maßstäben und Uhren verbunden ist, dem keine Rechnung getragen

werden kann, wenn diese Meßmittel ihren Zweck erfüllen sollen. Umgekehrt verlangt jeder eindeutige auf die strenge Erhaltung von Energie und Impuls begründete Schluß über das dynamische Verhalten der Individuen offenbar einen völligen Verzicht auf deren Verfolgung in Raum und Zeit. Überhaupt können wir sagen, daß die Zweckmäßigkeit der kausalen Raum-Zeitbeschreibung bei der Einordnung der üblichen Erfahrungen nur in der Kleinheit des Wirkungsquantums im Vergleich mit den für die gewöhnlichen Wahrnehmungen in Betracht kommenden Wirkungen begründet ist. PLANCKS Entdeckung hat uns hier vor eine ähnliche Situation gestellt wie die, welche die Entdeckung der Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit gebracht hatte; beruht ja die Zweckmäßigkeit der scharfen von unseren Sinnen verlangte Trennung zwischen Raum und Zeit lediglich auf der Kleinheit der Geschwindigkeiten, mit denen wir im täglichen Leben zu tun haben, verglichen mit der Lichtgeschwindigkeit. In der Tat darf bei der Frage der Kausalität der atomaren Erscheinungen die Reziprozität der Messungsergebnisse ebensowenig vergessen werden wie bei der Frage der Gleichzeitigkeit die Relativität der Beobachtungen.

Bei der Resignation hinsichtlich der Wünsche nach Anschaulichkeit, die unserer ganzen Sprache ihr Gepräge gibt, zu der uns die besprochene Situation zwingt, ist es besonders lehrreich, daß Grundzüge nicht nur der relativistischen, sondern auch der reziproken Betrachtungsweise uns schon bei einfachen psychologischen Erfahrungen begegnen. Der Relativität unserer Wahrnehmungen von Bewegung, die jedem schon aus der Kindheit durch Schiff- oder Wagenfahrten vertraut ist, entsprechen alltägliche Erfahrungen über die Reziprozität der Berührungswahrnehmungen. Hier sei an die von Psychologen oft herangezogene Empfindung erinnert, die jeder erlebt hat bei dem Versuch in einem dunklen Zimmer sich durch Tasten mittels eines Stockes zu orientieren. Während der Stock bei losen Anfassen dem Berührungssinn als Objekt erscheint, verlieren wir bei festem Anfassen die Vorstellung eines Fremdkörpers und die Wahrnehmung der Berührung wird unmittelbar in dem Punkt lokalisiert, wo der Stock an den zu untersuchenden Körper stößt. Es ist kaum eine Übertreibung, wenn man schon aus psychologischen Erfahrungen behaupten wollte, daß die Begriffe Raum und Zeit ihrem Wesen nach erst durch die Möglichkeit der Vernachlässigung der Wechselwirkung mit den Meßmitteln einen Sinn bekommen. Allgemein zeigt uns die Analyse der Sinnesempfindungen eine bemerkenswerte Unabhängigkeit bezüglich der psychologischen Grundlage der Wahrnehmungen von Raum und Zeit einerseits und der auf Kraftwirkungen zurückgehenden Wahrnehmungen von Energie und Impuls andererseits. Vor allem wird aber dieses Gebiet, wie schon berührt, durch Reziprozitätsverhältnisse gekennzeichnet, die mit dem einheitlichen Charakter des Bewußtseins zusammenhängen und eine auffallende Ähnlichkeit zeigen mit den physikalischen Konsequenzen des Wirkungsquantums. Es handelt sich

hier um allbekannte Eigentümlichkeiten des Gefühls- und Willenlebens, die sich gänzlich der Darstellung durch anschauliche Bilder entziehen. Insbesondere findet der scheinbare Gegensatz zwischen dem kontinuierlichen Fortschreiten des assoziativen Denkens und der Bewahrung der Einheit der Persönlichkeit eine eindrucksvolle Analogie in dem Verhältnis der von dem Superpositionsprinzip beherrschten Wellenbeschreibung des Verhaltens materieller Teilchen zu deren unzerstörbarer Individualität. Die unvermeidbare Beeinflussung der atomaren Erscheinungen durch deren Beobachtung entspricht hier der wohlbekannten Änderung der Färbung des psychischen Geschehens, welche jede Lenkung der Aufmerksamkeit auf ihre verschiedenen Elemente begleitet.

Es sei hier noch erlaubt kurz auf die Beziehung hinzuweisen, die zwischen den Gesetzmäßigkeiten auf psychischem Gebiet und dem Problem der Kausalität der physikalischen Erscheinungen besteht. In Betracht des Kontrastes zwischen dem Gefühl des freien Willens, das das Geistesleben beherrscht, und des scheinbar ununterbrochenen Ursachszusammenhanges der begleitenden physiologischen Prozesse ist es ja den Denkern nicht entgangen, daß es sich hier um ein unanschauliches Komplementaritätsverhältnis handeln kann. So ist öfters die Ansicht vertreten worden, daß eine wohl nicht ausführbare, aber doch denkbare, ins einzelne gehende Verfolgung der Gehirnprozesse eine Ursachskette entschleiern würde, die eine eindeutige Abbildung des gefühlsbetonten psychischen Geschehens darboten würde. Ein solches Gedankenexperiment kommt aber jetzt in ein neues Licht, indem wir nach der Entdeckung des Wirkungsquantums gelernt haben, daß eine ins einzelne gehende kausale Verfolgung atomarer Prozesse nicht möglich ist, und daß jeder Versuch, eine Kenntnis solcher Prozesse zu erwerben, mit einem prinzipiell unkontrollierbaren Eingreifen in deren

Verlauf begleitet sein wird. Nach der erwähnten Ansicht über das Verhältnis der Gehirnvorgänge und des psychischen Geschehens müssen wir also darauf gefaßt sein, daß ein Versuch erstere zu beobachten eine wesentliche Änderung des begleitenden Willengefühls mit sich bringen würde. Obwohl es sich hier zunächst nur um mehr oder weniger zutreffende Analogien handeln kann, so wird man sich schwerlich von der Überzeugung freimachen können, daß wir in dem von der Quantentheorie entschleierte, unserer gewöhnlichen Anschauung unzugänglichen Tatbestand ein Mittel in die Hände bekommen haben zur Beleuchtung allgemeiner Fragestellungen menschlichen Denkens.

Die besondere Gelegenheit möge entschuldigen, daß ein Physiker sich auf fremde Gebiete wagt. Meine Absicht war ja vor allem der Begeisterung Ausdruck zu geben für die Aussichten, die sich unserer gesamten Wissenschaft durch die PLANCKSCHE Entdeckung geöffnet haben. Auch lag es mir am Herzen nach bestem Vermögen Nachdruck zu legen auf die mit der neuen Erkenntnis folgende Erschütterung der Grundlagen der Begriffsbildung auf der nicht nur die klassische Darstellung der Physik, sondern auch unsere gewöhnliche Denkweise beruht. Eben der hierdurch gewonnenen Befreiung verdanken wir den wunderbaren Fortschritt unserer Einsicht in die Naturerscheinungen, die wir während des letzten Menschenalters errungen haben; ein Fortschritt, der alle Hoffnungen übertrifft, die man bis vor wenigen Jahren zu hegen wagte. Die jetzige Lage der Physik ist vielleicht am besten dadurch gekennzeichnet, daß fast alle Gedanken, die sich je in der Naturforschung als erfolgreich erwiesen hatten, in einer gemeinsamen Harmonie zu ihrem Recht gekommen sind, ohne dabei an Fruchtbarkeit verloren zu haben. In Dankbarkeit für die Arbeitsmöglichkeiten die er uns geschenkt hat, feiern seine Fachgenossen heute den Schöpfer der Quantentheorie.

Die Erfassung der Quantengesetze durch kontinuierliche Funktionen.

Von E. SCHRÖDINGER, Berlin.

Ein langer Lichtwellenzug von beliebiger Gestalt laufe gegen ein kleines Körnchen K einer lichtempfindlichen Substanz an und streiche darüber weg. Fig. 1 stelle die Welle als Funktion

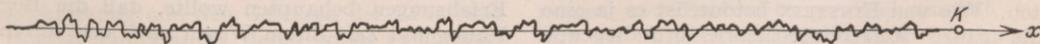


Fig. 1.

von x dar, kurz bevor der Wellenkopf das Körnchen erreicht hat. (Dieselbe Kurve von rechts nach links gelesen gibt dann auch die Wellenfunktion als Funktion der Zeit im Punkte K während des Vorüberstreichens.) In der klassischen Periode der Physik würde man erwartet haben, daß entweder die Wellenordinate selbst oder vielleicht ihr Anstieg einen gewissen Schwellenwert irgendwo erreichen müsse, um eine Zersetzung im Körnchen herbeizuführen; oder vielleicht auch, daß die Wirkungen sich in gewisser Weise aufsummieren, etwa

so, daß das Zeitintegral des Quadrates der Funktion an der Stelle K bis zu einem bestimmten Wert anwachsen müsse, bevor Zersetzung eintritt. Nichts von alledem ist der Fall, sondern es kommt

lediglich auf die *Gestalt* des vorbeistreichenden Wellenzuges an, und zwar auf eine Gestaltseigenschaft, die sich gar nicht so mit einem Blick übersehen läßt, sondern die nur durch umfangreiche Berechnungen zu ermitteln ist. Es kommt nämlich darauf an, ob, wenn man den Wellenzug in Sinuswellen zerlegt, dabei *auch* Wellenlängen auftreten, die kleiner sind als eine gewisse Grenzwellenlänge λ_0 , die sog. langwellige Grenze des photochemischen Prozesses, der im Körnchen eingeleitet werden soll. Finden sich so kurze Wellen vor, dann tritt Zer-

setzung ein, sonst nicht. Mathematisch erklärt: wir haben eine FOURIER-Darstellung der Wellenfunktion vorzunehmen und nachzusehen, ob sich auch noch für $\lambda < \lambda_0$ FOURIER-Koeffizienten ergeben, die nicht verschwinden, oder ob die Darstellung schon vorher abbricht. Bekanntlich wird der Betrag des FOURIER-Koeffizienten, der zur räumlichen Periode λ gehört, berechnet als die Quadratwurzel aus der Summe der Quadrate zweier Zahlen, die man einzeln erhält, indem man die betreffende Funktion einmal mit $\cos \frac{2\pi x}{\lambda}$, das andere Mal

mit $\sin \frac{2\pi x}{\lambda}$ multipliziert und jedesmal über den gesamten Funktionsverlauf, also hier über den ganzen Wellenzug integriert. Der Wellenzug verdankt demnach seine chemische Wirksamkeit, wenn er eine besitzt, dem Nichtverschwinden gewisser über den ganzen Wellenzug erstreckter Integrale. Man hat das unabweisliche Gefühl, daß es sich dabei um eine Gestaltseigenschaft der Welle, nicht etwa um ein Aufsummieren der Wirkung der einzelnen räumlichen Teile der Welle handelt. Dagegen spricht 1. der *oszillatorische* Charakter der obigen „Testfunktionen“ $\cos \frac{2\pi x}{\lambda}$ und $\sin \frac{2\pi x}{\lambda}$

2. der Umstand, daß eine proportionale Vergrößerung oder Verkleinerung aller Wellenordinaten für die Frage, ob Zersetzung eintritt oder nicht, irrelevant ist (dieser Umstand ist experimentell sorgfältig geprüft worden). Beiläufig sei erwähnt, daß alle *experimentellen* Methoden, die man zur Analyse unseres Wellenzuges heranziehen könnte (Zerlegung durch ein Prisma, ein Gitter oder ein anderes Interferenzspektroskop), gerade genau die Beträge der FOURIER-Koeffizienten liefern, und zwar als Intensitätsverteilung im Spektrum.

Ich habe hier einen sehr bekannten Sachverhalt, nämlich die berühmte Anwendung, die EINSTEIN von der PLANCKSchen Quantenhypothese auf die photoelektrischen und photochemischen Vorgänge gemacht hat, etwas umständlicher auseinandergesetzt, um jetzt zu erläutern, daß dieser Sachverhalt typisch ist für die Art und Weise, wie die Quantentheorie in ihrer neuesten Phase wieder von kontinuierlichen Raum-Zeit-Funktionen, und zwar eben von *Gestaltseigenschaften* derselben, Gebrauch macht, um den Zustand und das Verhalten eines Systems, z. B. eines Atoms oder eines Moleküls, zu beschreiben.

Nachdem PLANCK am Vorabend dieses Jahrhunderts sein paradoxes Quantenpostulat aufgestellt hatte, waren er und andere bemüht, es doch in irgendeiner Form an die älteren Vorstellungen anzuschließen. Aber diese Versuche scheiterten. Sogar von einem sehr allgemeinen Grundsatz der klassischen Naturforschung entfernte sich die Quantentheorie in der Folgezeit immer mehr und mehr, von dem Grundsatz nämlich, daß die Darstellung eines physikalischen Vorganges durch ein Gedankenbild von räumlich-zeitlichen Lücken frei sein müsse, d. h. das Bild müsse *wenigstens*

grundsätzlich erlauben, anzugeben, was zu jedem Zeitpunkt in jedem Raumpunkt geschieht. Gegen diesen Grundsatz verstieß man, z. B. zeigte das elektromagnetische Feld in der Umgebung des RUTHERFORD-BOHRschen Atoms unüberbrückbare (gedankliche) Lücken. Denn wenn die Elektronen wirklich *geladene* und *bewegte* Massenpunkte sein sollten, so mußten sie von einem Feld umgeben sein, das mit ihnen umläuft — welchen anderen Sinn sollten die Begriffe „geladen“ und „bewegt“ haben? Daher mußten, jedenfalls in der nächsten Umgebung des Atoms, Wechselfelder von derselben Tourenzahl wie das Elektron auftreten. Nach den Grundsätzen der MAXWELLSchen Theorie hätten diese in unmittelbarer Nähe des Atoms vorhandenen Wechselfelder das Auftreten von Strahlungsfeldern *derselben* Frequenz in größerer Entfernung vom Atom nach sich ziehen müssen. Statt dessen war man gezwungen, dort ein Strahlungsfeld von *gänzlich abweichender* Beschaffenheit zu postulieren, nämlich *entweder* (solange die Elektronen in stationären Bahnen laufen) *überhaupt keines* oder (bei einem „Quantensprung“) ein Strahlungsfeld von einer Frequenz, die mit der Umlauffrequenz des Elektrons nichts zu schaffen hat. Die Lücke zwischen dem Wechselfeld in der Nähe des Atoms und dem Strahlungsfeld in größerer Entfernung ließ sich durch kein vernünftiges Gedankenbild ausfüllen, auch wenn man völlig bereit war, die MAXWELLSche Theorie zu opfern.

Ganz beiseitegesetzt erschien der klassische Grundsatz der zeit- und raumpunktweisen Beschreibung in der HEISENBERG-BORNschen Quantenmechanik. Denn diese Theorie verwendet den Begriff der „Koordinate“ und teilweise sogar den der Zeit in einem ganz neuen Sinn. Sie rechnet zwar mit *Zahlen*, die sie (beispielsweise) „*x*-Koordinate des ersten Elektrons“ oder „*y*-Komponente der Geschwindigkeit des zweiten Elektrons“ *nennt*, aber es sind nicht Zahlen im gewöhnlichen Sinn, sondern nur in dem sehr allgemeinen Sinne des Mathematikers, der einen Inbegriff von Dingen ein „Zahlensystem“ nennt, sobald gewisse Verknüpfungsgesetze verabredet sind, nach denen irgend zwei dieser Dinge — verabredetermaßen — ein drittes „ergeben“, so ähnlich wie die gewöhnlichen Zahlen 3 und 5 nach einem gewissen, wohlbekannten Verknüpfungsgesetz 8 ergeben, nach einem anderen, gleichfalls wohlbekanntem 15. Es ist im allgemeinen nicht möglich, solche höhere Zahlen, wie die gewöhnlichen Zahlen, durch *Strecken* zu veranschaulichen und so kann man auch die HEISENBERGSchen „Koordinaten“ nicht in ein kartesisches Achsenkreuz eintragen, um sich den Ort des Massenpunktes zu einer bestimmten Zeit oder seine Bahn zu veranschaulichen.

Eine Rückkehr zu dem klassischen Grundsatz der zeit- und raumpunktweisen Beschreibung des Geschehens ermöglichte die sog. Wellenmechanik. Sie lehrte die Beherrschung eines quantenmechanischen Systems mittels kontinuierlicher Funktionen der Koordinaten und der Zeit, Funktionen also,

welche für jedes Wertesystem der Koordinaten und der Zeit ganz bestimmte Werte haben, ganz wie eine von den wohlbekannten Feldgrößen der MAXWELLSchen Theorie z. B. das elektrische Potential¹. Ganz wie diese werden auch jene durch den alten klassischen Rechenapparat der partiellen Differentialgleichungen beherrscht, und es lassen sich aus jenen Funktionen der Wellenmechanik mittels Quadraturen alle diejenigen Größen berechnen, die nach der HEISENBERG-BORNschen Theorie das beobachtbare Verhalten des Systems bestimmen.

Aber gerade die eben genannten Quadraturen, d. h. Integrale, die in einem bestimmten Zeitpunkt über den ganzen Koordinatenbereich erstreckt werden müssen, um auf das beobachtbare Verhalten des Systems zu schließen, offenbaren einen sehr eigentümlichen Sachverhalt, der es streng verbietet, in der „Wellenmechanik“ wirklich eine „Rückkehr zur Klassik“ zu begrüßen. Diese Quadraturen stehen nämlich — nicht nur mathematisch sondern auch physikalisch — in voller Analogie zu der eingangs beschriebenen „Bestimmung der FOURIER-Koeffizienten“ einer Lichtwelle oder — experimentell gesprochen — zu ihrer spektrometrischen Analyse. Dies möge etwas näher beleuchtet werden.

Wenn die ideale klassische Kontinuumsphysik die Vorgänge in einer strömenden Flüssigkeit, in einer tönenden Luftsäule oder im Feld eines Radiosenders durch kontinuierliche Raum-Zeit-Funktionen (wie Druck, Dichte, Strömungsgeschwindigkeit, elektromagnetische Feldstärken usw.) beschreibt, so ist das so gemeint, daß die Zahlenwerte dieser Größen an einer bestimmten Stelle zu einer bestimmten Zeit den Zustand zu dieser Zeit an dieser Stelle beschreiben. Dieser Zustand würde — das ist die Meinung der klassischen Physik — durch genügend kleine, genügend empfindliche und genügend rasch ansprechende Meßinstrumente grundsätzlich feststellbar sein und die Angaben dieser Instrumente würden nur von den lokalen und momentanen Werten der Feldgrößen abhängen, der Gesamtverlauf dieser Funktionen würde darauf ohne Einfluß sein. Der Gesamtverlauf dieser Funktionen in Raum und Zeit bildet vielmehr — das ist die Meinung der klassischen Physik — nur die *kollektive Zusammenfassung* der Einzelaussagen über das Geschehen an jeder einzelnen Raumstelle in jedem einzelnen Zeitpunkt.

Wir haben oben gesehen, daß die klassische Physik im Falle eines Lichtwellenzuges *irrt*, wenn sie der Funktion, die ihn beschreibt (d. i. der in Fig. 1 dargestellten Funktion), lediglich solch kollektive Bedeutung zuerkennt. Für die chemische Wirksamkeit oder Unwirksamkeit des Wellenzuges kommt es, wie wir sahen, auf gewisse Gestaltseigenschaften des Wellenzuges als Ganzen an und es wurde erwähnt, daß auch die sorgfältige spektrometrische Analyse des Wellenzuges uns gerade diese Gestaltfaktoren liefert.

In genau denselben Irrtum würden wir ver-

¹ Es sei mir erlaubt, hier zunächst so zu sprechen, als gebe es nur das „Einkörperproblem“.

fallen, wenn wir z. B. die wellenmechanische Funktion, die den Zustand eines Wasserstoffatoms in einem gegebenen Moment beschreibt — nennen wir sie ψ -Funktion —, als eine kollektive Zusammenfassung von Einzelaussagen über die Zustände in den einzelnen Raumpunkten auffassen wollten. Vielmehr bestimmt die ψ -Funktion das beobachtbare Verhalten des Wasserstoffatoms *durch ihre Gestalt* — darin liegt ihre Bedeutung. Wie im Falle der Lichtwelle muß die Gestalt durch gewisse Testfunktionen „abgetastet“ werden, dort

waren es $\cos \frac{2\pi x}{\lambda}$ und $\sin \frac{2\pi x}{\lambda}$ (eine *unendliche* Menge, weil ja λ alle möglichen Werte hat), hier ist es die unendliche Menge der sog. *Eigenfunktionen* des Wasserstoffatoms. Und so ist es in allen Fällen. Die Eigenfunktionen des Systems, die man ein für allemal ermittelt hat, dienen als Testfunktionen, um die jeweils vorliegende ψ -Funktion auf diejenigen Gestaltseigenschaften hin abzutasten, die für das beobachtbare Verhalten des Systems maßgebend sind. Immer geschieht das Abtasten in derselben Weise, indem die wirklich vorliegende ψ -Funktion mit einer Eigenfunktion nach der anderen multipliziert und jedesmal über den ganzen Koordinatenbereich integriert wird¹.

Fassen wir zusammen, worauf es uns ankommt. Was für einen Lichtwellenzug eine fast unmittelbare Konsequenz der von PLANCK vor dreißig Jahren aufgestellten Hypothese ist, erscheint heute als Eigenart des Naturgeschehens überhaupt: es läßt sich zwar durch kontinuierliche Raum-Zeit-Funktionen erfassen, aber sie sind nicht als Kollektivaussagen zu werten wie in der klassischen Physik, sondern bestimmen das Beobachtbare durch gewisse Gestaltseigenschaften ihres Gesamtverlaufs. Der Abhebung *dieses* Gedankens galt die vorliegende Note. Jetzt wollen wir daran noch einige Bemerkungen knüpfen über die mathematische Methode

¹ An berichtigen Details ist folgendes hinzu-
zufügen. Die ψ -Funktion ist im allgemeinen nicht, wie wir hier vorläufig angaben, eine Funktion der Zeit und des Ortes, sondern sie ist eine Funktion der Zeit und von ein, zwei, drei ... Örtern, wenn das klassische Modell des Systems aus ein, zwei, drei ... Massenpunkten bestand. Das ist eine sehr merkwürdige und tiefliegende Angelegenheit, welche, beiläufig bemerkt, die Auffassung der ψ -Funktion als Kollektiv lokaler Zustände ohnehin etwas erschwert (wenn auch nicht unmöglich macht). Für die oben beschriebene Gestaltanalyse ergibt sich aber jedenfalls keinerlei Schwierigkeit, die Integrale laufen dann einfach über sechs, neun ... Raumkoordinaten, anstatt bloß über deren drei. — Noch ein Umstand muß mindestens erwähnt werden. Um im Ausdruck einigermaßen verständlich zu bleiben, habe ich der *Zeit* eine Sonderstellung befallen, bin mir aber der Einseitigkeit, die darin liegt, voll bewußt. In Wahrheit ist ψ auch als Funktion der Zeit nicht kollektiv, sondern gestaltlich zu werten. Man erkennt das ja auch an dem einfachen Beispiel in der Einleitung, wobei es sich für das lichtempfindliche Körnchen offenbar um die *Zeitgestalt*, nicht um die Raumgestalt der Welle handelt — nur stimmen die beiden hier zufällig überein.

der neuen Naturauffassung im Vergleich mit der mathematischen Methode der alten.

Die mathematische Methode der klassischen Physik war die Differentialrechnung, die NEWTON für diesen Zweck erfunden hatte und die sich seither in enger Durchdringung mit den exakten Naturwissenschaften weiterentwickelt hat. Unleugbar ist auch schon das gewöhnliche Differenzieren auf die Erfassung von Gestaltselementen gerichtet. Sei eine beliebige Funktion $f(x)$ als Kurve über der x -Achse, sagen wir zwischen $x = 0$ und $x = \infty$, gegeben. Wir bilden die Ableitung $f'(x)$ und tragen sie als Kurve von $x = 0$ bis $x = \infty$ auf. Diese Kurve bildet die kollektive Zusammenfassung des Gestaltselementes *Neigung* an allen Punkten der ursprünglichen Kurve. Ebenso gibt die Kurve des 2. Differentialquotienten ein kollektives Gesamtbild von dem Gestaltselement *Krümmung* an der ursprünglichen Kurve.

Die (allgemeine¹) FOURIER-Analyse, von welcher oben die Rede war, oder FOURIER-Transformation, wie wir sie jetzt lieber nennen wollen, kann als Verallgemeinerung der differentiellen Gestaltsanalyse angesehen werden. Auch bei der FOURIER-Transformation wird aus der gegebenen Kurve eine neue abgeleitet, welche gewisse Gestaltselemente der ursprünglichen Kurve kollektiv zusammenfaßt. Die Verallgemeinerung besteht darin, daß jetzt jedes einzelne Gestaltselement nicht die unendlich nahe Umgebung eines Punktes der ursprünglichen Kurve betrifft, sondern (im allgemeinen) den *Gesamtverlauf* der ursprünglichen Kurve.

Die Ordinaten der „transformierten Kurve“ sind also jetzt nicht den Ordinaten der ursprünglichen Kurve einzeln zugeordnet, vielmehr gewissen „Testfunktionen“. Aus ihnen denkt man sich die gegebene Kurve durch Überlagerung hergestellt. Jede Ordinate der transformierten Kurve mißt, so kann man sagen, den Anteil, den eine von den Testfunktionen zur Gestalt der ursprünglichen Kurve beisteuert.

Wegen der weitgehenden Freiheit bei der Wahl des Systems von Testfunktionen umfaßt die FOURIER-Transformation eine ganz unerhörte Fülle gestaltsanalytischer Möglichkeiten. Sie enthält, als Grenzfall, auch das gewöhnliche Differenzieren, und zwar nicht nur das einmalige, sondern direkt das n -malige Differenzieren, ja sogar die ursprünglich gegebene Kurve läßt sich als ihre eigene FOURIER-Transformierte erhalten. Allerdings sind das, wie gesagt, von diesem Standpunkt gesehen,

¹ D. h. die Darstellung einer Funktion durch Überlagerung der Funktionen irgendeines sog. vollständigen Orthogonalsystems (was die obengenannten Eigenfunktionen immer sind), nicht gerade nur durch Überlagerung von Sinus- und Kosinusfunktionen. Statt Methode der FOURIER-Transformation könnte man auch sagen: Methode der affinen Transformationen im HILBERTSchen Funktionenraum.

ausgeartete Grenzfälle, man muß dabei gewisse uneigentliche Funktionen als Testfunktionen zulassen¹. Dafür läßt sich dann ohne weiteres auch dem Differentialquotienten *unganzer* Ordnung eine sinnvolle Deutung geben, so daß man z. B. von dem $\frac{3}{4}$ -ten, $\sqrt{7}$ -ten, π -ten, $a + b\sqrt{-1}$ -ten Differentialquotienten einer Funktion $f(x)$ nach x sprechen kann. Schon dadurch erweist sich die Methode von FOURIER als eine, sehr weitgehende, Verallgemeinerung des Differentiationsprozesses.

Und so scheint es, daß aus dem Boden der alten Differentialmathematik eine neue Methode hervorgewachsen ist, die man fast als eine „neue Mathematik“ bezeichnen könnte und die der Erfassung der Natur besser angepaßt ist. Man kennt ihre Durchschlagskraft bei den Feldproblemen der klassischen Physik. Die Gestalten, die sie uns *dort* kennen lehrt², wie z. B. die Eigenschwingungsformen einer Membran, eines Antennenfeldes, einer in einem Becken schwingenden Flüssigkeit u. dgl., haben aus *zwei* Gründen nur untergeordnete Bedeutung. *Erstens* sind sie wesentlich bestimmt durch gestaltliche Bedingungen, die ganz offenbar zufälligen Charakter haben, meistens von der Willkür des Experimentators abhängen, in den eben genannten Beispielen: die kreisförmige, quadratische, rechteckige... Berandung der Membran, die Gestalt der Antenne, die Form des Beckens, in dem die Flüssigkeit schwingt usw. *Zweitens* ist in diesen klassischen Fällen, wie schon oben hervorgehoben, doch wohl die *unzerlegte* Feldfunktion, als Kollektiv ihrer Einzelwerte betrachtet, der Ausdruck dessen, was geschieht und beobachtet wird. Die Zerfällung in Eigenschwingungen ist zunächst nur ein mathematischer Kunstgriff, der nur zufällig erhöhtes physikalisches oder physiologisches Interesse gewinnen kann, wenn sich im Feld noch andere schwingungsfähige Gebilde befinden, deren Verhalten uns interessiert, z. B. ein CORTISches Organ oder ein abgestimmter Radioempfänger.

In den Händen der Quantentheorie dagegen eröffnet uns die Methode den Ausblick auf Gestalten, die für das Verständnis der Natur viel unmittelbarere Bedeutung haben, weil in den eben genannten zwei Punkten gerade der umgekehrte Sachverhalt vorliegt. Denn erstens hängen die Eigenfunktionen der Atome und Moleküle von keinen zufälligen oder willkürlichen Faktoren mehr ab, sie sind naturbestimmt. Zweitens trifft allem Anschein nach die Zerfällung in diese naturbestimmten Gestalten wirklich gerade das Wesentliche, worauf es ankommt. Die Eigenfunktionen sind wirklich die für das beobachtbare Geschehen *maßgebenden* Gestaltselemente.

¹ Die von DIRAC eingeführten Funktionen, die er $\delta(x, y)$, $\delta'(x, y)$, $\delta''(x, y)$. . . nennt.

² Man vergleiche W. KÖHLER, Die physischen Gestalten; Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1920.

Die Entwicklung der Quantentheorie 1918—1928.

Von W. HEISENBERG, Leipzig.

Als MAX PLANCK im Jahre 1900 den Satz schrieb: „*Es ist notwendig, die Energie eines Resonators nicht als eine stetige, unbeschränkt teilbare, sondern als eine diskrete, aus einer ganzen Zahl von gleichen Teilen zusammengesetzte Größe aufzufassen*“, da ahnte er wohl kaum, daß sich im Lauf von nicht ganz dreißig Jahren aus diesem, den damals bekannten physikalischen Prinzipien widersprechenden Satz eine Theorie der atomaren Vorgänge entwickeln würde, die an physikalischer Geschlossenheit und mathematischer Einfachheit den klassischen Disziplinen der theoretischen Physik um nichts nachsteht. Vor elf Jahren feierten die Physiker den sechzigsten Geburtstag des Schöpfers der Quantentheorie. Damals wußte man, daß seine Theorie in neue, unerschlossene Gebiete der Physik führte, daß die PLANCKSCHE Hypothese der Leitfaden war, mit dessen Hilfe man nach BOHR'S Entdeckungen den Weg durch das Labyrinth der Atomphysik und der Serienspektren finden würde. Aber selbst damals mußte noch jedem Erfolge der jungen Theorie ein „Aber“ beigefügt werden. Denn noch trennte eine unüberbrückbare Kluft die Quantenphysik von der klassischen Physik; noch fehlte der Quantentheorie die Klarheit und die harmonische Geschlossenheit der klassischen Disziplinen. Diese Vollendung des von PLANCK begonnenen Werkes ist nun in den letzten zehn Jahren gelungen. Die endgültige Klärung der Quantenphysik geschah durch die zum Teil ganz überraschende Kombination scheinbar widersprechender Forschungsrichtungen und durch die intensive Zusammenarbeit der Physiker der verschiedensten Nationen. Es war eine ganz abenteuerliche Zeit, voll von Überraschungen und Enttäuschungen, von Erfolgen und von tiefliegenden Schwierigkeiten, deren Diskussion uns bis an die Grundlagen aller physikalischen Erkenntnis geführt hat.

I. Die Erfolge der älteren Form der Quantentheorie. 1918—1923.

In den ersten Jahren der Epoche, die hier geschildert werden soll, waren die Physiker damit beschäftigt, das Neuland zu durchforschen und fruchtbar zu machen, das von BOHR durch Anwendung der Quantenhypothese auf das RUTHERFORD-BOHR'SCHE Atommodell entdeckt worden war; diese Tätigkeit mußte naturgemäß die Physiker auch an die Grenzen dieses Neulandes führen, an denen begriffliche Schwierigkeiten zunächst dem weiteren Vordringen Halt geboten. BOHR selbst hatte schon in seiner ersten Arbeit über das Wasserstoffatom diese Grenzen aufgezeigt.

Im Anfang der zu schildernden Epoche der Quantentheorie gelang es zunächst SOMMERFELD, seine Theorie der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums auch auf die Röntgenspektren anzuwenden und damit die Röntgenspektren auf ein einfaches theoretisches Schema zurückzuführen.

Zwar hat sich später, durch die Entdeckung des Elektronenspins, die physikalische Deutung der SOMMERFELD'SCHEN Formel etwas geändert, die Formel selbst ist ohne Änderung in die neuere Quantentheorie übergegangen. Gleichzeitig wurden auch in der Deutung der optischen Spektren wesentliche Fortschritte erzielt. SCHRÖDINGER führte die Idee der „*Tauchbahnen*“ zur Erklärung der charakteristischen Eigenschaften der Alkalispektren ein, SOMMERFELD erzielte durch Annahme einer „*inneren Quantenzahl*“ die formale Deutung der Triplet- und Dublettfeinstrukturen.

Der am meisten überzeugende Beweis für die Richtigkeit des von der Theorie eingeschlagenen Weges war jedoch die von BOHR entdeckte Deutung des periodischen Systems durch die Quantenhypothese. Es war charakteristisch für die BOHR'SCHEN Untersuchungen, daß BOHR die Begriffe der klassischen Mechanik nur qualitativ anwandte, nur soweit, wie ihre Anwendbarkeit in der Quantenphysik durch das Korrespondenzprinzip gerechtfertigt werden konnte. Eben diese Freiheit gegenüber den klassischen Begriffen — oder besser: gegenüber denjenigen Konsequenzen der klassischen Begriffe, die den Prinzipien der Quantentheorie widersprachen — ermöglichte eine qualitative Verbindung der chemischen und der spektralen Eigenschaften der Atome. Die Basis der Untersuchungen bildeten also stets die Grundpostulate der Quantentheorie, d. h. die der klassischen Physik fremden Züge des atomaren Geschehens. Freilich hatte die Quantentheorie vor dieser Zeit auch eine Reihe von Erfolgen in der quantitativen Erklärung der Spektre zu verzeichnen, und man mußte deshalb der klassischen Mechanik einen gewissen Anwendungsbereich zugestehen, wollte man diese Erfolge nicht aufgeben. So hatte man versucht, mit Hilfe des EHRENFEST'SCHEN Adiabatenatzes den Gültigkeitsbereich der klassischen Mechanik abzugrenzen. Man hoffte, daß eine auf die klassische Mechanik gegründete Berechnung die Energiewerte der stationären Zustände auch für kompliziertere Atome quantitativ richtig wiedergeben würde. Andererseits war man sich klar darüber, daß eben die Wechselwirkung der Elektronen im Atom eigentlich nicht den Bedingungen des EHRENFEST'SCHEN Adiabatenatzes entsprachen.

Die qualitativen Folgerungen des Korrespondenzprinzips blieben jedoch von diesem Dilemma unberührt. Die Analyse der Serienspektren auf Grund der BOHR'SCHEN Theorie machte schnelle Fortschritte. Eine besonders wichtige Rolle spielten damals die von PASCHEN und BACK aufs genaueste untersuchten Zeemaneffekte der komplizierteren Atome. Sie stellten nicht nur experimentell das wichtigste Hilfsmittel dar zur Einordnung zweifelhafter Linien, sie waren auch theoretisch wegen des offenbaren Widerspruches

sogar gegen die qualitativen Folgerungen des Korrespondenzprinzips von größtem Interesse. Die formale Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse gelang LANDÉ; die LANDÉschen Formeln erwiesen sich als außerordentlich fruchtbar für die Ordnung der verwickelten Spektre, obwohl ihre modellmäßige Deutung noch unbekannt war. Charakteristischerweise konnte man schon aus der mathematischen Gestalt der LANDÉschen Formeln erkennen, daß die klassische Mechanik, selbst auf Grund neuer Modellvorstellungen, niemals diese Formeln liefern würde. Dieser Umstand wies wieder die Theoretiker von der klassischen Mechanik weg in Richtung auf eine noch unbekanntere Quantenphysik, deren Konturen im Korrespondenzprinzip undeutlich zu erkennen waren. Eben im Hinblick auf diese noch unbekanntere Theorie waren alle rein formalen Zusammenhänge von großem Wert. Ein wichtiger Fortschritt wurde hier in Zusammenhang mit einer Untersuchung STONERS erzielt durch PAULI. PAULI schrieb zur Erklärung der anomalen Zeemaneffekte dem einzelnen Elektron formal vier Freiheitsgrade zu; diese Annahme gab hinsichtlich der Anzahl der Terme und der zugeordneten Quantenzahlen den richtigen Zusammenhang zwischen dem Spektrum eines Ions und dem des zugehörigen Atoms. Ferner konnte PAULI mit Hilfe der Hypothese, daß 2 Elektronen niemals im gleichen Quantenzustand vorkommen können (PAULIS Ausschließungsprinzip), das periodische System direkt durch sukzessive Bindung von Elektronen an einen geladenen Kern deduzieren. Obwohl die Bedeutung des 4. Elektronenfreiheitsgrades merkwürdigerweise auch damals noch nicht erkannt wurde, führte die PAULISCHE Systematik in kurzer Zeit durch die Arbeiten von RUSSEL und SAUNDERS, GOUDSMIT, HUND und die Untersuchungen der SOMMERFELDSchen Schule zu einer vollständigen theoretischen Ordnung der komplizierten Spektren.

Inzwischen war aber auch der mathematische Apparat zur Behandlung der Mehrkörperprobleme der Atomphysik weiter ausgebildet worden. Die theoretischen Physiker studierten aus CHARLIERS und POINCARÉs Werken die Methoden der Himmelsmechanik und fanden dort eben die mathematischen Hilfsmittel vor, die für die Atomphysik angemessen schienen. Allerdings legten die mathematischen Schwierigkeiten der klassischen Mehrkörperprobleme (mangelnde Konvergenz der Reihen der Störungstheorie!) wieder den Verdacht nahe, daß der wirklichen Quantenphysik ein einfacheres mathematisches Schema zugrunde liegen müsse. Dieses Problem wurde entschieden mit der Durchrechnung des Heliumatommodells nach der klassischen Mechanik. Die Anwendung von Quantenbedingungen auf das klassische Modell ergab *nicht* die richtigen Energiewerte. Damit war erwiesen, daß zum mindesten die formalen Methoden der Quantentheorie einer grundlegenden Revision bedurften und daß den klassischen Begriffen in der

späteren Theorie nur ein Recht als qualitativen Analogien zukommen würde.

II. Die Krisis der Quantentheorie. 1923—1927.

Mit diesem definitiven Beweis des Versagens klassischer Methoden zur Berechnung der stationären Zustände beginnt das eigentlich interessanteste Stadium der Quantentheorie. Nach den außerordentlichen Erfolgen der BOHRschen Theorie in der qualitativen Deutung der Atomeigenschaften konnte kaum ein Zweifel daran aufkommen, daß der eingeschlagene Weg im großen und ganzen richtig war. Und doch konnten als gesicherte Grundpfeiler der Theorie nur die Postulate der Quantentheorie und das Korrespondenzprinzip angesehen werden. Die quantitative Deutung des Wasserstoffspektrums erschien mehr als ein zufälliger und unverständlicher Erfolg der Theorie. Man erinnerte sich auch wieder daran, daß eine quantitative Berechnung der Intensitäten der Spektrallinien auf Grund der damaligen Methoden nicht möglich war. Offenbar war die Lösung dieses Problems eng verknüpft mit der korrekten Behandlung der Wechselwirkung der Elektronen im Atom. Denn die periodisch veränderlichen Kräfte, die die Elektronen aufeinander ausübten, waren offenbar in Frequenz und Amplitude eng verknüpft mit der von den Elektronen ausgesandten Strahlung. Die Idee einer von der Strahlung verschiedenen Umlauffrequenz des Elektrons wurde schon damals wegen des Versagens der klassischen Mechanik aufgegeben.

Zu dieser Zeit kam das Experiment der Theorie zu Hilfe mit einer Entdeckung, die später von großer Bedeutung für die Entwicklung der Theorie werden sollte. COMPTON fand, daß bei der Streuung von Röntgenlicht an freien Elektronen das Streulicht um einen meßbaren Betrag langwelliger war als das einfallende Licht. Dieser Effekt konnte nach COMPTON und DEBYE auf Grund der EINSTEINschen Lichtquantenhypothese zwanglos gedeutet werden; die Wellentheorie des Lichtes versagte diesem Experiment gegenüber. Damit wurden die Probleme der Strahlungstheorie aufgerollt, die seit den EINSTEINschen Arbeiten aus den Jahren 1906, 1909 und 1917 kaum gefördert worden waren. Da die Physik inzwischen auch in der Atomtheorie auf grundsätzliche Schwierigkeiten gestoßen war, wandte man sich mit erneutem Interesse den ungelösten Fragen der Strahlungstheorie zu, um vielleicht durch den Vergleich der Schwierigkeiten in den verschiedenen Gebieten etwas zu lernen.

In der Theorie der Strahlung fand man einen merkwürdigen Dualismus vor zwischen zwei anschaulichen Bildern, dem Wellenbild und dem Corpuscularbild. Die Beugungs- und Interferenzversuche ließen keinen Zweifel an der weitgehenden Anwendbarkeit der klassischen Lichttheorie aufkommen. Trotzdem zeigte der photoelektrische Effekt ein vollkommenes Versagen dieser Theorie. Wollte man nicht den Energiesatz aufgeben, so folgte aus

dem Photoeffekt mit Notwendigkeit die EINSTEINSche Corpusculartheorie des Lichtes. Die beiden Bilder waren zweifellos unvereinbar, wenn man sie kritiklos hinnahm. Die Physiker wurden also durch die ganz augenscheinlichen Schwierigkeiten in der anschaulichen Deutung der Experimente zu einer Revision ihrer klassischen Begriffswelt gezwungen. Verfolgt man die theoretisch-physikalische Literatur der damaligen Zeit, so erkennt man deutlich eine allmähliche Auflockerung der klassischen Begriffe, ein zunehmendes Sich-freimachen von denjenigen Vorurteilen aus der früheren Physik, die offenbar die Schuld an den Widersprüchen trugen. Hand in Hand mit dieser Auflockerung überkommener Begriffe geht ein mehr gefühlsmäßiges Eindringen in die Begriffswelt der Quantenphysik. Trotz ganz offener innerer Widersprüche erwarben die Physiker ein physikalisches Taktgefühl, das ihnen ermöglichte, die Quantentheorie stets in korrekter, wenn auch qualitativer Weise auf die Atomphysik anzuwenden. Insbesondere hat BOHR als Führer des Kopenhagener Kreises damals eine „Atmosphäre der Quantentheorie“ geschaffen, die geradezu die Vorbedingung für alle folgende Entwicklung der Quantenphysik war. Den prägnantesten Ausdruck fanden die außerordentlichen begrifflichen Schwierigkeiten, mit denen die Theorie in der damaligen Zeit zu kämpfen hatte, in der bekannten Arbeit von BOHR, KRAMERS und SLATER über die Strahlungstheorie. Diese Untersuchung stellt den eigentlichen Höhepunkt in der Krisis der Quantentheorie dar und hat, obwohl sie nicht den richtigen Ausweg aus den Schwierigkeiten geben konnte, mehr als irgendeine andere Arbeit jener Zeit zur Klärung der Situation in der Quantentheorie beigetragen. Zunächst betonten BOHR, KRAMERS und SLATER in aller Schärfe die Unmöglichkeit, von den Resultaten der klassischen Theorie in Interferenz- und Beugungserscheinungen abzuweichen. Zur Erklärung des photoelektrischen Effektes mußten sie also den Energiesatz aufgeben; die Wellen wurden als Wahrscheinlichkeitswellen für die Absorption und Emission von Energiebeträgen angesehen. Es hat äußerlich den Anschein, als ob man den Energiesatz und die Interferenzerscheinungen vereinigen könnte, indem man einfach fordert: „daß die Wellenfelder die Wahrscheinlichkeit für die Bahnen der Lichtquanten angeben.“ Diese Auffassung ist aber oberflächlich und kann leicht ad absurdum geführt werden, wenn man nicht vorher eine eingehende erkenntnistheoretische Kritik der im eben ausgesprochenen Satze verwendeten Begriffe treibt. Trotzdem war die BOHR-KRAMERS-SLATERSche Theorie nur der eine von zwei offenbar gleichberechtigten Auswegen aus den Schwierigkeiten der Strahlungstheorie. Man konnte den Energiesatz beibehalten und dafür die klassische Theorie der Interferenzerscheinungen an gewissen Punkten aufgeben. Diese Möglichkeit wurde von EINSTEIN eine Zeitlang vertreten und später abgelehnt. In der Tat waren beide hier

diskutierten Auswege nicht mit der Erfahrung vereinbar. Den eigentlichen Schlüssel zur Lösung dieser Schwierigkeiten bildete vielmehr später der Umstand, daß genau die gleichen Paradoxien auch in der Theorie der Materie auftraten. Bevor wir jedoch zu dieser Weiterentwicklung der Theorie übergehen, sollen die Fortschritte geschildert werden, die inzwischen in der Atomtheorie gemacht worden waren.

Die Grundlagen der Quantentheorie, die Existenz diskreter stationärer Zustände und die Frequenzbedingung, wurden um diese Zeit durch wichtige Experimente aufs neue bestätigt. STERN und GERLACH konnten einen Silberatomstrahl in einem inhomogenen Magnetfeld aufspalten in zwei getrennte Strahlen, die den beiden möglichen Richtungen des magnetischen Moments des Silberatoms relativ zum äußeren Felde entsprachen. Aus Experimenten der FRANCKschen Schule sowie aus Versuchen WOODS ging eindeutig hervor, daß die Intensität von Spektrallinien, die mit einem Übergang von einem stationären Zustand zu einem anderen verknüpft wird, nur von der Anzahl der Atome im energiereicheren Zustand abhängt, nicht von der Anzahl im energieärmeren Zustand. Beide Experimente waren in bester Übereinstimmung mit den Postulaten der Quantentheorie und standen in Widerspruch zur klassischen Theorie. Auch die Theoretiker verzichteten um diese Zeit bereits auf jeden quantitativen Gebrauch der klassischen Theorie. Vielmehr ging die allgemeine Tendenz theoretischer Untersuchungen jetzt dahin, auf Grund der Quantenpostulate das BOHRsche Korrespondenzprinzip soweit zu „verschärfen“, daß es quantitative Resultate lieferte. In Weiterführung der Arbeiten LADENBURGS über die Dispersionskurven der Atome gelang KRAMERS die Aufstellung einer Dispersionsformel, die nur die EINSTEINSchen Koeffizienten der Übergangswahrscheinlichkeit als Konstanten enthielt und die doch im Grenzfall hoher Quantenzahlen in die klassische Formel überging. Ferner wurde auf Grund der quantitativen Intensitätsmessungen ORNSTEINS und seiner Mitarbeiter eine weitgehende Verschärfung des Korrespondenzprinzips für das Intensitätsproblem möglich. Es gelang auf diese Weise BURGER und DORGELO, KRÖNIG, SOMMERFELD, HÖNL und RUSSEL eine formelmäßige Darstellung der Multiplettintensitäten. Damit war ein wichtiger Schritt in Richtung auf den eigentlich der Quantentheorie angemessenen Formalismus getan. Inzwischen waren auch die physikalischen Grundlagen klarer geworden. Insbesondere zeigten die Versuche von GEIGER und BOTHE, sowie die von COMPTON und SIMON, daß der Dualismus von Wellenbild und Corpuscularbild in der Strahlung nicht ohne weitgehenden Verzicht auf die Begriffe unserer Raum-Zeitwelt des täglichen Lebens würden verstanden werden können. — Wie weit übrigens das „gefühlsmäßige Verständnis“ der Quantentheorie damals schon fortgeschritten war,

geht am deutlichsten aus dem PAULISCHEN Buch über Quantentheorie hervor, an dessen physikalischen Inhalt auch heute kaum ein Wort zu ändern ist. Trotzdem konnte natürlich die vollständige physikalische Klarheit erst nach Vollendung des mathematischen Formalismus gewonnen werden.

III. Klärung der formalen Zusammenhänge 1925—1927.

Die eigentlichen formalen Zusammenhänge der Quantentheorie sind auf zwei ganz unabhängigen Wegen ungefähr gleichzeitig gefunden worden. In konsequenter Weiterentwicklung der oben erwähnten Ansätze zur „Verschärfung“ des Korrespondenzprinzips gelang es dem Göttinger Kreis und DIRAC, ein in sich konsequentes mathematisches Schema aufzufinden, das als die quantitative Formulierung des Korrespondenzprinzips aufgefaßt werden kann. Der Grundgedanke dieser Theorie war, daß zwischen den wirklich beobachtbaren Amplituden und Frequenzen der Atome ein ähnlicher Zusammenhang bestehen müsse, wie zwischen den korrespondierenden Größen der klassischen Modelle. Die mathematischen Hilfsmittel der Theorie waren die elementare nicht-kommutative Algebra und ihre Darstellungen durch Matrizen. — Gleichzeitig mit den Arbeiten des Göttinger Kreises hatte DE BROGLIE mit dem größten Erfolg versucht, den Dualismus Welle-Corpuskel von der Strahlung auch auf die Materie zu übertragen. Er ordnete, wie in der Lichtquantentheorie, den Begriffen „Energie und Impuls“ im Partikelbild die Begriffe „Frequenz und Wellenlänge“ im Wellenbild zu. Nach der Theorie DE BROGLIES sollten Elektronenstrahlen homogener Geschwindigkeit von einem Beugungsgitter reflektiert werden, wie einfarbige Lichtbündel — was in gewisser Weise übrigens schon vorher aus den Untersuchungen DUANES hervorging. Eine vorläufige experimentelle Bestätigung der DE BROGLIESCHEN Hypothesen ließ sich aus den früheren Experimenten von DAVISSON und KUNSMAN einerseits, aus dem gleichfalls wesentlich früher entdeckten RAMSAUER-Effekt andererseits herleiten. Der Durchbruch zum vollständigen mathematischen System der Quantentheorie gelang wenige Monate später SCHRÖDINGER, indem er die Differentialgleichung der DE BROGLIESCHEN Wellen aufstellte. SCHRÖDINGER zeigte, daß die Bestimmung der stationären Zustände eines Atoms gleichbedeutend war mit der Lösung eines durch eine Differentialgleichung charakterisierten Eigenwertproblems. Allerdings war die SCHRÖDINGERSCHE Theorie in einem wichtigen Punkte keine konsequente Weiterbildung der DE BROGLIESCHEN Theorie. Während DE BROGLIE offenbar eine Wellentheorie der Materie anstrebte von ähnlicher Einfachheit und Anschaulichkeit, wie die MAXWELLSCHE Theorie der Strahlung, stellte die SCHRÖDINGERSCHE Theorie eine Wellentheorie im vieldimensionalen Konfigurationsraum des Partikelbildes dar; die Differentialgleichung selbst

konnte nur mit Hilfe der HAMILTONSCHEN Funktion des Partikelbildes gewonnen werden. Aus diesem Grunde kann die SCHRÖDINGERSCHE Theorie — im Gegensatz zu DE BROGLIES ANSÄTZEN und zu später zu diskutierenden Weiterbildungen der Theorie — nicht mit einer klassischen raumzeitlichen Wellentheorie verglichen werden. Eine solche raumzeitliche Theorie könnte ja auch nie den Postulaten der PLANCKSCHEN Quantentheorie gerecht werden. Die SCHRÖDINGERSCHE Theorie dagegen gab mit einem Schlage die Möglichkeit, die Linienspektren der Atome auszurechnen und sie stellt heute noch das wirksamste mathematische Instrument für alle Anwendungen der Quantentheorie dar. SCHRÖDINGER und ECKART bewiesen kurze Zeit nach Entdeckung der „Wellenmechanik“ deren mathematische Äquivalenz mit der aus dem Korrespondenzprinzip entstandenen „Quantenmechanik“. Damit konnten auch nach der Methode der Eigenschwingungen die Resultate des Korrespondenzprinzips für die physikalische Interpretation des mathematischen Schemas ausgenützt werden; z. B. zur Berechnung der Linienintensitäten. Andererseits fanden die vorher scheinbar unüberwindlichen mathematischen Schwierigkeiten der Matrizen Theorie ihre überraschend einfache Lösung. Die Wellenmechanik und die Quantenmechanik wurden, sozusagen in einer höheren Einheit, zusammengefaßt in der Transformationstheorie von DIRAC, JORDAN und LONDON. In dieser Theorie konnten insbesondere die verschiedenen aus dem Korrespondenzprinzip folgenden physikalischen Interpretationen des Formalismus auf eine einzige Annahme zurückgeführt werden. Diese Annahme ist statistischer Art, enthält also Aussagen über die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmter Vorgang eintritt oder nicht eintritt. In einem Spezialfall war diese Annahme schon vorher von BORN in seiner Theorie der Stoßvorgänge angewandt worden. Trotz dieser schnellen Fortschritte der Quantentheorie war aber doch der Gedanke an eine raumzeitliche Kontinuumstheorie der Materie nicht aufgegeben worden. Es zeigte sich vielmehr, daß diese Kontinuums-*theorie formal* erheblich weiter ausgebaut werden konnte. So ließen sich gewisse einfache quadratische Ausdrücke der Wellenamplituden als Strom- und Ladungsdichte der Materie interpretieren; in der relativistisch invarianten Formulierung von SCHRÖDINGER, GORDON, KLEIN, FOCK, KUDAR konnte auch ein Energie-Impulstensor der Materiewellen aufgestellt werden, der zusammen mit dem MAXWELLSCHEN Energie- und Impulstensor der Strahlung die Erhaltungssätze erfüllte. Trotz der formalen Schönheit dieser Theorie war es aber klar, daß sie nicht mit der Erfahrung in Einklang sein konnte, denn sie enthielt ja überhaupt noch kein quantentheoretisches Element. Die Existenz der Elektronen war in dieser Theorie ebenso unverständlich, wie die Existenz der Lichtquanten in der MAXWELLSCHEN Theorie. Man kann also nicht genug den Unterschied be-

tonen zwischen dieser konsequenten Feldtheorie und der vorher geschilderten SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik, in der die Existenz der Elektronen geradezu der notwendige Ausgangspunkt der Betrachtungen ist. Wenn aber, wie dies aus physikalischen Gründen äußerst wahrscheinlich war, volle Symmetrie zwischen Wellen- und Partikelbild bestand, so mußte man die konsequente Feldtheorie genau so fruchtbar verwenden können wie früher die klassische Mechanik. Man fügte also zu den Feldgleichungen noch Quantenbedingungen (die Gesamtladung wurde als ganzzahliges Vielfaches der Elektronenladung angesetzt) und erhielt dann durch Anwendung des Korrespondenzprinzips (KLEIN) befriedigende qualitative Resultate (siehe z. B. die Untersuchungen HARTREES).

Der entscheidende Schritt von der klassischen zur Quantentheorie der Wellenfelder geschah in den Arbeiten von DIRAC, PAULI, JORDAN, KLEIN und WIGNER. Genau analog zur Quantentheorie des Partikelbildes treten in dieser Quantendynamik der Wellenfelder an Stelle der Wellenamplituden nichtkommutative Größen, die durch Matrizen oder Operatoren dargestellt werden; damit geht naturgemäß wieder die raumzeitliche Anschaulichkeit der Theorie verloren; die Lösung des entstehenden mathematischen Problems geschieht wieder nach Methoden, die denen der SCHRÖDINGERSchen Wellenmechanik analog sind. Nach diesen Untersuchungen steht also die Quantentheorie des Wellenbildes der Quantentheorie des Partikelbildes *völlig gleichberechtigt* gegenüber. Es ist nun für die Widerspruchsfreiheit der Quantentheorie im ganzen von grundlegender Bedeutung, daß nach JORDAN, KLEIN und WIGNER die beiden genannten Theorien (unter gewissen, später zu erwähnenden Einschränkungen) mathematisch äquivalent, d. h. ineinander überführbar sind. Damit ist gezeigt, daß im Formalismus der Quantentheorie Partikel- und Wellenbild nur als zwei verschiedene Erscheinungsformen ein und derselben physikalischen Realität auftreten.

Gleichzeitig mit dieser Entwicklung des mathematischen Schemas der Quantentheorie, aber zunächst unabhängig davon, wurde auch das Problem der anomalen Zeemaneffekte endlich gelöst, deren physikalische Bedeutung trotz der formalen Ordnung der Serien- und Multiplettspektren bis dahin noch unverstanden war. UHLENBECK und GOUDSMIT erklärten durch die Hypothese, daß das Elektron ein magnetisches Moment der Größe $\frac{e h}{2 m c 2 \pi}$ und ein Drehmoment der Größe $\frac{1}{2} \frac{h}{2 \pi}$ besitzt, qualitativ alle Einzelheiten der Theorie der Multipletts. Übrigens war die Hypothese des Elektronenspins, allerdings ohne Verbindung mit der Theorie der Spektren, schon früher von COMPTON und anderen Forschern diskutiert worden. Die Behandlung des UHLENBECK-GOUDSMITSchen Modells nach der Quantenmechanik

gab auch quantitativ die richtigen Resultate. Eine schöne experimentelle Bestätigung fand die ganze Theorie der Spektren um diese Zeit in den Messungen von MILLIKAN und BOWEN über die Ultraviolettpektren hochionisierter Atome.

IV. Klärung der physikalischen Grundlagen 1927.

Trotz der geschilderten außerordentlichen Fortschritte auf dem Gebiete der quantentheoretischen Mathematik war man bis zum Ende des Jahres 1926 kaum über die intuitiv richtige Anwendung des Formalismus hinausgekommen. Über die physikalischen Grundlagen herrschte noch keine Klarheit. Obwohl der Formalismus der Quantentheorie keine raumzeitliche kausale Verknüpfung von physikalischen Phänomenen zuläßt, sich vielmehr in hochdimensionalen mathematischen Räumen abspielt, verwandte man zur Beschreibung der Fakta kritiklos die aus unserer anschaulichen Raum-Zeitwelt übernommenen Begriffe und verwickelte sich dabei naturgemäß in Widersprüche. Andererseits schien es hoffnungslos, die Konstruktion einer Sprache, d. h. einer Begriffswelt zu versuchen, die diesen geschilderten mathematischen Zusammenhängen adäquat wäre; denn unser ganzes Denken ist untrennbar mit der anschaulichen Raum-Zeitvorstellung verknüpft; wir beschreiben das Ergebnis unserer Experimente stets in Worten, die dieser anschaulichen Raum-Zeitwelt entlehnt sind. Die einzig mögliche Lösung dieser Schwierigkeiten bestand also darin, zwar die bisherigen anschaulichen Begriffe beizubehalten, aber ihren Anwendbarkeitsbereich, soweit es notwendig war, einzuschränken. Dieses Programm wurde durchgeführt in den Arbeiten des Kopenhagener Kreises. Grundlage der Untersuchungen waren wieder die ausführlichen Diskussionen über die fundamentalen Begriffe der Quantentheorie, die BOHR im Anschluß an die Arbeiten über die Strahlungstheorie durchgeführt hatte. Es stellte sich heraus, daß die Begriffe der Partikeltheorie durch die sog. „Unbestimmtheitsrelationen“ in ihrer Anwendbarkeit beschränkt werden müssen. Die Unbestimmtheitsrelationen sind der physikalische Ausdruck für die ursprüngliche PLANCKsche Einteilung des Phasenraumes in Zellen der Größe h . Diese Relationen genügten aber noch nicht zu einer Durchführung des genannten Programms. Vielmehr zeigte BOHR, daß eben die *gleichzeitige* Benützung des Partikelbildes und des Wellenbildes (unter Wellenbild ist in diesem Satz die anschauliche raum-zeitliche Wellenvorstellung von MAXWELL und DE BROGLIE gemeint, nicht die Phasenraumtheorie) notwendig und hinreichend ist, um in allen Fällen die Grenzen abzustecken, bis zu denen die klassischen Begriffe anwendbar sind. Aus dieser Symmetrie zwischen Wellenbild und Corpuscularbild folgt übrigens, daß auch für das Wellenbild Unbestimmtheitsrelationen existieren, die mathematisch aus den Vertauschungsrelationen der Wellenamplituden hergeleitet werden können. Es handelte sich aber nicht nur darum,

die klassischen Begriffe einzuschränken, sondern es war insbesondere die Aufgabe, zu zeigen, daß mit Hilfe der so präzisierten Begriffe eine widerspruchsfreie physikalische Interpretation des quantentheoretischen Formalismus möglich war. Dieser Beweis wurde von BOHR in allen Einzelheiten erbracht. Der wichtigste Unterschied der Quantentheorie von den klassischen Theorien besteht darin, daß bei der Beobachtung irgendeiner physikalischen Größe die Störung wesentlich in Betracht gezogen werden muß, die das zur Beobachtung ausgeführte Experiment am zu messenden System hervorruft. Eine Beobachtung verändert im allgemeinen das physikalische Verhalten des Systems. Die vorher scheinbar unlösbaren Paradoxien der Quantentheorie beruhten alle darauf, daß man diese mit jeder Beobachtung notwendig verbundene Störung vernachlässigt hatte; die Paradoxien fanden also nach BOHR eine einfache Erklärung durch sorgfältige Diskussion der Wechselwirkung zwischen den Meßapparaten und dem zu messenden System. Eine weitere bedeutungsvolle Konsequenz der Quantentheorie war die Unmöglichkeit, das Kausalgesetz so präzise zu formulieren, wie dies in der klassischen Theorie üblich war. Vielmehr erwiesen sich die physikalischen Zusammenhänge der Quantentheorie als wesentlich statistischer Art.

Das physikalische Verständnis der Quantentheorie war also, ähnlich wie das der Relativitätstheorie, nur möglich auf Grund einer Revision und einer Erweiterung der klassischen Begriffswelt, d. h. auf Grund einer sorgfältigen erkenntnistheoretischen Untersuchung der in die Theorie einzuführenden Begriffe. Wegen dieser notwendigen Erweiterung der klassischen Begriffswelt bedurfte es einer Reihe von Diskussionen, um über die physikalische Deutung der Quantentheorie völlige Klarheit zu erlangen. Wenn man über die Entwicklung der Quantentheorie erzählt, darf man insbesondere nicht die Diskussionen des von LORENTZ geleiteten SOLVAY-Kongresses in Brüssel 1927 vergessen. Dieser Kongreß hat durch die Möglichkeit der Aussprache der Vertreter verschiedener Forschungsrichtungen außerordentlich zur Klärung der physikalischen Grundlagen der Quantentheorie beigetragen; er bildet gewissermaßen äußerlich den Abschluß der Quantentheorie, die nunmehr als in sich geschlossene Theorie auf alle Probleme der Atomphysik ohne Bedenken angewendet werden kann und die eine Basis für weitere Untersuchungen bildet.

V. Anwendungen und experimentelle Bestätigungen. 1926—1928.

Über die Anwendungen der Theorie soll hier im folgenden nur ein ganz summarischer Überblick gegeben werden; das Gebiet der Anwendungen ist schon zu umfangreich geworden; außerdem wird es zum Teil in anderen Artikeln in diesem Heft beschrieben.

Auch für die neue Form der Quantentheorie

waren die Atomspektren der erste Prüfstein. Der erste Erfolg war die Ableitung der KRAMERSSchen Dispersionsformel und der Multiplettintensitäten. PAULI, DIRAC und SCHRÖDINGER gaben dann die Theorie des Wasserstoffspektrums nach dem neuen Formalismus. Insbesondere erwies sich die SCHRÖDINGERSche Wellenmechanik in der folgenden Zeit als das für alle Anwendungen zweckmäßigste und erfolgreichste mathematische Schema. Die Intensitäten des Wasserstoffspektrums (mit oder ohne äußeres elektrisches Feld) wurden von SCHRÖDINGER berechnet.

Für das Mehrkörperproblem gab die neuere Form der Quantentheorie ein in der klassischen Theorie nicht enthaltenes, qualitativ neues Phänomen. Dieses sog. Resonanz- oder Austauschphänomen beruht auf der Gleichheit der Elektronen und besteht darin, daß — wenn man überhaupt den Gebrauch des Partikelbildes so weit treiben will — die Elektronen im Atom periodisch die Plätze wechseln. Dieser Austausch hat dann weiter zur Folge, daß das ganze Eigenwertspektrum des Atoms eingeteilt werden kann in nicht-kombinierende Termsysteme. Zu jedem Termsystem gehören SCHRÖDINGERSche Eigenfunktionen einer bestimmten Symmetrieklasse. Die Auswahl desjenigen Termsystems, das (bei Einbeziehung des Elektronenspins) zu SCHRÖDINGERSchen Eigenfunktionen gehört, die in den Elektronenkoordinaten symmetrisch sind, entspricht der BOSE-EINSTEINischen Statistik der Elektronen, die Auswahl der antisymmetrischen Eigenfunktionen entspricht dem PAULISchen Ausschließungsprinzip. (FERMI-DIRAC-Statistik.) Die BOSE-EINSTEINische Statistik war zunächst von BOSE für die Lichtquanten postuliert worden, um das PLANCKsche Strahlungsgesetz zu erhalten, EINSTEIN hat sie dann in Zusammenhang mit DE BROGLIES Wellen auf die Materie übertragen. Das PAULISche Ausschließungsprinzip wurde von FERMI und DIRAC auf die Statistik des idealen Gases angewandt. Geht man vom Partikelbild zum Wellenbild über, so entsprechen den beiden Möglichkeiten der Statistik nach JORDAN, KLEIN und WIGNER zwei verschiedene Möglichkeiten der Vertauschungsrelationen der Wellenamplituden. Das Resonanzphänomen wurde zunächst für die angeregten Zustände des Heliumatoms quantitativ durchgerechnet. KELLNER behandelte später den Normalzustand desselben Atoms. Der weitere Ausbau der Theorie des Austausches geschah unter Anwendung gruppentheoretischer Hilfsmittel durch WIGNER, NEUMANN, HUND, LONDON, HEITLER und WEYL. Insbesondere wendeten HUND, LONDON und HEITLER die Ergebnisse der neueren Quantentheorie auf die Chemie mit großem Erfolg an.

Von den SCHRÖDINGERSchen Methoden ausgehend gab BORN eine Theorie der Stöße von Elektronen auf Atome und gab damit ein Verfahren, die FRANCK-HERTZschen Experimente quantitativ zu behandeln. SOMMERFELD, ECKART,

HOUSTON, FOWLER und NORDHEIM übertrugen die Ergebnisse der Quantentheorie auf die Elektronentheorie der Metalle. Der *Ferromagnetismus* wurde auf das diskutierte Austauschphänomen zurückgeführt. Es ist unmöglich, im Rahmen dieses Artikels auf die vielen Erfolge der Quantentheorie im einzelnen einzugehen.

Die Grundlagen der Quantentheorie wurden um diese Zeit noch einmal durch wichtige Experimente bestätigt. DAVISSON und GERMER wiesen die Beugung von Elektronenstrahlen an Krystallgittern nach, THOMSON gab das Analogon der DEBYE-SCHERRER-Methode für Elektronenstrahlen, RUPP erhielt Beugung am geritzten Gitter, KIKUCHI schließlich zeigte durch Variation der Schichtdicken der durchstrahlten Materie alle Übergänge von der Beugung am Flächengitter bis zur LAUE-Aufnahme. Auch die Entdeckung des RAMAN-Effektes entsprach den Voraussagen der Quantentheorie (SMEKAL) und bestätigte insbesondere auch wesentliche Züge in der physikalischen Interpretation des Formalismus.

Im ganzen gewährt also die Quantentheorie den Eindruck einer in sich abgeschlossenen, konsequenten Theorie; trotzdem gibt es — natürlicherweise — Gebiete der Atomphysik, in denen die Quantentheorie noch nicht ausreicht zum Verständnis der physikalischen Zusammenhänge. Es ist bisher nicht möglich gewesen, den Forderungen der Relativitätstheorie und denen der Quantentheorie gleichzeitig in befriedigender Weise Rechnung zu tragen. Wesentliche Fortschritte in dieser Richtung sind von DIRAC in seiner Theorie des Dreielektrons erzielt worden. Aber es bleiben noch ungelöste Schwierigkeiten übrig. Vielleicht hängen die Probleme der Kernstruktur unmittel-

bar mit diesen Schwierigkeiten zusammen. Jedenfalls kann man schließen, daß für eine Theorie der Kernstruktur die strenge relativistische Behandlung der Elektronen eine notwendige Bedingung ist. Ein wichtiger Erfolg der Quantentheorie im Gebiet der Radioaktivität ist zwar durch die GAMOW-CONDON-GURNEYSche Theorie des GEIGER-NUTALLschen Gesetzes erzielt worden; aber dieser Erfolg war nur möglich, weil in die genannte Theorie nur ganz allgemeine Annahmen über den Aufbau der Kerne eingehen.

An das Gebiet der durch PLANCKS berühmte Konstante h charakterisierten Quantentheorie grenzen also andere noch unerforschte Gebiete der Atomphysik, in denen neben dem PLANCKSchen h andere grundlegende Konstanten (Elektronenladung e , Elektronenmasse m , Lichtgeschwindigkeit c , Protonenmasse M) eine entscheidende Rolle spielen werden. Die Physiker werden also auch in den nächsten Jahrzehnten noch nicht gezwungen sein, sich auf die Nutzbarmachung schon durchforschten Gebietes zu beschränken. Vielmehr werden sie auch in Zukunft auf Abenteuer in unbekanntem Neuland ausgehen können, wie in den ersten dreißig Jahren der PLANCKSchen Theorie.

Literatur: Eine auch nur annähernd vollständige Literaturangabe wäre im Rahmen dieses Artikels unmöglich, da sie mehrere Seiten füllen würde. Ich verweise daher auf A. SOMMERFELDS Buch über Atombau und Spektrallinien, insbesondere auch „Wellenmechanischer Ergänzungsband“ (VIEWEG), ferner M. BORN, Atommechanik (Springer 1926), F. HUND, Linienspektren und periodisches System der Elemente (Springer 1927), W. PAULI, Quantentheorie (Geiger-Scheelsches Handbuch der Physik 23, Springer). In diesen Werken findet man wohl alle wichtigen Arbeiten zitiert.

Die Bedeutung der Planckschen Quantentheorie für die Experimentalphysik.

Von G. HERTZ, Berlin.

Das Verfahren der statistischen Behandlung physikalischer Vorgänge besteht darin, daß man von den als bekannt vorausgesetzten Gesetzen der Einzelvorgänge ausgehend die Gesetzmäßigkeiten für solche Vorgänge ableitet, die sich durch das regellose Zusammenwirken einer sehr großen Zahl von Einzelvorgängen ergeben. Durch Vergleich der so gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit den Ergebnissen des Experiments ist es dann möglich, wieder rückwärts auf die für die Einzelvorgänge geltenden Gesetze zu schließen. Auf diese Weise gelingt es, in diesen Gesetzen noch vorhandene Unbestimmtheiten zu beseitigen, etwa durch zahlenmäßige Festlegung bisher unbestimmter Konstanten, und zu entscheiden, ob an der Form der Gesetze selbst noch Änderungen anzubringen sind. Die auf solche Weise gewonnenen Erkenntnisse haben aber nicht nur für diejenigen Erscheinungen Bedeutung, aus welchen sie abgeleitet worden sind, sondern für die Gesamtheit aller Vorgänge, bei denen der betreffende Einzelvorgang eine Rolle spielt, und als gesichert können sie erst angesehen

werden, wenn sie für alle diese Vorgänge zu Folgerungen führen, die mit den experimentellen Befunden im Einklange sind. So sind z. B. bei den Gasen die Diffusion, die innere Reibung und die Wärmeleitung alle durch denselben Einzelvorgang bestimmt, nämlich den Zusammenstoß zwischen Molekülen. Folgerungen, welche aus Beobachtungen an einer dieser Erscheinungen mit Bezug auf die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte gezogen werden, können nur richtig sein, wenn sich die durch sie ermöglichten Voraussagen bezüglich der beiden anderen als experimentell richtig erweisen.

Je tiefgreifender eine auf solche Weise gewonnene neue Erkenntnis ist, um so größer ist der Kreis der Erscheinungen, für welche sie von Bedeutung ist. Als PLANCK auf Grund der statistischen Behandlung des Problems der Wärmestrahlung zu der Überzeugung kam, daß für die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomen die Gesetze der klassischen Physik nicht gültig sein könnten, und seine Quantenhypothese aufstellte, hatte er eine Erkenntnis gewonnen, die

für alle atomaren Vorgänge von grundlegender Bedeutung war. Da aber sämtliche physikalischen Erscheinungen letzten Grundes auf atomare Vorgänge zurückzuführen sind, so gibt es kaum ein Gebiet der Physik, welches nicht durch die PLANCKSche Quantentheorie entscheidend beeinflusst worden ist. So erklärt sich der beispiellose Anstoß, den nicht nur die theoretische sondern gerade auch die experimentelle Physik durch den PLANCKSchen Gedanken erhalten hat.

Es ist natürlich unmöglich, in einem kurzen Artikel eine auch nur annähernd vollständige Übersicht über die verschiedenen Einzelgebiete zu geben, auf denen der experimentellen Forschung durch die PLANCKSche Quantentheorie neue Wege gewiesen worden sind. Wir lassen daher zunächst die gesamte Wärmelehre beiseite und fassen in erster Linie solche Erscheinungen ins Auge, bei denen der quantenhafte Einzelvorgang unmittelbar der Beobachtung zugänglich ist. Auch auf das große Gebiet der Serienspektren soll hier nicht eingegangen werden, auf welchem bekanntlich durch die auf die PLANCKSche Quantenhypothese aufgebaute BOHRsche Theorie ein außerordentlich umfangreiches experimentelles Material gedeutet und dem Experiment eine Fülle von neuen Aufgaben gestellt worden ist. Als einen besonders einfachen Fall, bei welchem die PLANCKSche Quantenhypothese in ihrer ursprünglichen Form ohne irgendwelche weiteren Annahmen über den Bau der Atome zur Erklärung ausreicht, betrachten wir zunächst den lichtelektrischen Effekt. Er besteht bekanntlich darin, daß beim Auftreffen von Licht auf eine Metalloberfläche aus dieser Elektronen ausgelöst werden. Das Experiment hatte ergeben, daß diese Wirkung für ein bestimmtes Metall nur durch Licht hervorgebracht wird, dessen Wellenlänge kleiner ist als eine bestimmte von Metall zu Metall verschiedene charakteristische Grenzwellenlänge, und daß die Geschwindigkeiten, mit denen die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen das Metall verlassen, von der Intensität des Lichtes völlig unabhängig nur durch seine Wellenlänge bestimmt sind, derart, daß die Geschwindigkeit mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. EINSTEIN hat gezeigt, daß dieses vom Standpunkte der klassischen Physik aus völlig unverständliche Verhalten genau das ist, was nach der PLANCKSchen Quantentheorie zu erwarten ist. Wird nämlich die Energie der Strahlung an die Elektronen im Metall nur in Quanten von der Größe $h\nu$ übertragen, so kann unter dem Einfluß des Lichtes nur dann ein Elektron das Metall verlassen, wenn dieser Energiebetrag mindestens gleich der Arbeit ist, welche beim Austreten eines Elektrons aus der Metalloberfläche zu leisten ist. Die charakteristische Grenzfrequenz muß also bestimmt sein durch die Gleichung $h\nu_0 = A$, wobei A die Elektronenaustrittsarbeit für das betreffende Metall darstellt. Die Richtigkeit dieser Gleichung ist durch Vergleich der gemessenen Grenzwellenlängen mit den aus anderen Erscheinungen abgeleiteten Werten für die Aus-

trittsarbeit nachgewiesen worden. Fällt auf die Metalloberfläche Licht von einer Frequenz, die größer ist als die Grenzfrequenz, so ist das übertragene Energiequantum größer als die zum Hinausbringen des Elektrons nötige Arbeit. Der Überschub wird als kinetische Energie des Elektrons in Erscheinung treten, für welche sich somit die Gleichung

$$\frac{m}{2} v^2 = h\nu - A \text{ ergibt. Auch die alleinige}$$

Abhängigkeit der Geschwindigkeit der lichtelektrischen Elektronen von der Frequenz des Lichtes ist somit eine notwendige Folge der PLANCKSchen Quantenhypothese. Beim lichtelektrischen Effekt an Metalloberflächen ergibt sich in Wirklichkeit nicht, wie es der EINSTEINSchen Gleichung entsprechen würde, eine einheitliche Elektronengeschwindigkeit bei Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge. Die Geschwindigkeiten der großen Mehrzahl der Elektronen sind kleiner als der sich aus dieser Gleichung ergebende Wert, welcher lediglich die obere Grenze der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen darstellt. Dies erklärt sich dadurch, daß das Licht nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in tiefer liegenden Schichten des Metalls Elektronen frei macht. Infolgedessen wird der größte Teil der Elektronen auf seinem Wege bis zur Oberfläche noch einen Teil seiner kinetischen Energie verlieren und daher mit kleinerer Geschwindigkeit austreten. Diese Fehlerquelle verschwindet, wenn man zu Licht sehr hoher Frequenz, also zu Röntgen- und γ -Strahlen übergeht, da hier die Werte des Energiequants $h\nu$ so groß werden, daß die Energieverluste dagegen zu vernachlässigen sind, die die Elektronen beim Durchgang durch dünne Metallschichten erleiden. Andererseits können durch diese kurzwelligen Strahlen auch fester gebundene Elektronen aus dem Atominneren ausgelöst werden. Man erhält daher bei Bestrahlung mit monochromatischer Strahlung gleichzeitig Elektronen von verschiedenen diskreten Geschwindigkeiten, von denen jede durch die Quantengleichung mit der Ablösungsarbeit für eine bestimmte Gruppe der Elektronen des Atoms verknüpft ist. Da sich die Elektronengeschwindigkeit gerade in dem hier in Frage kommenden Geschwindigkeitsgebiet durch magnetische Ablenkung mit großer Genauigkeit messen läßt, so ist der messenden Physik durch die Quantenbeziehung ein wichtiges Hilfsmittel in die Hand gegeben worden. Einerseits kann man bei Bestrahlung mit kurzwelliger Strahlung bekannter Wellenlänge aus den beobachteten Elektronengeschwindigkeiten auf den Bau des Atoms schließen, aus welchem die Elektronen ausgelöst worden sind. Andererseits ist es möglich gewesen, bei sehr kurzwelligen γ -Strahlen, bei denen die spektroskopische Methode versagte, aus den Geschwindigkeiten der ausgelösten Elektronen die spektrale Zusammensetzung mit großer Genauigkeit zu ermitteln. Eine Kombination von beiden Verfahren hat zu wichtigen Erkenntnissen über den Mechanismus des radioaktiven Zerfalls geführt.

Die Umkehrung des lichtelektrischen Vorganges ist derjenige, bei welchem die kinetische Energie eines Elektrons in Strahlungsenergie umgesetzt wird. Die Quantentheorie ergibt hier ohne weiteres das Gesetz, daß die Frequenz der durch einen Stoß eines Elektrons hervorgerufenen Strahlung niemals größer sein kann als diejenige, für welche das Energiequantum gerade gleich der kinetischen Energie des Elektrons ist. Diese maximale Frequenz ist also

gegeben durch die Gleichung $h\nu = \frac{m}{2} v^2$. Haben die Elektronen ihre Geschwindigkeit durch Durchlaufen eines elektrischen Feldes von der Spannung V erhalten, so ist ihre kinetische Energie gleich dem Produkt aus dieser Spannung und der Elektronenladung e , so daß die Gleichung gilt: $h\nu = Ve$. Diese Beziehung zwischen der beschleunigenden Spannung und der kurzwelligen Grenze ist beim kontinuierlichen Röntgenspektrum mit großer Genauigkeit bestätigt und auch zur genauen Messung der PLANCKSchen Konstante h benutzt worden.

Entscheidende Bedeutung hat die Quantentheorie für die experimentelle Erforschung der für das Verständnis der elektrischen Entladungsvorgänge fundamentalen Vorgänge bei Zusammenstößen zwischen Elektronen und Atomen gewonnen, nachdem BOHR aus den Gesetzmäßigkeiten der Serienspektren auf Grund der PLANCKSchen Quantenhypothese auf die Existenz der stationären Zustände des Atoms geschlossen hatte. Wenn das Atom nur in bestimmten stationären Zuständen mit bestimmten Energiewerten existieren kann, so kann es auch beim Stoß eines Elektrons nur Energiebeträge aufnehmen, welche gerade zu seiner Überführung in einen dieser stationären Zustände nötig sind. Diese Erwartung, daß einem Atom nicht nur durch Strahlung, sondern auch

durch Elektronenstöße nur bestimmte Energiequanten zugeführt werden könnten, wurde durch das Experiment bestätigt. Auch die Größe der zu übertragenden Energiequanten und ihr Zusammenhang mit den Serienspektren, sowie die Abhängigkeit der als Folge der Elektronenstöße auftretenden Ionisations- und Leuchterscheinungen von der Elektronengeschwindigkeit ergab das Experiment in bester Übereinstimmung mit den Erwartungen. Gerade auf diesem Gebiet tritt der gewaltige Einfluß besonders deutlich hervor, den die Quantentheorie auch auf die experimentelle Forschung gehabt hat. Die Methoden, welche zur Erforschung der hier in Frage kommenden Vorgänge benutzt worden sind, lagen eigentlich alle schon fertig vor, aber erst die Quantentheorie in Verbindung mit der BOHRschen Theorie haben den leitenden Gedanken gegeben, welcher durch die Fülle der Erscheinungen in kurzer Zeit zu den einfachen Grundtatsachen geführt hat.

Wollte man alle experimentellen Untersuchungen anführen, welche im Anschluß an die PLANCKSche Quantentheorie durch die BOHRsche Theorie des Atombaues, durch die Theorie der Lichtquanten und durch die neueste Entwicklung der Quantentheorie angeregt worden sind, so müßte man fast alle wichtigeren Arbeiten der letzten Zeit in den Kreis der Betrachtung ziehen, und man würde darunter manche grundlegenden Entdeckungen zu nennen haben, die ohne die PLANCKSche Theorie heute sicher noch nicht gemacht worden wären. Es sei hier nur an die Richtungsquantelung im Magnetfelde, an den COMPTON-Effekt und an die Interferenz der Elektronenstrahlen erinnert. In der Tat hat wohl noch nie ein aus theoretischen Überlegungen hervorgegangener Gedanke eine derartig stürmische Entwicklung auf dem gesamten Gebiete der Experimentalphysik ausgelöst.

Die Erfahrungsgrundlagen der Quantentheorie.

Von P. JORDAN, Hamburg.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

- I. Das PLANCKSche Gesetz. Statistische Wirkungen der Energiestufen.
- II. Die Lichtquanten.
- III. Die Energiestufen der Atome.
- IV. Übergangswahrscheinlichkeiten.
- V. Materiewellen.

Eine geringe Anzahl mechanischer Experimente und astronomischer Entdeckungen lieferte für GALILEI und NEWTON die Unterlagen ihrer großen Erkenntnis der Gesetze der Mechanik. Das weite und reiche Gebiet der elektrischen Induktionserscheinungen und der elektromagnetischen Schwingungen wurde in fast allen wesentlichen Fragen aufgeklärt durch die experimentelle und theoretische Arbeit von drei Männern: FARADAY, MAXWELL und HERTZ. Und für den jüngsten Zweig der makroskopischen Physik, die Relativi-

tätstheorie, machen wiederum einige wenige experimentelle Erfahrungen den empirischen Inhalt der physikalischen Lehre aus.

Demgegenüber bietet sich in der Lehre von den Quanten eine so unübersehbare Fülle einzelner Erfahrungen, Tatsachen und Gesetzmäßigkeiten dar, daß es fast schwer wird, deutlich zu erkennen, wo und wie die verschiedenen Grundpostulate der Quantentheorie in der experimentellen Erfahrung verankert sind. Alles, was wir wissen über die unendliche Mannigfaltigkeit der Spektren von Atomen und Molekülen, alles das gibt in jeder Einzelheit Zeugnis für das Zutreffen jener gedankentiefen Theorie der Quanten, wie sie seit 1900 erst tastend und suchend, dann immer rascher und fruchtbarer entwickelt und in den letzten Jahren zur vollen Entfaltung gekommen ist. Alte, niemals ganz verstandene Erfahrungen, wie die über die metallische Leitung, finden heute

ihre Erklärung durch die Quantentheorie. Manche neue, aufblühende Forschungsgebiete, wie die moderne Astrophysik, sind nicht denkbar ohne quantentheoretische Führung. Auch auf die Nachbarwissenschaft der Chemie hat die Quantentheorie hinübergreifen — man denke an Dinge, wie die Photochemie, die Erforschung von Reaktionsgeschwindigkeiten, das heutige Wissen vom Wesen des Moleküls und der chemischen Bindung.

Aber dieser verwirrenden Fülle von Erfolgen und Bestätigungen gegenüber mag es doch nicht überflüssig scheinen, sich einmal zu besinnen auf dasjenige, was von der Physik der Quanten als Grundbestand zurückbleibt, wenn man absieht von allen speziellen Eigenschaften spezieller Atome und Moleküle (spezieller Elemente und Verbindungen); also jene allgemeinen Gesetze der Mikrophysik, welche — soweit sie sich überhaupt auf materielle Atome oder Moleküle beziehen — für die Elementarteilchen sämtlicher Elemente und Verbindungen in gleicher Weise gelten. Auch für die Quantentheorie ist es eine zwar nicht ganz kleine, aber doch ganz übersehbare Menge von Experimenten und Erfahrungen, in denen diese Grundpostulate der Quantentheorie ihre unmittelbare Prüfung und Rechtfertigung erhalten. Ich möchte versuchen, sie hier — mehr in sachlicher als geschichtlicher Anordnung — zusammenzustellen, und ihre Zusammenhänge mit den leitenden Gedanken der Theorie zu erläutern.

Es liegt in der Natur dieses Unternehmens, daß die einzelnen aufgeführten Tatsachen dem physikalischen Leser nicht neu sein können. Trotzdem wird man vielleicht einen solchen Rechenschaftsbericht nicht für unangebracht halten in diesem dem Schöpfer des Quantenbegriffs gewidmeten Hefte.

I.

Das Plancksche Gesetz. Statistische Wirkungen der Energiestufen. Die Grundtatsache der Quantenphysik, das Auftreten physikalischer Unstetigkeiten, ist, wie man weiß, geschichtlich nicht zuerst durch unmittelbare experimentelle Nachweise aufgedeckt worden, sondern von dem Entdecker der Quanten im Jahre 1900 an seinen statistischen Auswirkungen in der Erscheinung der schwarzen Strahlung mittelbar erkannt worden. PLANCK hatte errechnet, daß — nach der gewöhnlichen, klassischen Mechanik und Elektrodynamik — ein materieller elektrischer Oszillator der Frequenz ν gerade dann mit elektromagnetischer Strahlung im statistischen Gleichgewicht ist, wenn eine mittlere Energie \bar{W}_ν mit der Strahlungsdichte ϱ_ν derselben Frequenz gemäß

$$(1) \quad \varrho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \bar{W}_\nu$$

zusammenhängt. Man bekommt also, nachdem man die von PLANCK (durch langwierige theoretische Überlegungen und Versuche) gefundene

und dann empirisch exakt bestätigte Formel für ϱ_ν kennt, bei einer Temperatur T für \bar{W}_ν , den Wert

$$(2) \quad \bar{W}_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}; \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sec.},$$

während die klassische Statistik nach dem berühmten Gleichverteilungssatze den statistischen Mittelwert

$$(2') \quad \bar{W}_\nu = kT$$

unabhängig von ν forderte. Man muß freilich annehmen, daß trotz des Versagens der klassischen Theorie gegenüber dem Problem der Wärmestrahlung die klassisch abgeleitete Beziehung (1) wirklich zuverlässig ist. Das erscheint heute sehr natürlich, wenn man bedenkt: Die Schwingungen in einem Strahlungshohlraum lassen sich zerlegen in rein harmonische Eigenschwingungen; und

$$\frac{8\pi\nu^2 \Delta\nu}{c^3}$$

ist die Anzahl von Eigenschwingungen im Frequenzbereich $\nu, \nu + \Delta\nu$. Also bedeutet (1) einfach: Die mittlere Energie \bar{W}_ν des materiellen Oszillators soll gleich sein der mittleren Energie $\bar{\epsilon}_\nu$ einer Hohlraum-Eigenschwingung von derselben Frequenz. Aber diese Ausdeutung der Gleichung (1) hat damals noch fern gelegen: Die mathematische Theorie der Eigenschwingungen beliebiger Kontinua ist eine Frucht unseres Jahrhunderts; und die ersten Anwendungen des Begriffs der Eigenschwingungen auf die Statistik der Strahlung sind von RAYLEIGH und JEANS 1900 und 1905 gemacht. Es war also ein Schritt von ungewöhnlicher Kühnheit, daß PLANCK die rein klassische (und recht langwierige) begründete Beziehung (1) zum Ausgangspunkte wählte für seine gegen die Grundvesten aller klassischen Theorien gerichteten Revolution.

Aus der statistischen Formel (2) des Energiemittelwertes erschloß er rückwärts eine ganz unvermutete Elementareigenschaft des Oszillators: daß dieser Oszillator nur gewisse, diskret verschiedene Energiewerte $n h \nu$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) annehmen könne — so daß Absorption und Emission von Strahlung durch den Oszillator als sprunghafte, unstetige Übergänge zwischen den verschiedenen Energiestufen angenommen werden müssen. Später hat er — in der sog. zweiten Fassung der Quantentheorie — diese radikale Abwendung von dem klassischen „natura non facit saltus“ abzumildern gesucht: es zeigte sich, daß die in (2) zutage tretende statistische Auswirkung der Quantengesetze doch nicht mit absoluter mathematischer Eindeutigkeit Rückschlüsse auf die elementaren Verhältnisse gestattet. Erst die unmittelbare experimentelle Untersuchung der quantenhaften Unstetigkeiten vermochte endgültig für die ursprünglichen Annahmen PLANCKS zu entscheiden.

Verweilen wir aber, bevor wir uns diesen Untersuchungen und damit dem Hauptgegenstande

dieses Berichts zuwenden, noch einen Augenblick bei den anderen Erscheinungen, welche gleich der Wärmestrahlung das Versagen des Gleichverteilungssatzes der klassischen Statistik zeigen und dadurch Zeugnis geben vom Vorhandensein diskreter Energiestufen für die mikrophysikalischen Systeme. Die spezifischen Wärmen der Gase mit den Werten $\frac{3}{2} kT$, $\frac{5}{2} kT$, $3 kT$ für die mittlere Energie des einatomigen, zweiatomigen oder mehratomigen Gasmoleküls, und mit ihren ansteigenden Werten für hinreichend große Temperaturen, zeigen besonders deutlich das Wirken der endlichen Energiestufen. Die spezifischen Wärmen der Krystalle, deren theoretische Aufklärung durch EINSTEIN (1907), DEBYE, BORN und KÁRMÁN (1912 bis 1913) zu den frühesten und wichtigsten Erfolgen der jungen Quantentheorie gehörte, zeigen eine enge Analogie der Schwingungen der festen Körper und der Schwingungen des elektromagnetischen Hohlraums. Nicht den einzelnen Atomen im Gitterverband sind — wie EINSTEIN ursprünglich glaubte — die unteilbaren Energiequanten $h\nu$ zuerteilt, sondern den rein harmonischen, durch den ganzen Krystall hindurchreichenden Eigenschwingungen: diese nehmen nur diskrete Energiewerte $n h\nu$ an. Entsprechend kann man beim Hohlraum nach DEBYE die Beziehung (1) bzw. die Gleichheit $\bar{W}_\nu = \bar{\epsilon}_\nu$ so deuten, daß jede Eigenschwingung des Hohlraums nur diskrete Energien $n h\nu$ besitzen kann. Empirisch zeigt sich diese Übereinstimmung der Elementargesetze bei Krystall und Hohlraum am auffälligsten bei tieferen Temperaturen T , wo der Krystall unabhängig von den speziellen Verhältnissen der Gitterstruktur wie ein elastisches Kontinuum thermisch schwingt und — wie der Hohlraum — einen Energiegehalt proportional zu T^4 besitzt. Nur bei hoher Temperatur des Krystalles tritt der Gleichverteilungssatz asymptotisch in Gültigkeit und verbirgt die Quantenerscheinungen.

II.

Die Lichtquanten. Der unstetige Charakter des Energieaustausches zwischen Strahlung und Materie tritt sichtbar in Erscheinung beim lichtelektrischen Effekt. Eintreten oder Nichteintreten lichtelektrischer Auslösung von Elektronen bei Bestrahlung mit monochromatischem Licht sowie die Geschwindigkeitsverteilung der ausgelösten Elektronen hängen nur von der Frequenz, nicht von der Intensität der Strahlung ab; nur die Anzahl der ausgelösten Elektronen ist Funktion der Lichtintensität, nämlich proportional mit dieser. Es gibt keine „Akkumulationszeit“, kein allmähliches, stetiges Ansammeln absorbierter Strahlungsenergie durch die Elektronen. Sondern selbst bei so schwacher Strahlung, daß erst im Verlauf von Stunden auf einem atomaren Größenbezirk die zur Auslösung eines Elektrons nötige Energie angehäuft werden könnte, wenn die klassische Wellentheorie des Lichtes gültig wäre —

selbst in diesem Falle beginnt die Elektronenemission (hinreichende Größe der bestrahlten Fläche, also hinreichende Gesamtmenge der lichtelektrischen Elektronen vorausgesetzt) sofort beim Einsetzen der Bestrahlung. Statt einer stetigen, der Intensität proportionalen Energieaufnahme jedes einzelnen Elektrons aus dem Strahlungsfeld sehen wir, daß die Elektronen unstetig, in unteilbaren Quanten der Strahlung ihre Energie entreißen. Jedes Elektron übernimmt den quantenmäßigen Energiebetrag $h\nu$; die kinetische Energie, mit der es fortfliegt, ist also maximal gleich

$$(3) \quad \frac{1}{2} m v^2 = h\nu - P_0,$$

wo P_0 die Abtrennungsarbeit bedeutet.

EINSTEIN, der auf Grund der LENARDSCHEN Experimente (1902) dieses (zum Teil erst später voll bestätigte) quantentheoretische Bild des lichtelektrischen Effektes gegeben hat (1905), bemerkte auch, daß diese merkwürdigen Unstetigkeiten nicht eine vereinzelte Besonderheit dieses Effektes, sondern eine allgemeine Eigentümlichkeit atomphysikalischer Strahlungsreaktionen sind. Auch bei der Ionisierung eines Gases durch die γ -Strahlen radioaktiver Elemente hängt von der Intensität der Strahlung nur die Menge ausgelöster Elektronen ab; maßgebend für die hohen Geschwindigkeiten dieser Elektronen ist ausschließlich die Frequenz der Strahlung. Auch die photochemischen Reaktionen zeigen dieselbe spezifische Wirkung der Lichtfrequenz bei unspezifischer, rein quantitativer Wirkung der Intensität. Und auch in diesen und allen ähnlichen Erscheinungen hat sich gezeigt, daß die Strahlungsenergie in Quanten $h\nu$ von der Materie aufgenommen wird.

Während im lichtelektrischen Effekt einem anfänglich ruhenden Elektron durch ein Energiequant $h\nu$ kinetische Energie (plus Abtrennungsarbeit) erteilt wird, so wird andererseits bei der Erzeugung der Röntgenbremsstrahlung die kinetische Energie eines Elektrons (ganz oder teilweise) in Strahlung umgewandelt. Das Analogon der Quantenbeziehung beim lichtelektrischen Effekt zeigt sich darin, daß die maximale vorkommende Lichtfrequenz ν_{\max} einem Quantum $h\nu$ entspricht, das gleich der Energie der gebremsten Elektronen ist:

$$(4) \quad h\nu_{\max} = eV,$$

wenn V das Entladungspotential der Röntgenröhre und e die Elektronenladung ist.

EINSTEIN ist immer dafür eingetreten, die Energiequanten $h\nu$, die sich kundtun in den Strahlungsreaktionen der Materie, als „Lichtquanten“ aufzufassen, die auch im freien Strahlungsfeld energetisch konzentriert bleiben. Für diese Auffassung hat er sinnreiche Gedankenexperimente (betreffend gewisse Schwankungseffekte im Strahlungsfeld) vorgeführt, die jedoch hier unbesprochen bleiben müssen, da ihre wirkliche technische Durchführung niemals versucht worden ist. Im-

merhin sei hervorgehoben, daß er in der Erörterung dieser Gedankenexperimente neben allgemeinen thermodynamischen Gesetzen lediglich die PLANCKSche Formel als Unterlage gebrauchte: der von EINSTEIN berechnete Verlauf dieser Gedankenexperimente, der die Existenz der Lichtquanten anschaulich sichtbar macht, ergibt sich also mit logischer Zwangsläufigkeit aus erfahrungsmäßig sichergestellten Tatsachen.

Sobald man die Existenz von Lichtquanten der Energie

$$(5) \quad E = h\nu$$

als gesichert ansieht, muß man die Impulse

$$(6) \quad G = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

dieser Lichtquanten (EINSTEIN 1917) als schon durch makroskopische Experimente beweisbar anerkennen. Denn dieser Impulswert $\frac{h\nu}{c}$ ist notwendig, um bezüglich des Lichtdruckes Übereinstimmung der Lichtquantenvorstellung mit den Aussagen der MAXWELLSchen Theorie zu erhalten; und diese Aussagen der MAXWELLSchen Theorie sind geprüft und bestätigt worden erstens durch unmittelbare mechanische Messung des Lichtdruckes, und zweitens durch das empirisch gesicherte STEFAN-BOLTZMANNsche T^4 -Gesetz der Hohlraumstrahlung, welches eine thermodynamische Folgerung aus dem MAXWELLSchen Gesetz des Lichtdruckes ist.

Als klarsten und schönsten Nachweis der Impulse $\frac{h\nu}{c}$ für die Lichtquanten $h\nu$ wird man jedoch allzeit den COMPTON-Effekt betrachten. Anwendung von Energie- und Impulssatz auf den Zusammenstoß eines Lichtquants mit einem ruhenden Elektron liefert nach COMPTON und DEBYE (1923) eine eindeutig bestimmte Frequenzverminderung für die in bestimmter Richtung entsandte Streustrahlung, bzw. eine Wellenlängenvergrößerung

$$(7) \quad \Delta\lambda = 2 \frac{h}{mc} \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

wenn θ der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl und m die Masse des Elektrons ist. Es gibt kein zweites Beispiel in der Physik, wo die Fruchtbarkeit und durchsichtige Einfachheit der Lichtquantenvorstellung so überzeugend zum Ausdruck kommt.

Ihre endgültige Rechtfertigung erhält jedoch die Corpuscularvorstellung des Lichtes erst durch die Experimente von BOTHE und GEIGER (1925) und COMPTON und SIMON (1926). Sie wurden veranlaßt durch den kühnen, von BOHR, KRAMERS und SLATER unternommenen Versuch (1924), der Schwierigkeiten Herr zu werden, die sich aus dem tiefgehenden Gegensatz von Wellen- und Corpuscularvorstellung des Lichtes ergaben. Diese Verfasser hatten erkannt, daß nur durch statistische Begriffe eine Verbindung dieser völlig verschiedenen Vorstellungen herzustellen sei. Die

wirkliche Durchführung dieser statistischen Auffassung konnte jedoch nicht voll gelingen mit den Hilfsmitteln, welche damals zur Verfügung standen. Es wurde deshalb der Versuch gemacht, dem Energieerhaltungssatz im Strahlungsfelde nur eine statistische Bedeutung zuzuschreiben und seine Ungültigkeit für die einzelnen Elementarprozesse anzunehmen. Die erwähnten Experimente bewiesen demgegenüber zum ersten Male — und endgültig — die exakte Energieerhaltung im Strahlungsfeld. Bei der COMPTONSchen Zerstreuung ist zu jedem einzelnen fortgestoßenen Elektron das zugehörige in die entsprechende (nach dem Impulssatz bestimmte) Richtung fliegende Lichtquant nachweisbar (wieder aufzufangen), das mit diesem Elektron zusammengestoßen ist. Der Winkel ϑ zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und der Richtung des fortfliegenden Elektrons hängt mit dem zum entsprechenden Lichtquant gehörigen Winkel θ zusammen gemäß

$$(8) \quad \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} = - \left(1 + \frac{h\nu_0}{mc^2} \right) \operatorname{tg} \vartheta,$$

wenn ν_0 die Frequenz der Primärstrahlung ist. Damit — und erst damit — gewinnen die Lichtcorpuskeln eine ebenso vollwertige Realität wie die Corpuskeln der Materie.

Die Quantenmechanik hat hernach die statistische Theorie des Strahlungsfeldes mit strenger Energieerhaltung durchführen können (1925 und später), wobei sich die vollständige theoretische Beschreibung aller Lichtquanteneffekte ergab, insbesondere auch der oben erwähnten EINSTEINSchen Schwankungseffekte¹.

III.

Die Energiestufen der Atome. Die experimentelle Untersuchung der von PLANCK am Oszillatorbeispiel theoretisch erschlossenen diskreten Energiestufen der Atome und Moleküle hat zwei grundsätzliche Aufgaben zu erledigen: Den Nachweis der wirklichen Existenz dieser Energiestufen, und dann die Feststellung ihres Zusammenhanges mit der Absorption und Emission von Strahlung. Hernach bietet sich ein zweites Feld fernerer Aufgaben in der Untersuchung der zahllosen mannigfaltigen Wechselwirkungen von Elektronen, Atomen, Molekülen und Strahlung, die sich an diesen Energiestufen entfalten. Die quantenphysikalischen Grundgesetze aller dieser Erscheinungen wurden, wie man weiß, von BOHR im Anschluß an PLANCK und EINSTEIN aufgeklärt. Die experi-

¹ Es ist also nicht richtig, daß — wie noch vor kurzem ausgesprochen wurde — die Energieerhaltung nach BOTHE-GEIGER und COMPTON-SIMON eine Schwierigkeit bildet für die statistischen Auffassungen der heutigen Quantenmechanik. Auch dürfte die ganz kürzlich in dieser Zeitschrift ausgedrückte Ansicht, daß das vollständige Verständnis der EINSTEINSchen Schwankungseffekte eine Aufgabe der Zukunft sei, schwerlich aufrechterhalten werden können.

mentelle Erforschung, in ihren Anfängen mit mancherlei Unsicherheit und Unklarheit behaftet, hat sich in Wechselwirkung mit der Theorie allmählich zu der heutigen Höhe klarer und sauberer Beweise der Grundpostulate der Quantentheorie und zuverlässiger Erledigung mannigfaltiger Einzelfragen durchgearbeitet.

1. *Nachweis der diskreten Zustände.* Nicht der älteste, aber der anschaulich deutlichste Nachweis diskret verschiedener Zustandsmöglichkeiten der Atome ist gegeben durch den STERN-GERLACHschen Versuch (1922). Ein Atomstrahl von Silberdampf spaltet sich im inhomogenen Magnetfeld in zwei Teilstrahlen auf, deren jeder einer diskret bestimmten Einstellung des magnetischen Momentes des Atoms (parallel und antiparallel zum Magnetfeld) entspricht. „Zwischenzustände“ zwischen diesen beiden gibt es nicht. Entsprechende Effekte konnten weiterhin auch für andere Elemente nachgewiesen werden. Dieser Versuch ist es gewesen, der auch PLANCK selbst endgültig von der Richtigkeit seiner ursprünglichen Auffassung und von der Unrichtigkeit der „zweiten Fassung“ der Quantentheorie überzeugte.

Der andere (ältere) unmittelbare Nachweis der Energiestufen wird geliefert durch die Elektronenstoßversuche von FRANCK und HERTZ (von 1913 an). Läßt man Elektronen, die durch weniger als 4,66 V Spannungsdifferenz beschleunigt worden sind, durch Quecksilberdampf hindurchlaufen, so verlieren sie bei den zahllosen Zusammenstößen mit den Atomen nichts von ihrer Energie¹. Der Zusammenstoß ist stets „elastisch“; das Hg-Atom hat einfach nicht die Fähigkeit, einen Energiebetrag kleiner als 4,66 V vom Elektron zu übernehmen. Erst von dem Minimalwert 4,66 V an kann die Elektronenenergie auf ein angestoßenes Atom übergehen — wobei ein etwaiger Überschuß der Elektronenenergie über 4,66 V beim Elektron verbleiben muß. Steigert man die Elektronenenergie auf über 4,86 V, so kann statt 4,66 auch 4,86 V Elektronenenergie von einem getroffenen Atom aufgenommen werden. Die nächsthöheren Energiestufen liegen bei 5,43 und 6,67 V; darüber folgen weitere. Dieselben Verhältnisse hat man allgemein bei sämtlichen Atomen — wie durch direkte Versuche für mehr als 20 verschiedene Elemente nachgewiesen ist. Nur die Lage der verschiedenen Energiestufen ist verschieden je nach dem untersuchten Element.

Es gehört zu den von Bohr frühzeitig und stark betonten Punkten, daß man jedoch nicht glauben dürfe, alles und jedes müsse nun „gequantelt“ sein. Neben Zuständen mit diskret bestimmten Energien gibt es andere Zustandsmöglichkeiten mit stetigen Energieunterschieden: die ersteren zeigen in ihrem Verhalten korrespondenzmäßige Analogien zu mehrfach-periodischen Bewegungszuständen im Sinne der makroskopischen

¹ Abgesehen von den (unmeßbar kleinen) Energieverlusten infolge minimalen Impulsaustausches mit den Atomen.

Physik; die letzteren korrespondieren mit aperiodischen Bewegungen. Wird z. B. einem Atom im Ionisierungsakte ein Elektron entrissen, so daß es sich aus dem Verband der quasiperiodischen inneratomaren Bewegung entfernt, so kann nach BOHR diesem Elektron ein beliebiger gerade verfügbarer Energiebetrag (über die Ionisierungsenergie hinaus) mitgegeben werden. Allerdings weiß ich kein Experiment, welches diese von niemand bezweifelte Tatsache ganz unmittelbar beweist.

2. *Verknüpfung der Energiestufen mit Strahlung.* Die Spektroskopie lehrt als empirisches Gesetz das RITZsche Kombinationsprinzip; in moderner Fassung: Jede Frequenz ν im Spektrum eines Atoms (Moleküls) ist die Differenz zweier Terme:

$$(9) \quad \nu = T_n - T_m,$$

wobei diese Terme T_n ein dem betreffenden Element (der betreffenden Verbindung) charakteristisches Zahlensystem bilden. Diese Terme T_n bedeuten aber physikalisch nach BOHR die mit h dividierten Energiewerte W_n der verschiedenen Zustände des Atoms:

$$(9') \quad \begin{cases} W_n = h T_n; \\ h \nu = W_n - W_m. \end{cases}$$

Das ist die entscheidende, tragende Gesetzmäßigkeit der ganzen Quantentheorie des Atombaus. Auf Grund der Lichtquantenvorstellung ergibt sie sich offenbar als notwendige Folgerung aus (5).

Ihre erste Prüfung kann geschehen durch den Vergleich der elektrisch (nach FRANCK und HERTZ usw.) gemessenen Energiestufen mit den rein spektroskopisch ermittelten Termen. Das ist in zuverlässiger Weise ausgeführt an einer beträchtlichen Anzahl verschiedener Elemente und Verbindungen, und stets mit positivem Ergebnis.

Die Auffassung der Emissionen und Absorptionen eines Atoms als Übergänge zwischen seinen verschiedenen Energiestufen läßt ferner folgern, daß ein auf bestimmter Energiestufe $W_n = h T_n$ befindliches Atom nur diejenigen Frequenzen $\nu = T_n - T_m$ emittieren kann, deren größerer spektroskopischer Kombinationsterm mit T_n identisch ist; und nur diejenigen Frequenzen $\nu = T_m - T_n$ sind zu absorbieren, deren kleinerer Kombinationsterm T_n ist. (Dabei können natürlich noch aus speziellen Gründen die betreffenden Übergangsintensitäten teilweise gleich Null sein.)

In der Tat: Ein unangeregter atomarer Dampf, dessen Atome sämtlich im Grundzustande sind, absorbiert nur die Linien mit dem Grundterm als Kombinationsterm. Das ist besonders schön bei den Alkalien zu sehen. Weitere Absorptionsfrequenzen ergeben sich, wenn man in genügender Menge angeregte Atome schafft, entweder durch elektrische Anregung (z. B. bei He, Ne, A ausgeführt), oder durch starke Einstrahlung vom Grundzustand aus absorbierbarer Frequenzen (von FÜCHTBAUER ausgeführt am Hg), oder endlich durch Temperatursteigerung (beobachtet z. B. bei Al, Ga, In, Tl und in vielen komplizierteren

Spektren, sowie vor allem bei Bandenspektren). In jedem untersuchten Falle ergeben sich genau die Linien, die man nach der quantentheoretischen Deutung des RITZschen Kombinationsprinzips erwarten muß.

Die FRANCK-HERTZsche Elektronenstoßmethode gibt die Möglichkeit, die Atome eines Gases oder Dampfes bis zu bestimmter Höhe der Energiestufen anzuregen, ohne daß auch höhere Stufen erreicht werden. Man kann damit eine Strahlungsemission erzielen, in der nur ganz bestimmte, aus dem Termschema vorherzusehende Linien auftreten dürfen. Auch dieser Effekt ist an verschiedenen Beispielen einwandfrei erwiesen. Man beherrscht ferner experimentell sehr gut die analoge Erscheinung bei den Röntgenspektren.

Ganz entsprechend darf die Fluoreszenzstrahlung bei Einstrahlung absorbierbarer Linien nur bestimmte Frequenzen zeigen, worüber gleichfalls bestätigende Erfahrungen gemacht sind (z. B. TERENIN). Der mehr qualitative Umstand, daß diese Frequenzen in den meisten Fällen kleiner (bzw. nicht größer) sind als die erregende Frequenz, ist in der empirischen STOKESSchen Regel ausgedrückt.

Die Zunahme der Anzahl von Atomen in angeregten Zuständen bei gesteigerter Temperatur geschieht nach der Formel

$$(10) \quad \frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\frac{W_n - W_m}{kT}},$$

wo N_n , N_m diese Anzahlen und g_n , g_m die statistischen „Gewichte“ der Zustände bedeuten. Diese Formel — theoretisch eine gesicherte Folgerung aus der Grundtatsache diskreter Energiestufen — ermöglicht eine von den Elektronenstoßversuchen unabhängige Messung bzw. Schätzung der Energiedifferenzen $W_n - W_m$, und gibt damit neue Prüfungsmöglichkeiten der BOHRschen Deutung (9) der Terme als Energiestufen (dividiert durch h). Qualitativ ist gerade auf diesem Wege die BOHRsche Frequenzbedingung in zahllosen Fällen bestätigt worden. Aber auch quantitative, gleichfalls positive Ergebnisse liegen vor (z. B. GROTRIANs Absorptionsmessung am TI, sowie vor allem die Untersuchung der Umkehrtemperatur von Spektrallinien nach H. KOHN). Sichtbar in Erscheinung tritt die Zunahme angeregter Atome bei wachsender Temperatur durch das allmähliche Aufleuchten der entsprechenden Emissionslinien (F. H. MÜLLER).

Den spektroskopischen Serienkonvergenzgrenzen müssen nach (9) gemäß den obigen Bemerkungen die Ionisierungsenergien der verschiedenen Elemente entsprechen. Diese letzteren sind wiederum einerseits elektrisch — nach den Methoden von LENARD (1902) usw. — zu messen, andererseits auch aus der Abhängigkeit des thermischen Ionisierungsgrades der betreffenden Gase oder Dämpfe von Temperatur und Druck zu ermitteln (nach der Theorie von EGGERT-SAHA 1919—20). Es gibt daher reichlich Unterlagen zur Vergleichung

der energetischen Größen mit den spektroskopischen. Für mehr als 20 verschiedene Atome und Ionen kennt man die elektrisch gemessenen Ionisierungsspannungen (FRANCK-HERTZ 1913 und andere Verfasser). An verschiedenen Beispielen ist durch Untersuchung der Flammenleitung die thermische Ionisierung und damit die Ionisierungsenergie quantitativ anscheinend erfolgreich bestimmt worden (NOYES-WILSON 1923). Für zahlreiche Fälle, insbesondere für höher geladene Ionen, machen astrophysikalische Daten die Berechnung oder Schätzung der Ionisierungsarbeit aus der thermischen Ionisierung möglich. Überall bestätigt sich dabei der von der BOHRschen Theorie geforderte Zusammenhang mit den spektroskopischen Serienkonvergenzen — abgesehen natürlich von denjenigen Fällen, wo man die Spektralserien selbst noch nicht kennt.

Übergänge nach oder von ungequantelten Zuständen müssen nach der Frequenzbedingung kontinuierliche Absorptions- und Emissionsspektren entsprechen. Auch diese — besonders die Absorptionen — sind für verschiedene Atomarten in der erwarteten Gestalt nachgewiesen. Vor allem aber erzeugen die Moleküle mannigfaltige kontinuierliche Spektren, die — soweit sie bis heute aufgeklärt wurden — sämtlich den fundamentalen Zusammenhang von Energiestufen und Strahlungsfrequenzen bestätigen.

Die stets bewiesene Zuverlässigkeit der quantentheoretischen Beschreibung der Strahlungsprozesse hat es ermöglicht, in zahlreichen Fällen energetische Messungen sowie Untersuchungen von Absorptionsverhältnissen, Anregungsbedingungen usw. zur Aufklärung ganz oder teilweise unbekannter Termschemata zu verwerten. Doch würde uns ein Eingehen hierauf über den Rahmen dieses Berichtes hinaus in die Untersuchung der individuellen Eigenschaften einzelner Elemente oder Verbindungen führen.

3. *Andere Beispiele quantenhaften Energieaustausches.* Endlich muß — andeutungsweise — hingewiesen werden auf das weite Gebiet der Untersuchungen über verwickeltere Wechselwirkungen von Strahlung und Materie, welche gleichzeitig mit der Verfolgung spezieller Fragen auch die Allgemeingültigkeit der quantentheoretischen Gesetze der Energieumwandlungen bei beliebigen Prozessen erweisen.

Hier ist als Beispiel die sensibilisierte Fluoreszenz zu nennen: Angeregte Atome übertragen in Zusammenstößen einen passenden Bruchteil ihrer Anregungsenergie auf Atome oder Moleküle eines anderen Gases (unter Verwandlung des Restes in kinetische Energie) und erregen dieses zu entsprechender Lichtemission. Andere Experimente verfolgen die Auslöschung von Fluoreszenz- oder Resonanzstrahlung durch Zusammenstöße der strahlungsfähigen Atome mit Fremdatomen, wobei die Anregungsenergie in kinetische statt in Strahlungsenergie verwandelt wird. Oder man kann durch Zusammenstöße Atome aus einer Anregungs-

stufe z. B. in andere, energetisch eng benachbarte Stufen hinüberwerfen. Die Mannigfaltigkeit der aufgeführten Experimente solcher und ähnlicher Art macht eine vollständige Aufzählung unmöglich. In allen Fällen genügt jedoch die Kenntnis der Spektraltermen der Atome, um alle energetisch möglichen Prozesse zu übersehen.

Die Photochemie, die schon in ihrem Äquivalentgesetz die Energiequanten $h\nu$ (und damit die BOHRsche Frequenzbedingung) erneut erweist, zeigt in allen Beispielen genauer erforschter Elementarreaktionen die Fruchtbarkeit und das Zutreffen der quantentheoretischen Diskontinuitätsgesetze. Erinnerung sei hier z. B. an die Untersuchungen über Chemilumineszenz, die gerade in letzter Zeit so schöne Ergebnisse brachten.

Man wird nach allem sagen dürfen, daß kaum eine andere Gesetzmäßigkeit der Physik unmittelbarer, vielseitiger und zuverlässiger experimentell begründet ist, als die von PLANCK erkannte Existenz der diskreten Energiestufen der Atome und der unstetige Charakter der an ihnen nach der BOHRschen Frequenzbedingung sich abspielenden Elementarprozesse. Wir werden an späterer Stelle davon zu sprechen haben, daß es Möglichkeiten gibt, in diesen Unstetigkeiten doch Kontinuierliches zu sehen. Doch sei schon hier betont, daß nicht etwa eine Beseitigung der quantenphysikalischen Unstetigkeiten bzw. eine Erklärung auf klassisch-kontinuierlichem Boden erreichbar ist, sondern nur eine Zurückschiebung des Unstetigen an einen anderen Ort.

IV.

Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Kenntnis der Energiestufen bzw. der spektroskopischen Terme gibt erschöpfende Auskunft über sämtliche Möglichkeiten von Elementarprozessen. Es verbleibt jedoch die Aufgabe, die Häufigkeiten der verschiedenen wirklich eintretenden Prozesse unter bestimmten Bedingungen experimentell zu erforschen und theoretisch festzulegen.

Hier ist das wichtigste Erfahrungsergebnis zuerst gewonnen aus der Untersuchung der radioaktiven Zerfallsprozesse — die, wie wir heute wissen, echte, charakteristische quantenhafte Übergangsprozesse sind. Die zeitliche Abnahme der Anzahl N der Atome einer radioaktiven Stoffmenge (die nicht neu nachgebildet wird) geschieht gemäß der Formel

$$(11) \quad N_t = N_0 e^{-\lambda t}.$$

(RUTHERFORD-SODDY 1902). Die einfachste Deutung dieser Tatsache ist aber diese (v. SCHWEIDLER 1905): Ein zur Zeit t vorhandenes radioaktives Atom hat die Wahrscheinlichkeit $\lambda \Delta t$, innerhalb des Zeitintervalls $t, t + \Delta t$ zu zerfallen. Diese Wahrscheinlichkeit ist völlig unabhängig davon, wie lange das Atom schon in seinem jetzigen Zustand existiert hat. Diese Wahrscheinlichkeits-hypothese erklärt jedoch nicht nur das Zerfallsgesetz (11) bzw. die entsprechenden allgemeineren

Formeln für verwickeltere (mehrfache, aufeinanderfolgende) Umwandlungen, sondern läßt auch alle in den radioaktiven Prozessen nachweisbaren Schwankungserscheinungen einheitlich verstehen und vorausberechnen. Der rein statistische Charakter der radioaktiven Umwandlungen ist experimentell gesichert; mit dem Schwergewicht einer empirischen Tatsache zwingt er uns zum Verzicht auf jede Hoffnung, künftig einmal vorausbestimmende Ursachen für das Zerfallen eines Atomes gerade zu seiner Zeit aufzufinden: Solange man nicht bezweifelt, daß die Zerfallsformel (11) und die zugehörigen Schwankungsgesetze wirklich exakte Gesetze sind, solange muß man überzeugt sein, daß die einzelnen Zerfallsprozesse ihrer physikalischen Natur nach grundsätzlich statistische, unbestimmte Ereignisse sind. Nur ihre Wahrscheinlichkeiten sind naturgesetzlich festgelegt.

Daß auch die spontanen Lichtemissionen angeregter Atome „radioaktiven“ Charakter besitzen, ist zuerst von EINSTEIN (1917) deutlich ausgesprochen. Ein experimenteller Nachweis der Gültigkeit der radioaktiven Formel (11) für die Anzahlen angeregter Atome ist von WIEN (und anderen) versucht worden durch Untersuchung des Abklingens im Leuchten von Kanalstrahlen. Allerdings sind diese Versuche nicht zuverlässig; es handelt sich um Versuchsbedingungen, bei denen Atome im Ausgangszustand der beobachteten Linien noch dauernd nachgebildet werden. Nur für eine der untersuchten Linien (Hg-Resonanzlinie $1S-2^3P_1$) liegen die Verhältnisse günstiger (wie LADENBURG bemerkt hat); in diesem Fall ist auch ein befriedigender Wert für die „Lebensdauer“ oder „Verweilzeit“ im angeregten Zustand gefunden worden.

Solche mittlere Verweilzeiten sind noch nach mancherlei anderen Methoden bestimmt worden (zuerst von STERN und VOLMER 1919), und die Ergebnisse haben sehr dazu beigetragen, unsere quantentheoretischen Vorstellungen von den atomaren Strahlungsprozessen bestimmter und vollständiger zu machen. Die — im einzelnen sehr verschiedenen — Werte der mittleren Lebensdauern optischer Anregungszustände haben zumeist die Größenordnung 10^{-8} sec. Es gibt jedoch bei vielen Atomen sog. „metastabile“ Anregungszustände (erstes Beispiel 1919 von FRANCK und KNIPPING beim Helium aufgefunden), deren Lebensdauern wesentlich größer sind — so groß, daß unter gewöhnlichen Verhältnissen die Anregungsenergie praktisch aller derart angeregten Atome schon vor dem Eintreten spontaner Strahlungsemission bei Zusammenstoßen anderweitig umgewandelt wird, so daß also eine spontane Emission von diesen Energiestufen aus überhaupt nicht wahrgenommen wird. Nur bei extrem geringen Gasdichten, bei praktisch nicht vorkommenden Zusammenstoßen, bleibt auch den metastabilen Atomen nichts anderes übrig, als ihre Energie schließlich doch in spontanen Strahlungsemissionen auszugeben. Aus diesem Grunde kann man in den

Atmosphären von Sternen manche im Laboratorium nie beobachtete Linien finden (BOWEN 1928).

Daß das Vorhandensein solcher metastabiler Anregungsstufen bei einem Element von einschneidender Bedeutung ist für sein Verhalten in den verschiedensten quantenphysikalischen Experimenten, ist selbstverständlich. Die davon herrührenden Effekte sind deshalb Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Hingewiesen sei hier lediglich auf die gleichfalls mit dem Auftreten stark metastabiler Terme zusammenhängende Erscheinung, daß das Wasserstoffmolekül H_2 in zwei verschiedenen Modifikationen auftreten kann (DENNISON 1927), Para- und Orthowasserstoff genannt, derart, daß man experimentell das Para- und Orthowasserstoffgas voneinander geradezu makroskopisch trennen kann (BONHÖFFER-HARTECK, EUCKEN 1929).

Sind von einem Anregungszustand aus (wie es im allgemeinen der Fall sein wird) mehrere verschiedene spontane Emissionen möglich, so besitzen die betreffenden Emissionslinien bestimmte, unveränderliche Relativintensitäten, die unabhängig sind von der Erzeugungsweise der angeregten Atome: nur die Gesamtintensität ist proportional der Anzahl strahlender Atome. Da gerade diese Folgerung der BOHRschen Theorie neuerdings bezweifelt worden war, so ist es wichtig, daß sie durch besondere Versuche experimentell erhärtet ist (GAVIOLA 1928).

Es ist die Auffassung der heutigen Quantenmechanik, daß nicht nur die spontanen Emissionen, sondern alle quantenphysikalischen Elementarreaktionen einzeln undeterminierte, grundsätzlich nicht vorausberechenbare Ereignisse sind. Experimentell ausführlich bewiesen (durch Untersuchung der Schwankungen) ist dieser rein statistische Charakter der Elementarereignisse freilich bislang nur für die radioaktiven Umwandlungen. Für alle anderen Prozesse kann man — abgesehen von der Analogie zur Radioaktivität und von der negativen Tatsache, daß bislang keine Anhaltspunkte für eine Determiniertheit der Einzelprozesse gefunden sind — die Überzeugung von der statistischen Freiheit der Einzelereignisse zur Zeit nur so begründen: Man hat heute eine Theorie, welche alle die verschiedenen Reaktionswahrscheinlichkeiten bei Strahlungsprozessen, Zusammenstößen usw. deduktiv bestimmen zu können behauptet; diese Theorie ist von rein statistischer Art und ermöglicht keine Rückkehr zur Determiniertheit des Einzelfalles. Und diese Theorie zeigte Übereinstimmung mit der Erfahrung in allen schon durchgeführten Anwendungen.

Anhaltspunkte zu einer theoretischen Bestimmung oder wenigstens Schätzung der quantenphysikalischen Übergangswahrscheinlichkeiten sind, wie man weiß, zuerst von BOHR in seinem Korrespondenzprinzip gegeben. Klassischen Vorstellungen nach sollte ein mehrfach periodisch bewegtes Atomelektron ein Spektrum emittieren, dessen

Linien nach Frequenz und Intensität bestimmt wären durch die einzelnen rein periodischen Anteile, die Fourierkomponenten, der Bewegung des Elektrons. BOHR unternahm es, auch die quantenhaften Emissionen der wirklichen Atome als hierzu in gewissem Sinne ähnliche Effekte aufzufassen. Auch sie entsprechen nach Frequenzen und Intensitäten (Emissionswahrscheinlichkeiten) gewissen symbolischen FOURIER-Komponenten der Elektronenbewegung — obwohl hier nicht stetig, und nicht in allen Frequenzen zugleich emittiert wird, sondern jede einzeln von einem besonderen Atom in einem besonderen Strahlungsakt — so daß sich die einzelnen FOURIER-Komponenten gleichsam selbständig gemacht haben.

Nach diesen Annahmen konnte man aus Analogieen zu klassischen Bewegungsformen Aussagen über Relativintensitäten mancher Liniengruppen gewinnen, und insbesondere von den empirisch bekannten „Auswahlregeln“ der Spektren Rechenschaft geben. Daß auch die absolute Größe von Verweilzeiten auf diese Weise geschätzt werden kann, ist von STERN und VOLMER bemerkt worden. Endlich führte das Korrespondenzprinzip zu dispersionstheoretischen Formeln (LADENBURG, SMEKAL, KRAMERS, HEISENBERG), die vielseitige experimentelle Bestätigung erfahren haben (LADENBURG, RAMAN, LANDSBERG-MANDELSTAM u. a.). Darüber hinaus hat es den einen der beiden Wege zur heutigen Quantenmechanik gebahnt, welche alle die früheren theoretischen Schätzungen von Übergangswahrscheinlichkeiten zu exakten Bestimmungen verschärft. Die experimentelle Ausmessung von Dispersionseffekten bietet übrigens auf Grund der Dispersionsformeln neue und besonders exakte indirekte empirische Bestimmungsmöglichkeiten für die Übergangswahrscheinlichkeiten bei Absorption und Emission, wie zuerst von LADENBURG erkannt wurde.

Die endlichen Lebensdauern der angeregten Zustände, wie sie durch die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten zustande kommen, bedeuten eine Begrenzung des periodischen Charakters der inneratomaren Bewegungen. Im Sinne der BOHRschen Auffassung muß das eine Abmilderung der diskreten Quantelung, eine Unschärfe der einzelnen Energiestufen veranlassen. Diese Unschärfe drückt sich spektroskopisch aus in der Erscheinung der natürlichen Linienbreite (abgesehen von Dopplereffekt, Druckverbreiterung und sonstigen Sekundärwirkungen). Eine Präzisionsmessung der natürlichen Linienbreite der Na-Resonanzlinien ermöglichte deshalb eine Bestimmung der (übereinstimmenden) Lebensdauern der beiden fraglichen Anregungszustände (MINKOWSKI 1925) in Übereinstimmung mit dem anderweitig bestimmten Wert.

Zustände von äußerst geringen Lebensdauern kommen nach HENRI bei manchen Molekülen vor. Die Verweilzeiten sind hier von derselben (oder sogar geringerer) Größenordnung wie die Rotationsperioden des Moleküls, so daß eine periodisch

ausgebildete Rotation völlig unmöglich wird. Absorptionsbanden mit solchen Zuständen (HENRI nennt sie „Prädissoziation“) als Endzustand zeigen deshalb statt einer diesbezüglichen Rotationsstruktur kontinuierliche Absorptionsgebiete, in denen nur noch die Kernschwingungszustände als diskret gequantelt erkennbar sind. Andere, weniger extreme Fälle vermitteln mit mehr oder weniger verwaschener Rotationsstruktur den Übergang zum Normalfall scharf gequantelter Rotation.

V.

Materiewellen. Im Jahre 1922 äußerte L. DE BROGLIE die Vermutung, daß der Dualismus von Wellen und Corpuskeln, der von EINSTEIN beim Licht gefunden war, auch bei materieller Strahlung wirksam sei, und daß einem kräftefrei bewegten materiellen Teilchen mit der Energie E (einschließlich Ruhenergie $m c^2$) und dem Impulse G eine ebene Welle entspreche, deren Frequenz ν und Wellenlänge λ durch

$$(12) \quad E = h\nu, \quad G\lambda = h$$

bestimmt sind — analog den Gleichungen (5), (6) des Lichtquants.

Der Nachweis der den Elektronen zugehörigen DE BROGLIESchen Wellen durch Interferenzversuche mit Elektronenstrahlen an Krystallgittern wird für immer zu den schönsten und eindruckvollsten Experimenten der Quantentheorie gehören. Nachdem DAVISSON und GERMER (1927) als erste diesen Nachweis führen konnten, haben verschiedene Verfasser erfolgreich in dieser Richtung gearbeitet. Hervorgehoben seien an dieser Stelle nur noch die besonders schönen Ergebnisse von KIKUCHI (1928).

Ganz kürzlich haben STERN und KNAUER auch die DE BROGLIE-Wellen eines He-Atomstrahls durch Beugungserscheinungen unmittelbar zeigen können.

Ein mehr qualitativer, aber sehr anschaulicher Beweis der Wellennatur der materiellen Strahlung wird geliefert durch eine früher rätselhafte Tatsache in den radioaktiven Erscheinungen: Bei α -Strahlen, die aus Atomkernen kommen, findet man kleinere Energien, als für einen Massenpunkt nach der gewöhnlichen Mechanik nötig wären, damit er die hohe Potentialschwelle überschreiten könnte, die durch das (erfahrungsgemäß sehr nahe ans Kernzentrum heranreichende) COULOMB-Feld des Kernes gebildet wird (RUTHERFORD). Wellenmechanisch erklärt sich dieser Umstand (GAMOV, CONDON-GURNEY) ähnlich der Tatsache, daß ein Lichtstrahl bei Totalreflektion einige Wellenlängen tief in das total reflektierende Medium eindringt, dieses also bei genügend kleiner Schichtdicke auch durchdringen kann. Endlich kann der RAMSAUER-Effekt (größere Durchlässigkeit mancher Gase für sehr langsame Elektronen [z. B. 2 V] als für schnellere [z. B. etwa 10 V]) als ein charakteristisch wellenmechanischer, der klassischen Mechanik qualitativ unverständlicher Effekt angeführt werden.

Kehren wir aber zurück zu der quantitativen Untersuchung der Krystallinterferenzen von DE BROGLIE-Wellen, um ihre Tragweite und Bedeutung genauer zu erwägen.

Diese Beugungsversuche beweisen experimentell — soweit ihre Genauigkeit reicht — daß es wirklich unvermeidlich ist, einem Materiestrahl von streng einheitlicher Teilchengeschwindigkeit eine ebenso streng monochromatische Welle gemäß (12) zuzuordnen: Man kann hier nicht etwa corpuskelähnliche Konzentrationen der Wellen zu Wellenpaketen oder Wellensingularitäten annehmen, ohne sich mit den Erfahrungen in Widerspruch zu setzen. Der Welle selbst ist also in keiner Weise anzusehen, daß und wo sie diskrete Teilchen in sich enthält; damit erweist sich ein rein statistischer Zusammenhang von Welle und Corpuskel als einzige durch das Experiment gelassene Möglichkeit: Die Wellenintensität an einem Orte bedeutet lediglich die Wahrscheinlichkeit, daß das betrachtete Teilchen an diesem Orte abgefangen werden kann (BORN 1926).

Aber die wellenmechanische Betrachtungsweise, die man DE BROGLIE und SCHRÖDINGER verdankt, macht es nun möglich, die charakteristischen quantenmechanischen Unstetigkeiten von einer neuen Seite anzusehen. Will man den COMPTON-Effekt verstehen von der Vorstellung corpuscularer Elektronen aus, dann muß man mit COMPTON und DEBYE auch das Licht corpuscular betrachten. Aber es gibt noch eine andere Möglichkeit (SCHRÖDINGER): man kann beides, sowohl das Licht als auch die Elektronen, vom Wellenstandpunkt betrachten. Die Lichtwelle zerstreut sich an einer DE BROGLIESchen Elektronenwelle; und die interferierende Wechselwirkung beider führt gerade wieder zur Frequenzverschiebungsfelme (7). Man kann die verschiedenen Energiestufen der Atome auffassen als Eigenfrequenzen kontinuierlicher Wellen- oder Schwingungsprobleme DE BROGLIEScher Art (SCHRÖDINGER 1926). Denkt man sich dann in einem Elektronenstoßversuche den Elektronenstrahl gleichfalls als DE BROGLIE-Welle, so sieht man statt der unstetigen eine stetige, wellenmäßige Wechselwirkung, statt der diskontinuierlichen quantenhaften Energieverluste der Stoßelektronen eine resonanzmäßig bedingte Frequenzverschiedenheit der stetig erzeugten „gestreuten“ DE BROGLIE-Welle gegenüber der einfallenden. Aber das bedeutet nicht, daß jetzt die Unstetigkeiten als scheinbar, als vorgetäuscht erkannt und restlos auf Klassisch-Stetiges zurückgeführt sind. Wir haben nur das Unstetige vorübergehend aus dem Auge verloren. Es liegt in der Natur der statistischen Verbindung von Wellen- und Corpuskelbegriff, daß es weitgehend willkürlich ist, wann und wo man sich daran erinnert, daß in den Wellen Corpuskeln verborgen sind; man kann beliebig lange in der Beschreibung eines quantenphysikalischen Experimentes statt der Corpuskeln selbst nur ihre wellenmäßig wechselwirkenden Wahrscheinlichkeitsfelder betrachten.

Halten wir uns hier wieder an den lichtelektrischen Effekt: Wenn man will, kann man von vornherein das auf die Metallfläche auftreffende Licht als einen Regen corpuscularer Quanten $h\nu$ betrachten, dessen absorbierte Teilchen jeweils ein Elektron aus dem Metall herauschlagen. Statt dessen kann man das Licht als Welle betrachten, die mit gewisser Wahrscheinlichkeit einem Metall-elektron ein Quant $h\nu$ überliefert und es damit losreißt. Endlich kann man auch die vom Metall ausgehenden Elektronen durch ihre DE BROGLIE-Wellen ersetzen: dann verschwinden alle un-stetigen Effekte; kontinuierlich löst die Welle des

Lichtes am Metall die Elektronenwelle aus. Mit dieser Elektronenwelle kann ich beliebige weitere Experimente machen, und kann ihre Ergebnisse beliebig weit und lange überlegend und rechnend verfolgen, ohne mich an die Corpuskeln zu er-innern. Aber *schließlich* muß ich irgendwann mich darauf besinnen, daß die errechneten Wellen-intensitäten physikalisch verwirklicht werden durch den Aufschlag von corpuscularen Elektronen. Denn das ist unerschütterliche Gewißheit der ex-perimentellen Physik: daß in einem Kathoden-strahl trotz aller Interferenzen doch auch echte Teilchen, Elektronen, nachweisbar sind.

The corpuscular properties of light.

By ARTHUR H. COMPTON, Chicago.

The development of the modern conception of light quanta, or photons, began with PLANCK'S ideas concerning heat radiation. NEWTON indeed had defended the hypothesis of light corpuscles, but the facts which he cited to support this view were later reconciled by FRESNEL with the wave theory of light. It was not until new problems were studied, such as the intensity of heat radiation and the electrical effects of light, that any real need arose for corpuscles as alternative or supplementary to the wave theory of light.

Planck's Theory of Heat Radiation. PLANCK was confronted¹ with the fact that the only theory of emission of radiation from hot bodies to which the classical mechanics and electrodynamics would lead, predicted rays much more intense than are actually observed, and of the wrong color. It is a matter of common experience that as a body gradually becomes hotter it first glows a dull red, then orange, and bright gold and finally white. According to the formula developed from the usual kinetic theory, however, the light emitted should always be of the same blue color, differing only in intensity as the temperature changes. Such a conclusion followed necessarily from the fact that all oscillators in thermal equilibrium with each other should have on the average the same kinetic energy, whatever their natural frequency of oscillation. But the oscillators of higher frequency will be subject to greater acceleration if their kinetic energy is the same, and hence, according to electrodynamical principles, should radiate more energy than those of lower frequency. Thus at all temperatures the theory predicted that the high frequency radiation should be more intense than the low frequency radiation.

PLANCK saw a possible way of escape from this difficulty if he were to suppose that at low temperatures only the oscillators of low frequency could emit radiation, whereas at high temperatures those of higher frequency could also radiate.

In order to accomplish this result he introduced the simple assumption that the oscillators in the hot body can emit radiation only in units, or quanta, whose energy is proportional to the frequency of the radiation, i. e.,

$$E = h\nu, \quad (1)$$

where h is the constant of proportionality between the frequency and the energy E of the unit. With this limitation it is possible for only those oscillators which have energy greater than $h\nu$ to emit a unit of radiation. Thus at low temperatures, where the average energy of the oscillators is low, only low frequency rays can be emitted. At higher temperatures the higher frequency oscillators will have enough energy to emit their larger units of radiant energy, and so as the temperature rises the center of gravity of the radiation will shift to higher and higher frequencies. Thus with one bold assumption regarding the unitary nature of the emitted light, PLANCK was able to arrive at a reasonable explanation of the hitherto insoluble problem of the color of the light emitted by hot bodies.

It would take us too far afield to describe how PLANCK developed this idea of energy quanta to account quantitatively for the intensity as well as the spectral energy distribution of heat rays. In his hands and those of others the theory has assumed a variety of forms, but it has always retained the essential feature that the rays from the hot body must be emitted in units whose energy is proportional to the frequency. The introduction of this idea has marked the opening of an important epoch in the development of theoretical physics.

Einstein and the Photoelectric effect. The units of radiant energy introduced by PLANCK were not corpuscular. He supposed that the radiation from an oscillator, though having a definite amount of energy, would spread itself through all space after the manner of a spherical electromagnetic wave. It remained for EINSTEIN² to introduce

¹ M. PLANCK, Verh. dtsh. phys. Ges. 2, 237 (1900). A complete account of PLANCK'S studies of this problem is given in his „Wärmestrahlung“ (1915).

² A. EINSTEIN, Ann. Physik 17, 145 (1905).

the conception of a corpuscular unit of radiation, or photon, in his effort to account for the photoelectric effect.

When EINSTEIN approached this problem it was recognized that the speed with which photoelectrons are ejected from a surface increases with increasing frequency of the light, and it was generally supposed that the number of photoelectrons emitted was proportional to the intensity of the light striking the photoelectric surface. He saw that this proportionality would follow from the assumption that the light which excited the photoelectrons occurs as a stream of particles, each of which would spend its energy in ejecting an electron from an atom of the photoelectric material. If each of these particles had energy $h\nu$, as might be inferred from PLANCK'S theory of heat radiation, this picture of the process would account also for the increase of speed with higher frequencies. If a certain amount of work w_0 is required to remove the electron from the atom, EINSTEIN supposed that all the rest of the photon's energy is spent in giving kinetic energy to the electron, thus deriving his famous photoelectric equation,

$$E_{\text{kin}} = h\nu - w_0 \quad (2)$$

It was years before this theory received an adequate test. Experiments by LADENBURG³ favored the view that the velocity rather than the kinetic energy was proportional to the frequency of the incident light, and different results were obtained with different metals. RICHARDSON and COMPTON⁴ and independently HUGHES⁵ showed that the differences found for different metals were due to their different contact potentials, and to the fact that the value of w_0 is different from metal to metal. They were indeed able to show that EINSTEIN'S equation was of the right form, and that the constant of proportionality h is approximately the same as PLANCK'S constant. A few years later MILLIKAN⁶, using greater care in securing strictly monochromatic light, was able by means of EINSTEIN'S equation to secure from photoelectric measurements one of the best experimental determinations that we have of PLANCK'S constant.

The photoelectric effect is especially prominent with x-rays, for these rays eject photoelectrons from all kinds of substances. The velocities of these x-ray photoelectrons have been measured by means of their curvature in a magnetic field, using the so-called magnetic spectrograph. M. DE BROGLIE⁷ showed that even for these very high frequencies EINSTEIN'S equation holds,

if by w_0 we now mean the work required to remove the electron from the o level of the atom. In fact ROBINSON⁸ has applied this equation to his measurements of the speed of x-ray photoelectrons from various substances as a powerful method of studying the energy levels of the different atoms. In a similar way, ELLIS⁹, MEITNER¹⁰, THIBAUD¹¹ and others have used equation (2) as a mean of determining γ -ray frequencies from the speed of the secondary β -rays. Recent measurements of these frequencies by crystal methods¹² show that even for these exceedingly great energies EINSTEIN'S law holds. Over a range of kinetic energies corresponding to a drop through potential differences from 1 volt to 2 million volts EINSTEIN'S photoelectric equation has thus been verified to within an experimental error of 1 per cent. It is thus one of the most adequately tested laws in the realm of physics.

Before these photoelectric experiments had been carried to a successful conclusion, DUANE and HUNT¹³ observed a closely related phenomenon which is frequently called the inverse photoelectric effect. They found that when an x-ray tube is operated at a constant potential, there is a definite lower limit to the wave-length of the x-rays from the tube, and that this limiting wave-length is inversely proportional to the voltage. This results may be written in the form,

$$Ve = \frac{hc}{\lambda_{\text{min}}} h\nu_{\text{max}}, \quad (3)$$

where V is the applied potential, and the other letters have their usual significance. DUANE and HUNT'S quantitative measurements, confirmed and extended by a number of other investigators¹⁴ have shown that the factor of proportionality in this equation is the same quantity h as that which appears in PLANCK'S theory, equation (1). In fact the measurement of this limiting x-ray wave-length is perhaps our best direct method of determining PLANCK'S constant.

The significance of this work will perhaps be more obvious if we imagine the following experiment: Let two x-ray tubes, A and B , be placed side by side. Tube A is operated at a constant potential of say 10000 volts. A cathode electron with a kinetic energy Ve strikes the target of tube A and gives rise to an x-ray of frequency $\nu = Ve/h$. This ray strikes the target of tube B and there ejects a photoelectron whose kinetic energy

⁸ H. R. ROBINSON, *Philosophic. Mag.* **50**, 241 (1925).

⁹ C. D. ELLIS, *Proc. roy. Soc. Lond.* **100**, 1 (1922); *Proc. Cambridge philos. Soc.* **22**, 374 (1924), et al.

¹⁰ L. MEITNER, *Z. Physik* **11**, 35 (1922), et al.

¹¹ J. THIBAUD, *C. r. Acad. Sci. Paris* **178**, 1706 (1924) et al.

¹² L. T. STEDMAN, *Physic. Rev.*, *June* 1929.

¹³ W. DUANE and F. L. HUNT, *Physic. Rev.* **6**, 166 (1915).

¹⁴ E. G. V. DUANE, PALMER and CHI-SUN-YEH, *J. Opt. Soc. Amer.* **5**, 376 (1921); E. WAGNER, *J. Radiol. et Electrol.* **16**, 212 (1919).

³ E. LADENBURG, *Physik. Z.* **8**, 590 (1907).

⁴ O. W. RICHARDSON and K. T. COMPTON, *Philosophic. Mag.* **24**, 575 (1912).

⁵ A. L. HUGHES, *Phil. Trans. roy. Soc. A.* **212**, 205 (1912).

⁶ R. A. MILLIKAN, *Physic. Rev.* **7**, 18 u. 355 (1916).

⁷ M. DE BROGLIE, *J. Physique et Radium* **2**, 265 (1921).

according to equation (2) is $Ve - w_0$. This means that all of the energy of the cathode electron in tube *A* has been transmitted to the photoelectron ejected from the target of tube *B*. How is it possible for such a complete transfer of energy to be effected?

A precisely similar difficulty arises in connection with BOHR's picture of radiation and absorption by atoms, which was developed¹⁵ while these studies of the photoelectric effect were going on. According to this picture, radiation is emitted by an atom only when it changes from one state to another having less energy, in which case the frequency is given by the expression,

$$h\nu = \delta E \quad (4)$$

where δE is the loss in energy by the atom. When an atom absorbs energy, it changes from one state to another of higher energy, and the frequency of the absorbed radiation is again given by equation (4), where δE now means the increase in the energy of the atom. Thus we see again that if one system suddenly radiated an amount of energy δE , another atomic system, which may be as far away as the earth is from a distant star, may suddenly have its energy increased by the same amount when the radiation reaches it.

The impossibility that an electromagnetic wave whose energy spreads in all directions should effect such a sudden and complete transfer of energy is obvious. It is equally clear that EINSTEIN's photon conception affords a simple and adequate method of making the transfer. There have not been lacking, however, attempts to explain these phenomena without resorting to assumptions departing so completely from the electromagnetic waves of MAXWELL.

One such attempt is the accumulation hypothesis, according to which the light energy is gradually accumulated by the atom, and the photoelectron is finally ejected when the accumulated energy exceeds a certain critical value. This process requires the existence of stored energy of all possible amounts within the atom, since the kinetic energy of the ejected photoelectron may have any value, depending upon the frequency of the radiation which traverses its parent atom. Furthermore this energy must remain stored for indefinitely long periods of time, for otherwise emission of photoelectrons would not occur at once upon exposure to the light—time would be required for the atom to accumulate sufficient energy. We are thus led to imagine an atom which may possess any energy whatever, and whose energy may gradually increase as radiation is absorbed. Such a picture is wholly inconsistent with BOHR's idea of an atom with definite stationary states and which changes only suddenly from one such state to another. It is true that recent developments in quantum mechanics have led us to

revise considerably BOHR's conception of electron orbits; but this hypothesis of stationary states seems more firmly established than ever, and continues to be the fundamental principle of spectral analysis. We thus find it difficult to consider seriously an accumulation hypothesis which would mean atoms having all possible amounts of energy.

There is another apparently fatal difficulty with this explanation of the photoelectric effect, in that it fails to account for the direction in which the photoelectrons are emitted. Experiments by WILSON¹⁶, BUBB¹⁷ and others¹⁸ have shown that the most probable direction in which a photoelectron is ejected from an atom by x-rays is nearly that of the electric vector of the incident wave, but with an appreciable average forward component to its motion. This forward component is about equal to the momentum $h\nu/c$ of the incident photon, as would be expected if the electron suddenly absorbs a photon of energy $h\nu$ and escapes before any appreciable impulse has been transferred to the atom¹⁹. On the other hand, if the energy is gradually accumulated by the electron, the forward impulse received from the radiation would be transferred to the whole atom, and no reason appears for the strong forward component to the photoelectron's motion. Thus the accumulation hypothesis does not seem to be tenable.

If the atom cannot gradually accumulate energy, since a spherical electromagnetic wave cannot give up its whole energy to a single atom, the occurrence of photoelectrons with the energy $h\nu$ means that we must either give up our old view that light comes in spherical waves or abandon the doctrine of the conservation of energy. BOHR, KRAMERS and SLATER²⁰ at one time preferred to assume that energy is not conserved when an individual photoelectron is produced. They supposed that on the average the energy appearing in the photoelectrons is equal to that absorbed from the radiation, but under the stimulus of the incident waves any particular electron might suddenly escape at high speed without any corresponding loss in energy by the remainder of the system. That is, the conservation of energy, and

¹⁶ C. T. R. WILSON, Proc. Roy. Soc. Lond. **104**, 1 (1923).

¹⁷ F. W. BUBB, Physiologic. Rev. **23**, 137 (1924).

¹⁸ E. G. P. AUGER, C. r. Acad. Sci. Paris **178**, 1535 (1924); D. H. LOUGHRIDGE, Physiologic. Rev. **26**, 697 (1925); F. KIRCHNER, Z. Phys. **27**, 285 (1926); E. J. WILLIAMS, Nature **121**, 134 (1928).

¹⁹ The average forward component is found in certain recent experiments to approach a value $9/5 \times h/\lambda$, where h/λ is the momentum of the photon. This value has been derived on the basis of wave mechanics [cf. A. SOMMERFELD, „Atombau Ergänzungsband“ **1922**, 222, and E. J. WILLIAMS, Nature **123**, 565, (1929)].

²⁰ N. BOHR, H. A. KRAMERS and J. C. SLATER, Philosophic. Mag. **47**, 785 (1924).

¹⁵ N. BOHR, Philosophic. Mag. **26**, 1, Nr 476 & 857 (1913).

similarly the conservation of momentum, would become statistical laws. The authors of this theory assumed that, though the rays are propagated as spherical waves the motion of the photoelectrons would be the same as if they were ejected by photons. It has thus been difficult to devise a photoelectric experiment which would distinguish between this "virtual radiation" hypothesis and that of photons. The degree of success that has attended the application of the photon hypothesis to the motion of photoelectrons has however come directly from the application of the conservation principles to the individual action of a photon on an electron. The power of these principles as applied to this case is surprising if the assumption is correct that they are only statistically valid.

Quantum Phenomena Associated with the Scattering of X-rays. We have seen that EINSTEIN'S hypothesis of corpuscular units of radiant energy gives a satisfactory account of the photoelectric effect. As JEANS has significantly remarked, however, EINSTEIN invented the photon hypothesis just to account for this one effect, and it is not surprising that it should account for it well. In order to carry any great weight, the hypothesis should also be found applicable to some phenomena of widely different character. Just such phenomena have recently been found associated with the scattering of x-rays—the change in wave-length of the scattered rays, and the recoil electrons associated with them.

The earliest experiments on secondary x-rays and γ -rays showed a difference in the penetrating power of the primary and the secondary rays. BARKLA²¹ and his collaborators showed that the secondary rays from the heavy elements consisted largely of fluorescent radiations characteristic of the radiator, and that it was the presence of these softer rays which was chiefly responsible for the great absorption of the secondary rays. When later experiments showed a measurable difference in penetration even for light elements such as carbon, from which no fluorescent radiation appears, it was natural to ascribe this difference to a new type of fluorescent radiation, similar to the K and L types, but of shorter wave-length²². Careful absorption measurements²³ failed however to reveal any critical absorption limit for these assumed "J" radiations similar to those corresponding to the fluorescent K and L radiations. Moreover, direct spectroscopic observations²⁴ failed to reveal the existence of any spectrum lines under

conditions with which the supposed J rays should appear. It thus became evident that the softening of the secondary x-rays from the lighter elements was due to a different kind of process than the softening of the secondary rays from heavy elements where fluorescent x-rays are present.

According to the usual electron theory of x-ray scattering, the primary waves set the electrons into forced oscillation, and they, because of their accelerations, reradiate x-rays in all directions. It is thus obvious that the scattered rays will be of the same frequency as the primary rays which set the electrons in motion. A series of skillfully devised absorption experiments, performed by J. A. GRAY²⁵, showed however that both in the case of x-rays and γ -rays an increase in wave-length accompanies the scattering of the rays by light elements. When spectroscopic studies were made²⁶ they likewise revealed lines in the spectrum of the scattered rays corresponding to those in the primary beam, but with each line displaced slightly toward the longer wave-lengths. These spectra had the advantage over the absorption measurements of affording a quantitative determination of the change in wave-length, which gave a basis for its theoretical interpretation.

The photon conception gives a simple interpretation of this phenomenon. If we suppose that each x-ray photon is deflected by a single electron, the electron will recoil from the impact. That is, part of the photon's energy is spent in setting the electron in motion, so the photon has less energy after deflection than before. The problem is very similar to that of the elastic collision of a light ball with a heavy one. If we assume that the energy and momentum are conserved in the process we can calculate the loss in energy and hence the increase in wave-length of a photon which is scattered at an angle φ with the primary ray. We thus find²⁷ for the increase in wave-length,

$$\delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos\varphi), \quad (5)$$

where h is again PLANCK'S constant, m is the mass of the electron and c is the velocity of light. The electron at the same time recoils from the photon at an angle θ given by,

$$\cot\theta = -(1 + \alpha) \tan \frac{1}{2}\varphi, \quad (6)$$

where

$$\alpha = \frac{h}{mc\lambda},$$

and the kinetic energy of the recoiling electron is

$$E_{\text{kin}} = h\nu \frac{2\alpha \cos^2\theta}{(1 + \alpha)^2 - \alpha^2 \cos^2\theta}. \quad (7)$$

²⁵ J. A. GRAY, *Philosophic. Mag.* **26**, 611 (1913); *J. Frank Inst.*, November 1920, 643.

²⁶ A. H. COMPTON, *Bull. nat. res. Coun.* **1922**, Nr 20; *Physic. Rev.* **22**, 409 (1923).

²⁷ A. H. COMPTON, *Physic. Rev.* **22**, 483 (1923); P. DEBYE, *Physik. Z.* **24**, 161 (1923).

²¹ C. G. BARKLA and C. A. SADLER, *Philosophic. Mag.* **16**, 550 (1908).

²² C. G. BARKLA and Miss WHITE, *Philosophic. Mag.* **34**, 270 (1917); J. LAUB, *Ann. Physique* **46**, 785 (1915); J. A. CROWTHER, *Philosophic. Mag.* **42**, 719 (1921).

²³ RICHTMYER and GRANT, *Physic. Rev.* **15**, 547 (1920).

²⁴ DUANE and SHIMIZU, *Physic. Rev.* **13**, 288 (1919); **14**, 389 (1919).

Until very recently the experiments showed just two lines in the spectrum of the scattered rays corresponding to each line of the primary ray. Of these lines one, the "unmodified line", is of very nearly the same wave-length as the primary ray, whereas the second, or "modified line", though apparently somewhat broadened, has its center of gravity shifted by approximately the amount predicted by equation (5). According to experiments by KALLMAN and MARK²⁸ and by SHARP²⁹ the agreement between the theoretical and the observed shift is precise to within a small fraction of 1 per cent.

Within the last year DAVIS and MITCHELL³⁰, using their high resolving power double crystal spectrometer, have found that the "unmodified line" has a complex structure, with one line of the same wave-length as the primary rays and with a group of other lines each of whose frequencies differs from that of the primary beam by approximately the limiting frequency of some energy level in the normal atom. Thus there is a line whose frequency is given approximately by the relation,

$$h\nu'' = h\nu - h\nu_K \quad (8)$$

where ν is the primary frequency and $h\nu_K$ is the energy of the K energy level. Such lines may be accounted for by supposing that the incident photon spends enough energy upon the atom to release a K electron (or to transfer it to an outside orbit) and then escapes from the atom with its remaining energy. The process is thus analogous to the photoelectric effect, where, however, the photon instead of the electron escapes with the energy remaining after the electron has been removed from its original orbit. These lines seem to be the x-ray analogues of the Raman lines, which had been discovered³¹ a few months earlier in the visible spectrum.

Very recent experiments by DAVIS and PURKS³² have shown a similar fine structure in the modified line. Such a structure is consistent with the photon conception of the scattering process, and had indeed been predicted on this basis by the writer¹¹ using certain assumptions regarding the action of the photon on bound electrons. The experiments of SHARP²⁹ and DU MOND³⁴, however, seem to indicate a broad and almost structureless modified line, which would seem to be in disagreement with the results of DAVIS and PURKS. The spectra obtained by the latter investigators also show a change in wave-length which is

almost 10 per cent less than that predicted by equation (5), a result difficult to reconcile with the observations of other recent experiments. It is important to settle these differences in the detailed experimental results, because they are of significance regarding the manner in which a photon acts upon an electron bound within an atom. There is in these experiments, however, no evidence of a disagreement with the basic corpuscular theory from which equation (5) was derived.

Recoil Electrons. From the close agreement between the theoretical and the observed wave-lengths of the scattered rays, the recoil electrons predicted by the photon theory of scattering were locked for with some confidence. When this theory was proposed, there was no direct evidence for the existence of such electrons, though indirect evidence suggested³⁵ that the secondary x-rays ejected from matter by hard x-rays are mostly of this type. Within a few months of their prediction, however, C. T. R. WILSON³⁶ and W. BOTHE³⁷ independently announced their discovery. The recoil electrons show as short tracks in the cloud expansion photographs, pointed in the direction of the primary beam, mixed among the much longer tracks due to the photoelectrons ejected by the x-rays.

Perhaps the most convincing reason for associating these short tracks with the scattered x-rays comes from a study of their number. Each photoelectron in a cloud photograph represents a quantum of truly absorbed x-ray energy. If the short tracks are due to recoil electrons, each one should represent the scattering of a photon. Thus the ratio Nr/Np of the number of short tracks to the number of long tracks should be the same as the ratio σ/r of the scattered to the truly absorbed energy when the x-rays pass through air. The latter ratio is known from absorption measurements, and the former ratio can be determined by counting the tracks on the photographs. The satisfactory agreement between the two ratios for x-rays of different wave-lengths means that on the average there is about one quantum of energy scattered for each short track that is produced.

This result is in itself contrary to the predictions of the classical wave theory, since on this basis all the energy spent on a free electron (except the insignificant effect of radiation pressure) should reappear as scattered x-rays. In these experiments on the contrary, 5 or 10 per cent as much energy appears in the motion of the recoil electrons as in the scattered x-rays.

²⁸ H. KALLMAN and H. MARK, *Naturwiss.* **13**, 297 (1925).

²⁹ H. M. SHARP, *Physic. Rev.* **26**, 691 (1925).

³⁰ B. DAVIS and D. P. MITCHELL, *Physic. Rev.* **32**, 331 (1928).

³¹ C. V. RAMAN, *Indian J. Phys.* **2**, 387 (1928).

³² B. DAVIS and H. PURKS, *Physic. Rev.* June 1929.

³³ A. H. COMPTON, *Physic. Rev.* **24**, 168 (1924).

³⁴ J. W. M. DU MOND, *Physic. Rev.* **33**, 643 (1929).

³⁵ A. H. COMPTON, *Bull. nat. res. Coun.* **1922**, Nr 20, 27.

³⁶ C. T. R. WILSON, *Proc. roy. Soc. Lond.* **104**, 1 (1923).

³⁷ W. BOTHE, *Z. Physik* **16**, 319 (1923); **20**, 237 (1923).

That these short tracks correspond to the recoil electrons predicted by the photon theory of scattering becomes clear from a study of their energies. The energy of an electron which produces a track in an expansion chamber can be calculated from the range of the track. The ranges of the tracks which start in different directions have been studied³⁸, using primary x-rays of different wave-lengths, with the result that equation (7) has been satisfactorily verified. A more accurate check on these recoil electron energies has recently been made by BLESS³⁹, using a magnetic spectrometer, and with results wholly consistent with the theory.

In view of the fact that electrons of the recoil type were unknown when the photon theory of scattering was presented, their existence, and the close agreement with the predictions as to their number, direction and velocity, supply strong evidence in favor of the photon hypothesis.

Interpretation of these Experiments. It is impossible to account for scattered rays of altered frequency, and for the existence of the recoil electrons, if we assume that x-rays consist of electromagnetic waves in the ordinary sense. Yet some progress has been made on the basis of semi-classical theories. It is an interesting fact that the wave-length of the scattered ray according to equation (5) varies with the angle just as one would expect from a Doppler effect if the rays are scattered from an electron moving in the direction of the primary beam. Moreover, the velocity that must be assigned to the electron in order to give the proper magnitude to the change of wave-length is that which the electron would acquire by radiation pressure if it should absorb a quantum of the incident rays. Several writers⁴⁰ have therefore assumed that an electron takes from the incident beam a whole quantum of the incident radiation, and then emits this energy as a spherical wave while moving forward with high velocity. There is, however, the difficulty that this theory predicts recoil electrons all moving in the same direction and with the same velocity. The experiments show, on the other hand, a variety of directions and velocities, with the velocity and direction correlated as demanded by the photon hypothesis. Moreover, the maximum range of the recoil electrons, though in agreement with the predictions of the photon theory, is found³⁸ to be some four times as great as that predicted by this semi-classical theory.

There is nothing in these experiments, however, which is inconsistent with the idea of virtual

oscillators continually scattering virtual radiation. In order to account for the change of wave-length on this view, BOHR, KRAMERS and SLATER assumed²⁰ that the virtual oscillators scatter as if moving in the direction of the primary beam, accounting for the change in wave-length as a Doppler effect. They then suppose that occasionally an electron, excited by the primary virtual rays, will suddenly move forward as if it had received the momentum of a photon. Though we have seen that the electrons move in a variety of different directions, the theory could easily be extended to include the type of motion that is actually observed. It is difficult, however, to see how such a theory could by itself predict the change in wave-length and the motion of the recoil electrons.

We may conclude that the photon theory predicts quantitatively and in detail the change of wave-length of the scattered x-rays and the characteristics of the recoil electrons. The virtual radiation theory is probably not inconsistent with these experiments, but is incapable of predicting the results. The classical theory is altogether helpless to deal with these phenomena.

Experiments with Individual Radiation Quanta.

We have seen that while these experiments on the photoelectric effect and on the scattering of x-rays give results which cannot be reconciled with the classical picture of electromagnetic waves, they do not suffice to distinguish between the photon theory and the theory of virtual radiation. The latter theory succeeded in avoiding the difficulties of the classical theory by considering the conservation of energy and momentum as only statistically valid. If experiments can be performed on the interaction of individual photons and electrons, it should be possible to make a direct test of the conservation principles, and to distinguish between the virtual radiation hypothesis and that of photons. Three important experiments of this type have been reported.

(1) *Test for Coincidences with Fluorescent X-Rays.* BOTHE has performed an experiment⁴¹ in which fluorescent rays from a thin copper foil are excited by a beam of incident x-rays. Two point counters of the type developed by GEIGER are mounted, one on either side of the foil, in each of which an average of 1 photoelectron is recorded for about 20 quanta radiated by the foil. If we assume that the fluorescent radiation is emitted in quanta of energy, but proceed in spherical waves in all directions, there should thus be about 1 chance in 20 that the recording of a photoelectron in one chamber should be simultaneous with the recording of a photoelectron in the other. The experiments showed no coincidences other than those which were explicable

³⁸ A. H. COMPTON and A. W. SIMON, *Physic. Rev.* 25, 306 (1925); J. M. NUTTALL and E. J. WILLIAMS, *Manchester Memoirs* 70, 1 (1926).

³⁹ A. A. BLESS, *Physic. Rev.* 30, 871 (1927).

⁴⁰ C. R. BAUER, *C. r. Acad. Sci. Paris* 177, 1211 (1923); C. T. R. WILSON, *Proc. roy. Soc. London* 104, 1 (1923); K. FORSTERLING, *Physik. Z.* 25, 313 (1924); O. HALPERN, *Z. Physik* 30, 153 (1924).

⁴¹ W. BOTHE, *Z. Physik* 37, 547 (1926).

by such sources as high speed beta particles which traverse both counting chambers.

This result is in accord with the photon hypothesis. For if a photon of fluorescent radiation produces a β -ray in one counting chamber it cannot traverse the second chamber. Coincidences should therefore not occur.

According to the virtual radiation hypothesis, however, coincidences should have been observed. For on this view the fluorescent K radiation is emitted by virtual oscillators associated with atoms in which there is a vacancy in the K shell. That is, the copper foil can emit fluorescent K radiation only during the short interval of time following the expulsion of a photoelectron from the K shell, until the shell is again occupied by another electron. This time interval is so short (less than 10^{-15} seconds) as to be sensibly instantaneous on the scale of BOTHE'S experiments. Since on this view the virtual radiation is emitted in spherical waves, the counting chambers on both sides of the foil should be simultaneously affected, and coincident pulses in the two chambers should frequently occur. The results of the experiment are thus contrary to the predictions of the virtual radiation hypothesis.

(2) *Coincidences of Scattered X-Rays and Recoil Electrons.* We have seen that according to BOHR, KRAMERS and SLATER'S theory, virtual radiation is being continually scattered by matter traversed by x-rays, but only occasionally is a recoil electron emitted. This is in sharp contrast with the photon theory, according to which a recoil electron appears every time a photon is scattered. A crucial test between these two points of view is afforded by an experiment devised and brilliantly performed by BOTHE and GEIGER⁴². X-rays were passed through hydrogen gas, and the resulting recoil electrons and scattered rays were detected by means of two point counters on opposite sides of the column of gas. The chamber for counting recoil electrons was left open, but a thin sheet of platinum prevented the recoil electrons from entering the chamber for counting the scattered rays. The impulses from the counting chambers were recorded on a moving photographic film.

In observation over a period of five hours 66 coincidences between the impulses due to recoil electrons and the scattered rays were observed. BOTHE and GEIGER estimated that according to the virtual radiation theory the chance was only 1 in 400000 that so many coincidences should have occurred. This result is therefore in accord with the predictions of the photon theory, but is directly contrary to the statistical view of the scattering process.

(3) *Directional Emission of Scattered X-Rays.* According to the photon theory, we have a definite relation (equation 6) between the angle at which the photon is scattered and the angle at which the

⁴² W. BOTHE and H. GEIGER, Z. Physik 26, 44 (1924); 32, 639 (1925).

recoil electron is ejected. But according to any form of spreading wave theory, including that of BOHR, KRAMERS and SLATER, the scattered rays may produce effects in any direction whatever, and there should be no correlation between the direction in which a recoil electron proceeds and the direction in which the scattered x-ray produces an effect. A test to see whether such a relation exists has been made⁴³, using a cloud expansion apparatus, in the manner shown diagrammatically in figure 1. Each recoil electron produces a visible track, and occasionally a secondary track is produced by the scattered x-ray before it escapes from the chamber. When but one recoil electron appears on the same plate with the track due to the scattered rays, it is possible to tell at once whether the angles

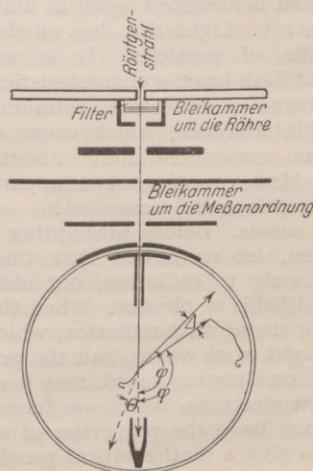


Fig. 1. Ein Elektron, das im Winkel θ zurückgestoßen wird, gehört zu einem Röntgenstrahlquant, das im Winkel φ abgelenkt ist. Zeitschrift für technische Phys.

satisfy equation (6). If two or three recoil tracks appear, the measurements on each track can be appropriately weighted.

Of 850 plates taken in the final series of readings 38 show both recoil tracks and secondary β -ray tracks. On 18 of these plates the observed angle φ is within 20 degrees of the angle calculated from the measured value of θ , while the other 20 tracks are distributed at random angles. This ratio 18 : 20 is about that to be expected for the ratio of the rays scattered by the part of the air from which the recoil tracks could be measured to the stray rays from various sources. There is only about 1 chance in 250 that so many secondary β -rays should have appeared at the theoretical angle.

This result means that associated with each recoil electron there is scattered x-ray energy sufficient to produce a β -ray, and proceeding in a direction determined at the moment of ejection

⁴³ A. H. COMPTON and A. W. SIMON, Physic. Rev. 26, 289 (1925).

of the recoil electron. In other words, the scattered x-rays proceed in directed units of radiant energy.

This result, like those of the previous two experiments, is irreconcilable with the virtual radiation hypothesis of the production of recoil and photo electrons. On the other hand all of these experiments with individual radiation quanta are in complete accord with the predictions of the photon theory.

The paradox of Waves and Particles.

Experiments on the photoelectric effect and on scattered x-rays, taken together with these experiments on the individual interactions of radiation and electrons, show therefore that radiation is emitted in units, is propagated in definite directions, and is absorbed again in units of undiminished energy. Light thus has all the essential characteristics of particles. It is well known however that light has the characteristics of waves. The phenomena of reflection, refraction, polarization and interference, which occur with light, can leave no reasonable doubt about its wave properties. How can these two apparently conflicting conceptions be reconciled?

Electron waves. Before attempting to answer this question, let us notice that this dilemma applies not only to radiation, but also to other fundamental fields of physics. When the evidence was growing strong that radiation, which we have always thought of as waves, had the properties of particles, L. DE BROGLIE asked, may it not then be possible that electrons, which we have known as particles, may have the properties of waves? He was able to give a mathematical proof⁴⁴ that the dynamics of any particle may be expressed in terms of the propagation of a group of waves. That is, the particle may be replaced by a train of waves — the two, so far as their motion is concerned may be made mathematically equivalent. The motion of a particle in a straight line is represented by a plane wave. The wave-length is determined by the momentum of the particle. Thus just as the momentum of a photon is

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda},$$

so the wave-length of a moving electron is given by

$$m v = \frac{h}{\lambda}$$

or

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (9)$$

In C. T. R. WILSON'S cloud expansion photographs we have ocular evidence that electrons are very real particles indeed. Nevertheless de BROGLIE'S suggestion that they should act as waves has been subjected to experimental test by DAVISSON

⁴⁴ L. DE BROGLIE, *Philosophic. Mag.* 47, 446 (1924); Thesis, Paris 1924.

and GERMER⁴⁵ and later by G. P. THOMSON⁴⁶, RUPP⁴⁷, KIKUCHI⁴⁸ and others.

For our present purpose we may describe THOMSON'S experiment, which is typical of them all. His experiment is analogous to those in which DEBYE and SCHERRER⁴⁹ and HULL⁵⁰ secured diffraction patterns of x-ray by passing them through powdered crystals placed some distance in front of a photographic plate. THOMSON replaced the x-ray beam with a stream of cathode rays (falling through about 30000 volts potential difference), and the mass of powdered crystals with a sheet of gold leaf. The resulting photographs showed the same kind of diffraction pattern as that obtained when x-ray pass through gold leaf. Indeed from the size of the diffraction rings the wave-length of the cathode rays could be calculated, and was found to be just that predicted by DE BROGLIE'S formula (9). If the diffraction of x-rays by crystals proves that they are waves, this diffraction of cathode rays establishes equally the wave characteristics of electrons.

We are thus faced with the fact that the fundamental things in nature, matter and radiation, present to us a dual aspect. In certain ways they act like particles, in others like waves. The experiments tell us that we must seize both horns of the dilemma.

A Suggested Solution. During the last few years there has gradually developed a solution of this puzzle, which though at first rather difficult to grasp seems to be free from logical contradictions and essentially capable of describing the phenomena which our experiments reveal. A mention of some of the names connected with this development will suggest some of the complexities through which the theory has gradually gone. There are L. DE BROGLIE, DUANE, SLATER, SCHRÖDINGER, HEISENBERG, BOHR and DIRAC, among others, who have contributed to the growth of this explanation⁵¹. The point of departure of this theory is DE BROGLIE'S proof, mentioned above, that the motion of a particle may be expressed in terms of the propagation of a group of waves. In the case of the photon, this wave may be taken as the ordinary electromagnetic wave. The wave corresponding to the moving electron is generally called by the name of its inventor, a DE BROGLIE wave.

Consider, for example, the deflection of a photon by an electron on this basis, that is, the

⁴⁵ C. J. DAVISSON and L. H. GERMER, 30, 705 (1927).

⁴⁶ G. P. THOMSON, *Proc. roy. Soc. Lond.* 117, 600 (1928); 119, 651 (1928).

⁴⁷ E. RUPP, *Ann. Physik* 85, 981 (1928).

⁴⁸ S. KIKUCHI, *Jap. J. of Phys.* 5, 83 (1928).

⁴⁹ DEBYE and SCHERRER, *Physik. Z.* 17, 277 (1916).

⁵⁰ A. W. HULL, *Physic. Rev.* 10, 661 (1917).

⁵¹ A review of the development of this theory is given in the report of the fifth Solvay Congress, "Electrons et Photons", Brussels, 1928, written chiefly by W. L. Bragg, A. H. COMPTON, L. DE BROGLIE, E. SCHRÖDINGER, W. HEISENBERG and N. BOHR.

scattering of an x-ray⁵². The incident photon is represented by a train of plane electromagnetic waves. The recoiling electron is likewise represented by a train of plane DE BROGLIE waves propagated in the direction of recoil. These electron waves form a kind of grating by which the incident electromagnetic waves are diffracted. The diffracted waves represent in turn the deflected photon. They are increased in wave-length by the diffraction because the grating is receding, resulting in a DOPPLER effect.

In this solution of the problem we note that before we could determine the direction in which the x-ray was to be deflected, it was necessary to know the direction of recoil of the electron. In this respect the solution is indeterminate; but its indeterminateness corresponds to an indeterminateness in the experiment itself. There is no way of performing the experiment so as to make the electron recoil in a definite direction as a result of an encounter with a photon. It is a beauty of the theory that it is determinate only where the experiment itself is determinate, and leaves arbitrary those parameters which the experiment is incapable of defining.

It is not usually possible to describe the motion of either a beam of light or a beam of electrons without introducing both the concepts of particles and waves. There are certain localized regions in which at a certain moment energy exists, and this may be taken as a definition of what we mean by a particle. But in predicting where these localized positions are to be at a later instant, a consideration of the propagation of the corresponding waves is usually our most satisfactory mode of attack.

Attention should be called to the fact that the electromagnetic waves and the DE BROGLIE waves are according to this theory waves of probability. Consider as an example the diffraction pattern of a beam of light or of electrons, reflected from a ruled grating, and falling on a photographic plate. In the intense portion of the diffraction pattern there is a high probability that a grain of the photographic plate will be affected. In corpuscular language, there is a high probability that a photon or electron, as the case may be, will strike this portion of the plate. Where the diffraction pattern is of zero intensity, the probability of a particle striking is zero, and the plate is unaffected. Thus there is a high probability that a photon will be present where the „inten-

sity“ of an electromagnetic wave is great, and a lesser probability where this „intensity“ is smaller.

It is a corollary that the energy of the radiation lies in the photons, and not in the waves. For we mean by energy the ability to do work, and we find that when radiation does anything it acts in particles.

In this connection it may be noted that this wave-mechanics theory does not enable us to locate a photon or an electron definitely except at the instant at which it interacts with another particle. When it activates a grain on a photographic plate, or ionizes an atom which may be observed in a cloud expansion chamber, we can say that the particle was at that point at the instant of the event. But in between such events the particle can not be definitely located. Some positions are more probable than others, in proportion as the corresponding wave is more intense in these positions. But there is no definite position that can be assigned to the particle in between its actions on other particles. Thus it becomes meaningless to attempt to assign any definite path to a particle. It is like assigning a definite path to a ray of light: the more sharply we try to define it by narrow slits the more widely the ray is spread by diffraction.

Perhaps enough has been said to show that by grasping both horns we have found it possible to overcome the dilemma. Though no simple picture has been invented affording a mechanical model of a light ray, by combining the notions of waves and particles a logically consistent theory has been devised which seems essentially capable of accounting for the properties of light as we know them.

Starting with PLANCK's epoch making suggestion that radiation is emitted in discrete units proportional to the frequency, we have thus seen how EINSTEIN was led to suggest corpuscular quanta of radiation or photons in order to account for the photoelectric effect, and how recent experiments with x-rays, especially those with individual x-ray quanta, have seemed to establish this corpuscular hypothesis. Yet we have long known that light has the characteristics of waves. For centuries it has been supposed that the two conceptions are contradictory. Goaded on, however by the obstinate experiments, we seem to have found a way out. We continue to think of light as propagated as electromagnetic waves; yet the energy of the light is concentrated in particles associated with the waves, and whenever the light does something it does it as particles.

⁵² E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik 82, 257 (1927).

Die Bedeutung der Quantentheorie für die Chemie.

VON F. LONDON, Berlin.

Inhaltsverzeichnis.

I. Allgemeine Vorbemerkungen.

- § 1. Einleitung.
- § 2. Das Problem der chemischen Wechselwirkung in der BOHRschen Theorie.
- § 3. Einiges über den Inhalt quantenmechanischer Aussagen.

II. Chemische Statik.

- § 1. Quantenmechanische Berechnung der Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome.
- § 2. Pauli-Prinzip und Elektronendrall.
- § 3. Die quantenmechanischen Reaktionsmöglichkeiten zweier beliebiger Atome.
- § 4. Chemische Deutung der quantenmechanischen Reaktionsmöglichkeiten.
- § 5. Homöopolare Valenz und Multiplettstruktur.
- § 6. Spektroskopische Methoden zur Prüfung des Bindungscharakters.
- § 7. Quantenmechanische Theorie der heteropolaren Bindung.

III. Chemische Kinetik.

- § 1. Vorbemerkungen.
- § 2. Die Superposition von homöopolaren Bindungskräften.
- § 3. Quantenmechanische Theorie der elementaren chemischen Reaktion und der Aktivierung.
- § 4. Quantenmechanische Deutung der anomal großen Wirkungsquerschnitte bei der Energieübertragung.

I. Allgemeine Vorbemerkungen.

§ 1. Einleitung.

Die Idee von der atomistischen Natur der Materie war von der jungen chemischen Wissenschaft bereits in ihren ersten theoretischen Ansätzen in den grundlegenden Entdeckungen DALTONS, AVOGADROS und späterhin FARADAYS zu einer kraftvollen wissenschaftlichen Hypothese ausgestaltet worden. Aber für ihre weitere Entwicklung hat diese Idee von seiten der Chemie wenig Nahrung empfangen. Der atomistische Gedanke hat sich zunächst lange Zeit abseits von den großen Fortschritten der Chemie wesentlich an dem Studium eines verhältnismäßig engbegrenzten Bereichs von physikalischen Phänomenen orientiert. Die theoretische Durchdringung dieser Erscheinungen hat jene folgeschwere Vertiefung unserer Auffassungen von den dynamischen Gesetzen in den kleinsten Dimensionen nach sich gezogen, welche mit der Auffindung der Quantenlehre begann und nach einem Vierteljahrhundert revolutionärer Umwälzungen unserer grundlegendsten Anschauungen gegenwärtig in der Quantenmechanik eine allmählich sich abklärende Gestalt gewonnen hat.

Wenn die Chemie auf die Entwicklung der Atomdynamik auch von verhältnismäßig geringem Einfluß gewesen ist, so ist sie doch das eigentliche Feld derselben, und wenn die Quantentheorie in erster Linie zwar zunächst als eine *Theorie des Aufbaus*

der einzelnen Atome aus ihren Bestandteilen entwickelt wurde, so wird man doch von ihr erwarten, daß sie auch auf die Probleme der *gegenseitigen Kraftwirkungen mehrerer Atome* untereinander anwendbar ist, und daß sie den Sinn der auf empirischem Wege gefundenen Regeln der Chemiker zu enträtseln vermag, indem sie diese Regeln in Zusammenhang mit dem Aufbau der Atome bringt und einer quantitativen Behandlung zuführt. So stellt das umfassende Tatsachenwissen der Chemie, dessen geheimnisvolle Ordnung in der Sprache der chemischen Formeln ihren symbolischen Ausdruck fand, der heutigen Atomtheorie eines ihrer eindringlichsten und reizvollsten Probleme.

§ 2. Das Problem der chemischen Wechselwirkung in der Bohrschen Theorie.

Bereits im Zusammenhang mit dem *Bohrschen Atommodell* war für einen Teil der chemischen Verbindungen, die sog. *heteropolaren Bindungen*, ein gewisses Verständnis gewonnen worden durch die Theorie von KOSSEL und LEWIS¹, in welcher *elektrostatische* Kräfte als ausschlaggebend für die Bindung angesehen wurden.

Aber die Versuche², nun genauer im einzelnen die Wechselwirkungen von Atomen unter Zugrundelegung der BOHRschen Theorie zu studieren, scheiterten an der Schwierigkeit, daß dieses Problem im Sinne der „klassischen“ Quantentheorie *kein bestimmtes* war. Durch Angabe der BOHRschen Bahnen der beiden miteinander reagierenden Atome bzw. Ionen ist noch in keiner Weise festgelegt, in welchen *Phasenbeziehungen* die Elektronen verschiedener Atome in ihren Bahnen zueinander stehen. Je nach der zufälligen Phaseneinstellung wäre aber insbesondere bei neutralen Atomen Anziehung oder Abstoßung in kontinuierlichem Übergang zu entnehmen, und auch bei Ionen resultierte aus demselben Grunde keine vollständige Bestimmtheit des gegenseitigen Verhaltens, in krassem Gegensatz zu den klaren Verhältnissen, welche die Chemie bei den Reaktionsweisen der Atome vorgefunden hat. Man hatte schon damals den Glauben gehabt und auch den Versuch gemacht, durch eine *Erweiterung der Bohrschen Theorie* zum Ziele zu kommen und das Problem der Wechselwirkung von Atomen durch *postulierte* Phasenbeziehungen eindeutig zu machen³. Aber diese Versuche führten nicht zu einem befriedigenden Erfolg.

Es ist weiterhin auch daran zu erinnern, daß die Theorie von KOSSEL in ihrem Hauptpunkte

¹ W. KOSSEL, Ann. Physik 49, 229 (1916); G. N. LEWIS, J. amer. chem. Soc. 38, 762 (1916).

² Insbesondere M. BORN und A. LANDÉ, Berl. Ber. 1918, 1048; Verh. dtsh. Phys. Ges. 20, 210 (1918).

³ M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik 14, 44 (1923); L. NORDHEIM, Z. Physik 19, 69 (1923).

mehr ein Problem statuierte, als eine Antwort zu geben vermochte, wenn in ihr eine gewisse „Vorliebe“ der Atome für die Bildung sog. abgeschlossener Elektronenschalen *postuliert* wurde, welche Vorliebe mit den Mitteln der BOHRschen Theorie nicht befriedigend erklärt werden konnte. Immerhin war es unter *Zugrundelegung dieses Postulates* wenigstens für die *heteropolaren* Verbindungen erkannt, welcher Art Kräfte sie zusammenhalten und dadurch eine gewisse Übersicht über viele Eigenschaften dieser Verbindungen erschlossen. Aber für die große Zahl der sog. *homöopolaren* Verbindungen war diese Erklärungsweise nicht anwendbar.

Die Versuche, auf dem Boden der BOHRschen Theorie die Kräfte zwischen *neutralen* Atomen elektrisch zu deuten, litten daran, daß „neutrale“ Atome (im Gegensatz zu Ionen) eben neutral sind, daß sie keine festen Kraftzentren, wie die Chemie es fordert, darstellen, und erst unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Atome sich gegenseitig *polarisieren* und statistisch Bevorzugen bestimmter Phasenbeziehungen im Sinne eines „Richt“effektes eintreten, konnte von schwachen Kräften der neutralen Atome aufeinander geredet werden, welche man mit den VAN DER WAALSschen Kräften in Zusammenhang zu bringen suchte. Aber dieses Kräftespiel hatte keine Ähnlichkeit mit dem, welches der Chemie bereits auf empirischem Wege bekannt war. Es fehlte hier offenbar noch die Kenntnis des zugrunde liegenden *Elementarvorganges*.

§ 3. Einiges über den Inhalt quantenmechanischer Aussagen¹.

Es ist wohl einer der bemerkenswertesten und folgenschwersten Züge der Quantenmechanik, daß ihre Aussagen prinzipiell *inhaltsärmer* sind als die der klassischen Mechanik und daß ihre Gesetze *notwendige Verknüpfungen zwischen* derartig *inhaltsärmeren Aussagen* darstellen. Infolgedessen sind Probleme, welche innerhalb der klassischen Mechanik noch ungenügend determiniert waren, unter den Gesichtspunkten der neuen Mechanik überhaupt erst zu *bestimmten* Problemen geworden.

In der *Quantenmechanik* ist der Begriff der *Phase* bei vorgegebenem² stationären Zustande gänzlich *verwischen*, sie abstrahiert von jeder *speziellen* Phasenwahl, indem sie *sämtliche Möglichkeiten der Phasen simultan* ins Auge faßt und nur die *Häufigkeit* ihres Auftretens durch Angabe der Dichte eines Kontinuums, der sog. *Schrödingerschen Ladungswolke*, *statistisch* beschreibt. Man kann sich ein *rohes* Bild von der Verteilung dieser Wolke machen, wenn man sich *sämtliche Bahnkurven*, welche nach der

¹ Genaueres hierüber s. P. A. M. DIRAC, Proc. roy. Soc. 113, 621 (1927); W. HEISENBERG, Z. Physik 43, 172 (1927); H. WEYL, Z. Physik 46, 1 (1927); N. BOHR, Naturw. 16, 245 (1928).

² Das heißt, durch seine Quantenzahlen vorgegeben.

klassischen Theorie durch Variieren der Phasen bei Festhalten der Quantenzahlen entstehen, auf einmal realisiert denkt. Der Unterschied ist nur der, daß man die Beschaffenheit und die Dynamik der Wolke nicht durch nachträgliches Verschmieren der klassischen Bewegungen, sondern unmittelbar — wie bei jeder Dynamik eines Kontinuums — durch eine *partielle Differentialgleichung*, die *Schrödingersche Wellengleichung*, beschreibt. Dementsprechend tritt an Stelle des „Knäuels“ der klassischen Bahnkurven eine gleichmäßiger verteilte Wolke, deren Hauptbestandteil zwar in der Gegend der klassischen Bewegung lokalisiert ist, die aber im übrigen ohne scharfe Grenzen sich bis ins Unendliche allmählich verlierend erstreckt. Für ein Wasserstoffatom im Grundzustande klingt beispielsweise die Dichte dieser Wolke ab wie $e^{-2\frac{r}{a_0}}$ (a_0 = Radius der BOHRschen Bahn $5,3 \cdot 10^{-9}$ cm).

Das *Entscheidende* ist nun, daß durch Angabe der Quantenzahlen die Beschreibung des Zustandes des Atoms und infolgedessen auch die Beantwortung aller Fragen über das Verhalten desselben im Sinne der Quantenmechanik bereits *erschöpfend* festgelegt ist, und daß für die Angabe einer weiteren Reihe von Integrationskonstanten, wie der Phasen der klassischen Theorie, kein Platz vorhanden ist. Hiermit ist gegenüber der BOHRschen Theorie ein prinzipiell ganz neuer Gesichtspunkt für die Auffassung eines mechanischen Systems gewonnen, welcher den Atomen einen Grad von Individualität verleiht, wie er mit den Mitteln der klassischen Mechanik gar nicht zu verstehen gewesen wäre.

Die Bestimmung der Wechselwirkung von zwei quantenmechanischen Systemen wäre in diesem Sinne ein vollkommen determiniertes Problem, wenn nicht infolge der *absoluten Gleichheit der Elektronen* in der Quantenmechanik eine *neue Erscheinung* auftreten würde, durch welche die Reaktionsweisen der Atome wiederum vieldeutig werden, allerdings nur endlich vieldeutig, welche Vieldeutigkeit nun aber nachträglich durch die hinzukommenden Aussagen des PAULI-Prinzips in einer sehr charakteristischen Weise wieder eingeschränkt wird. Wir wollen diese Verhältnisse an dem Beispiele der Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome zunächst etwas näher kennenlernen.

II. Chemische Statik.

Eines der wesentlichsten Resultate der quantenmechanischen Theorie der atomaren Wechselwirkung, welches hier vorweggenommen sei, ist die Erkenntnis, daß *der Prozeß der chemischen Bindung prinzipiell nicht an einen Quantensprung der Elektronen geknüpft* ist¹.

Auf diesem Umstande beruht die bisher fruchtbarste Methode, den chemischen Elementarprozeß einer quantenmechanischen Untersuchung zugänglich zu machen. Sie besteht darin, daß man von der Bewegung der Atome zunächst abstrahiert

¹ Selbstverständlich wird häufig dem eigentlichen Bindungsakt ein Elektronensprung *vorangehen*.

und sich für die Größe der Wechselwirkungsenergie bei *festgehaltener Lage der Atomkerne* in Abhängigkeit vom relativen Abstände derselben interessiert. Zweifellos kann diese Betrachtungsweise, welche man als „*Statik*“ der chemischen Kräfte zu bezeichnen hat, nur eine Seite des Vorganges der chemischen Reaktion beleuchten; wir werden sie im III. Teil durch Betrachtungen über die *chemische Kinetik* zu ergänzen haben.

Bestände der Bindungsakt wesentlich im Auftreten eines *Elektronensprunges* — vom Gesichtspunkt der BOHRschen Theorie aus konnte man es sich schwer anders vorstellen —, so wäre die isolierte Betrachtung einer *Statik* der chemischen Kräfte schlechterdings unmöglich. Denn das Entscheidende des Bindungsvorganges könnte dann an Hand einer statischen Betrachtung garnicht verfolgt werden.

§ 1. Quantenmechanische Berechnung der Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome¹.

Wir betrachten zwei Wasserstoffatome im Grundzustande. Jedes sei beschrieben durch seine *Schrödingersche* Schwingungsfunktion ψ bzw. φ . Sie lautet für das *erste* Atom, dessen Kern im Koordinationsanfangspunkt angenommen werde und dessen Elektronenort durch r_1 beschrieben sei,

$$\psi(r_1) = e^{-\frac{|r_1|}{a_0}} \cdot e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_0 t} \quad (1a)$$

(E_0 = Energie des Wasserstoffgrundzustandes.)

(a_0 = Radius der BOHRschen Bahn.)

Für das *zweite* Atom, dessen Kernlage durch den Vektor \mathfrak{R} und dessen Elektron durch r_2 beschrieben sei, lautet die Schwingungsfunktion entsprechend:

$$\varphi(r_2) = e^{-\frac{|\mathfrak{R}-r_2|}{a_0}} \cdot e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_0 t} \quad (1b)$$

Die Raumfunktionen $|\psi|^2$ bzw. $|\varphi|^2$ geben an jeder Stelle des Raumes die Dichte der oben genannten Ladungswolken an; sie beschreiben die räumliche Verteilung der Amplitudenquadrate eines stationären Schwingungsvorganges, welcher nach den Vorstellungen von DE BROGLIE und SCHRÖDINGER jedem der Atome zuzuordnen ist. Die *Frequenz* ν dieses Vorganges steht zu der *Energie* E_0 des Wasserstoffgrundzustandes in der Beziehung

$$\nu = \frac{E_0}{\hbar}.$$

Wenn man jetzt diese beiden Atome zu einem System zusammendenkt, *zunächst aber noch ohne Berücksichtigung einer dynamischen Koppelung*², so lehrt die Theorie der partiellen linearen Differentialgleichungen, daß man als Gesamtschwingung des *ganzen* Systems das *Produkt* dieser beiden

¹ W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik 44, 455 (1927). Eine Ergänzung jener Rechnungen gab V. SUGIURA, Z. Physik 45, 484 (1927).

² d. h. unter Abstraktion von jeglicher Wechselwirkung der Atome.

Einzel-schwingungen (1a, 1b) anzusehen hat, wobei sich die Frequenzen (und somit die Energien) additiv zusammensetzen.

Entsprechend nun den beiden Möglichkeiten, die Elektronen 1 und 2 auf die beiden Kerne zu verteilen, erhält man *zwei* solche Schwingungen, welche beide wegen der *völligen Gleichheit* der *Elektronen* von der gleichen Frequenz $2 \frac{E_0}{\hbar}$ und von der gleichen Energie $2 E_0$ sind, nämlich:

$$\psi(r_1) \varphi(r_2) \\ \psi(r_2) \varphi(r_1).$$

Berücksichtigt man jetzt die *Koppelung* der beiden Systeme, so tritt eine „*Resonanzverstärkung*“ dieser beiden ursprünglich gleichfrequenten Schwingungen ein; dieselben sind nicht mehr stationär, sondern, wenn ursprünglich eine von ihnen allein angeregt ist, so geht sie allmählich in die andere über; es bilden sich *Resonanzschwebungen* (ähnlich wie bei gekoppelten Systemen der gewöhnlichen Mechanik), welche sich als *Superposition* von *zwei stationären Hauptschwingungen* etwas *verschiedener Frequenz* darstellen lassen.

Die Rechnung ergibt für diese *Hauptschwingungen* einerseits eine in den Elektronen *symmetrische*, andererseits eine *antisymmetrische*¹ Gesamtschwingung, welche sich infolge der Resonanzverstärkung in ihrer Frequenz (und somit auch *Energie*) sehr charakteristisch voneinander unterscheiden:

$$\{\psi(r_1) \varphi(r_2) + \psi(r_2) \varphi(r_1)\} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_{\text{symm.}} t} \quad (2a)$$

$$\{\psi(r_1) \varphi(r_2) - \psi(r_2) \varphi(r_1)\} e^{\frac{2\pi i}{\hbar} E_{\text{antisymm.}} t} \quad (2b)$$

$\frac{1}{\hbar} E_{\text{symm.}}$ und $\frac{1}{\hbar} E_{\text{antisymm.}}$ geben die *Verstärkung* der Frequenzen für die beiden Hauptschwingungen an. Sie ist naturgemäß wesentlich von der Stärke der *Koppelung* der beiden Atome, d. h. vom Kernabstand $R = |\mathfrak{R}|$ abhängig; für $R = \infty$ verschwindet $E_{\text{symm.}}$ und $E_{\text{antisymm.}}$. Die *Superposition* der beiden Hauptschwingungen (2a und 2b) liefert die ursprünglichen nichtstationären Schwingungen $\psi(r_1) \varphi(r_2)$ bzw. $\psi(r_2) \varphi(r_1)$, im Wechsel von der Frequenz $\frac{E_{\text{antisymm.}} - E_{\text{symm.}}}{\hbar}$ ineinander übergehend.

Die Tatsache, daß man hier eine *Superposition* von zwei Hauptschwingungen verschiedener Frequenz antrifft, was so anmutet, als habe das System dementsprechend gleichsam *sowohl* die eine *wie* die andere zugehörige Energie $E_{\text{symm.}}$ wie $E_{\text{antisymm.}}$ gleichzeitig, hat man im Sinne der statistischen Interpretation quantenmechanischer Aussagen folgendermaßen aufzufassen: Bei einer Bestimmung der Energie des Systems mißt man stets *entweder* den einen *oder* den anderen Energiewert, wobei quantenmechanisch nur festgelegt

¹ Antisymmetrisch heißt eine Funktion, die bei Vertauschung ihrer Variablen das Vorzeichen wechselt.

ist, mit welcher *Wahrscheinlichkeit* jeder der beiden Fälle eintritt. Das „Sowohl-als-auch“ bezieht sich gleichsam auf eine *virtuelle Gesamtheit gleicher Systeme*, die statistische Alternative „entweder“ dagegen auf den vorliegenden Einzelfall¹.

In diesem Sinne hat daher jede der beiden Hauptschwingungen (2a und 2b) selbständige Bedeutung. Jede beschreibt für sich einzeln genommen einen *stationären Zustand* des aus den beiden Atomen zusammen gebildeten Gesamtsystems, dessen Eintreten nur statistisch geregelt ist.

Das Resultat der Rechnungen, welche bisher nur bis zur *ersten Näherung* durchgeführt wurden und die daher nur approximative Genauigkeit beanspruchen, ist in Fig. 1 aufgetragen. Die Energien $E_{\text{symm.}}$ und $E_{\text{antisymm.}}$ der beiden stationären Zustände sind als Funktion des Kernabstandes R dargestellt.

Man sieht, daß die zur *symmetrischen* Grundschwingung gehörende Energie ein ausgeprägtes Minimum besitzt. Dieses ist hinsichtlich Größe (3,2 Volt) und Lage ($R = 0,80 \text{ \AA}$) in sehr befriedigender Übereinstimmung mit der bei H_2 gemessenen *Dissoziationsenergie* (4,3 Volt) und dem Kernabstand ($R = 0,76 \text{ \AA}$) der Molekel². Das recht-

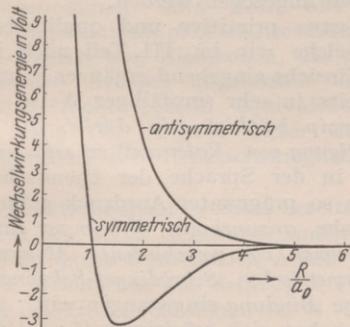


Fig. 1. Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome.

fertigt die Überzeugung, daß die exakte Durchführung der theoretischen Berechnung zu einer vollständigen Übereinstimmung mit dem Experiment führen dürfte.

Der andere Zustand, welcher *antisymmetrisch* in den Elektronen ist, liefert beständig Abstoßung; bei genauer Rechnung zeigt sich eine ganz schwache Anziehung von einigen Tausendstel Volt im Abstand von etwa $R \sim 5 \text{ \AA}$. Sie ist von der Größenordnung der VAN DER WAALSchen Anziehung und hat mit chemischer Bindung offenbar nichts zu tun; in den Maßverhältnissen der Fig. 1 würde man diese schwache Anziehung gar nicht zum Ausdruck bringen können.

¹ Genau entsprechend besagt die „Ladungswolke“ nicht, daß das Elektron sich *zugleich* an verschiedenen Orten, sondern, daß es an dem einen oder dem anderen Orte mit der jeweils durch die Dichte der Wolke angegebenen *Wahrscheinlichkeit* anzutreffen ist.

² Nach einem anderen Näherungsverfahren berechnete neuerdings S. C. WANG (Phys. Rev. 31, 579 [1928]) die Dissoziationsenergie zu 3,8 Volt, den Kernabstand zu 0,75 \AA .

Wir erhalten also das außerordentlich merkwürdige Resultat, zwei Wasserstoffatome können im Grundzustande auf *zweierlei Weise* miteinander reagieren, von welchen wir nur die eine als das Eingehen der homöopolaren Bindung H_2 ansehen möchten.

§ 2. Pauli-Prinzip und Elektronendrall.

Dieses Resultat scheint zunächst im Widerspruch mit der Behauptung in I, § 3 zu stehen, es sei nach Festlegung der Zustände der Atome durch ihre Quantenzahlen das Verhalten derselben *eindeutig* durch die Quantenmechanik determiniert. Der Sinn jener Behauptung bedarf in der Tat noch einer genaueren Erklärung: In der gegenwärtigen Formulierung der Quantenmechanik gelangt man *allerdings zunächst* zu der uns hier begegnenden Vieldeutigkeit. Diese Vieldeutigkeit beruhte, wie wir sahen, auf der *absoluten Gleichheit der Elektronen*, wodurch *noch ein anderer Zustand mit ins Spiel* gezogen wurde, der sich von dem ursprünglichen nur in der Verteilung der Elektronen 1 und 2 auf die beiden Kerne unterschied. Wären mehr als zwei Elektronen vorhanden, so würde die Vieldeutigkeit, wie wir später sehen werden, noch komplizierter sein.

Das von PAULI¹ aufgefundene „Äquivalenzverbot“, auch „PAULI-Prinzip“ genannt, hebt diese Vieldeutigkeit nachträglich wieder auf. Es behauptet, daß gewisse Zustände, welche sich zunächst aus der Quantenmechanik ergeben, in Wirklichkeit nicht existieren: Es sind *alle diejenigen Zustände auszuschließen, deren Schrödingersche Schwingungsfunktion von mehreren völlig gleichartigen Partikeln in der gleichen Weise abhängig, d. h. in ihren Koordinaten symmetrisch ist*. Dadurch reduziert sich, wie man allgemein zeigen kann, die Gesamtheit aller Schwingungsmöglichkeiten auf nur eine *einzige*, diejenige nämlich, welche in allen gleichen Partikeln *antisymmetrisch* ist.

Dies *nachträgliche Verbot* von ursprünglich *zu viel gelieferten Möglichkeiten* ist zweifellos ein Mangel der gegenwärtigen Fassung der Quantenmechanik. Es ist auch zu sagen, daß bereits Formulierungen der Theorie existieren², in welchen dieser prinzipielle Schönheitsfehler nicht besteht. Aber es scheint nicht angemessen, hier bereits diese sehr abstrakten und offenbar noch durchaus provisorischen Darstellungen zu verwenden. Jedenfalls ist das PAULI-Prinzip eine Aussage, deren Richtigkeit durch die gesamte Erfahrung über die Atomstrukturen im periodischen System gestützt wird und die durch ihren qualitativen Charakter eine der bestfundiertesten der ganzen Atomphysik darstellt.

Erst mit Berücksichtigung des PAULI-Prinzips ist die Behauptung in I, § 3 über die Eindeutigkeit

¹ W. PAULI, Z. Physik 31, 765 (1925). Seine quantenmechanische Formulierung erfuhr es durch W. HEISENBERG Z. Physik 38, 411 (1926) und P. A. M. DIRAC, Proc. Roy. Soc. 112, 661 (1926).

² P. JORDAN und E. WIGNER, Z. Physik 47, 681 (1928).

der quantenmechanischen Determination zutreffend.

Wäre hiermit die quantenmechanische Beschreibung schon vollständig, so würde das PAULI-Prinzip in dem bei uns vorliegenden Fall zweier Wasserstoffatome nur die antisymmetrische Schwingung zulassen; das ist aber gerade diejenige, welche Abstoßung liefert, und es gäbe keine Bindung zu einer H_2 -Molekel. Die Möglichkeit der *homöopolaren Chemie* beruht, wie wir zeigen wollen, ganz wesentlich auf der Tatsache, daß sich Elektronen noch in einer Eigenschaft voneinander unterscheiden können, die wir bisher völlig ignoriert haben, nämlich in der *Orientierung der Rotationsachsen ihrer Eigenrotationsbewegung*². Es gibt gleichsam zwei verschiedene Sorten von Elektronen, je nach der Richtung ihrer Drallvektoren (*parallel* oder *antiparallel* zu einer magnetischen Vorzugsrichtung), und da das PAULI-Prinzip nur eine Aussage über absolut gleiche Partikel enthält, spricht es für den Fall, daß die Drallvektoren entgegengesetzt gerichtet sind, gar keine Einschränkung aus.

Infolgedessen ist bei unseren beiden Wasserstoffatomen auch die *symmetrische Eigenschwingung, welche zu homöopolarer Bindung führt, zulässig*; es ist nur erforderlich, den Drall der beiden Elektronen antiparallel vorauszusetzen. Es existieren somit nebeneinander *beide* Reaktionsmöglichkeiten, welche in Fig. 1 dargestellt sind — je nach der relativen Einstellung des Elektronendralls. Ist die *relative Orientierung der Drallvektoren vorgegeben*, so ist die *Art des Reagierens der Atome eindeutig vorbestimmt*.

Bei *mehr als zwei Partikeln* wird das PAULI-Prinzip zu charakteristischen Einschränkungen führen. Denn da nach der Hypothese von GOUDSMIT und UHLENBECK der Drall eines Elektrons nur auf zwei verschiedene Werte beschränkt ist, können nicht mehr als zwei Elektronen untereinander verschiedenen Drall haben. Man kann daher dem PAULI-Prinzip folgende Fassung geben: *Abstrahiert man vom Drall, so kann die Schwingungsfunktion höchstens paarweise symmetrische Argumente enthalten; diejenigen Paare von Elektronen, von denen die Schwingungsfunktion symmetrisch abhängt, haben antiparallelen Drall*.

Diese Fassung des PAULI-Prinzips ist der ursprünglich angegebenen im wesentlichen gleichwertig. Man könnte das Problem von vornherein mit Berücksichtigung des Dralls behandeln; dann hätte man vom PAULI-Prinzip in seiner zuerst ge-

nannten Form Gebrauch zu machen. Es scheint uns aber angemessener, die hier vorliegenden Probleme nicht mit den durch den Drall involvierten Feinstrukturfragen zu belasten, da diese für die Energieverhältnisse bei der chemischen Wechselwirkung belanglos sind, und wir werden der Tatsache des Dralls durch die zuletzt formulierte Fassung des PAULI-Prinzips Rechnung tragen.

Nachdem sich so gezeigt hat, daß die Quantenmechanik den Bindungsprozeß von zwei Wasserstoffatomen wiederzugeben vermag, wird man Auskunft darüber zu bekommen wünschen, weshalb es keine H_2 -Molekel gibt. Wenn man sich erinnert, daß das PAULI-Prinzip verlangt, daß nicht mehr als zwei Elektronen in äquivalenter (symmetrischer) Weise in die Beschreibung eines Zustandes eingehen, so sieht man, daß beim Hinzutreten eines dritten Wasserstoffatoms ein Zustand, in welchem alle drei Elektronen äquivalent sind, auszuschließen ist. Nur wenn die Elektronen der ersten beiden H-Atome nicht bereits symmetrisch in den Schwingungsvorgang eingehen, nur also, wenn die ersten beiden Atome sich nicht bereits binden, sondern abstoßen, einzig dann kann das dritte Atom angezogen werden.

Diese ganz primitive und qualitative Überlegung, welche wir im III. Teil noch in dynamischer Hinsicht eingehend ergänzen werden, enthüllt bereits in sehr sinnfälliger Weise, daß das *Pauli-Prinzip befähigt sein dürfte, die Tatsache der Absättigung von „Valenzen“ zu erfassen*, welche Tatsache in der Sprache der chemischen Symbole ihren so prägnanten Ausdruck gefunden hat. Es liegt nahe, *anzunehmen, daß immer dann, wenn zwei Elektronen von verschiedenen Atomen sich zu einer symmetrischen Schrödinger-Schwingung vereinen, eine Bindung eingegangen wird*; und diese Auffassung hat sich präzisieren (§ 3, 4) und weitgehend an der Erfahrung bestätigen lassen. (§ 5, 6.)

§ 3. Die quantenmechanischen Reaktionsmöglichkeiten zweier beliebiger Atome.

Man kann die *Gesamtheit aller Reaktionsmöglichkeiten* von zwei ganz beliebigen Atomen und die charakteristischen Symmetrieeigenschaften ihrer SCHRÖDINGER-Schwingung auf Grund von mathematischen Methoden, die ich hier nicht darstellen möchte, *erschöpfend übersehen*¹ und die *energetischen Verhältnisse* ihrer Wechselwirkung in erster Näherung prinzipiell angeben (d. h. auf Quadraturen zurückführen²). Obwohl diese in der Hauptsache gruppentheoretischen Überlegungen die *wesentliche Problematik* und das methodisch Interessanteste dieses ganzen Fragenkreises enthalten und die chemische Valenzlehre in unmittelbarem Zusammenhang mit einer der tiefsten und schönsten Schöpfungen der Mathematik bringen, der von

¹ F. LONDON, Z. Physik 46, 455 (1928).

² F. LONDON, Z. Physik 50, 24 (1928). Für einen Spezialfall und unter gewissen Vernachlässigungen wurde dieses Problem schon vorher von W. HEITLER, Z. Physik 47, 835 (1928), gelöst.

¹ Die Hypothese des „Elektronendralls“ und des mit diesem verknüpften anomalen Magnetismus wurde zuerst von S. GOUDSMIT und G. E. UHLENBECK, Naturwiss. 13, 953 (1925); Nature 107, 264 (1926) aufgestellt und daraufhin zunächst in halbklassischer Weise mit großem Erfolge auf die Beschreibung der Spektren der Atome angewandt. Die Verknüpfung dieser Hypothese mit den Ansätzen der Quantenmechanik geschah späterhin in den Arbeiten von W. PAULI, Z. Physik 43, 601 (1927); G. A. DARWIN, Proc. roy. Soc. 116, 227 (1927); P. A. M. DIRAC, Proc. roy. Soc. 117, 610 (1928).

FROBENIUS und SCHUR¹ geschaffenen *Theorie der irreduziblen Darstellungen der Permutationsgruppe*, so möchte ich mich doch hier darauf beschränken, die *Ergebnisse nur mitzuteilen, ohne sie zu begründen*.

Jedes der beiden Atome besteht gemäß PAULI-Prinzip aus einer Anzahl *höchstens paarweise äquivalent gebundener Elektronen* und einer Anzahl nichtäquivalenter Elektronen. Beim Zusammenbringen der beiden Atome entstehen nun — analog wie wir es bei H₂ gesehen haben — *neue „Hauptschwingungen“*, die *weitere Symmetrien* enthalten können und deren Energien infolge von „Resonanzverstimmung“ erheblich voneinander verschieden sind. Nach dem PAULI-Prinzip sind jedoch wiederum alle diejenigen Hauptschwingungen auszuschließen, die von mehr als 2 Elektronen in äquivalenter Weise abhängen.

Die verschiedenen, auf diese Weise sich mathematisch ergebenden Reaktionsweisen der beiden Atome lassen sich durch die *Symmetrieeigenschaften* ihres Schwingungsvorganges folgendermaßen *erschöpfend* beschreiben: Neben einem Zustande, dessen Schwingungsfunktion genau so viel Symmetrien enthält wie die der einzelnen Atome zusammengenommen, sind noch alle diejenigen Schwingungszustände möglich, welche symmetrisch sind in Paaren von Elektronen, die ursprünglich *verschiedenen* Atomen angehörten und die ursprünglich nicht bereits äquivalent gebunden waren. Mit der Angabe dieser Zustände ist die Gesamtheit *aller* Reaktionsmöglichkeiten *vollzählig*.

Ein Elektronenpaar, welches bereits äquivalent gebunden ist, kann gegenüber anderen Atomen niemals zu neuen Symmetrien Anlaß geben. Für Systeme, welche nur aus derartigen Paaren äquivalenter Elektronen bestehen (z. B. die *Edelgase* und die edelgasartigen Ionen), existiert also mit jedem beliebigen anderen System nur eine *einzigste Reaktionsmöglichkeit*, bei welcher die Anzahl symmetrischer Paare sich nicht vermehrt. Für He ist diese Wechselwirkungsweise näherungsweise berechnet worden², und es hat sich ergeben, daß *die* Kräfte, welche zwei He-Atome im Grundzustande aufeinander ausüben, zu keiner molekularen Bindung führen, sondern höchstens als „VAN DER WAALSsche Kräfte“ sich äußern und, da keine Absättigungsmechanismen regulierend eingreifen, bei äußerst niedrigen Temperaturen einzig zu einem chaotischen Ineinanderstürzen sämtlicher Atome in den zufällig vorliegenden Mengenverhältnissen — zu Verflüssigung also — Anlaß geben könnten. Als kritische Temperatur von He berechnet SLATER 5,9° abs. (gemessen 5,2° abs.).

¹ Die Arbeiten dieser Autoren finden sich in den Berliner Akademieberichten ab 1896. Der Zusammenhang zwischen Gruppentheorie und Quantenmechanik wurde von E. WIGNER, Z. Physik 40, 883 (1926); 43, 624 (1927), aufgedeckt.

² L. PAULING, Chem. Rev. 5, 173 (1928) (Amer. chem. Soc.); I. C. SLATER, Physic. Rev. 32, 360 (1928).

§ 4. Chemische Deutung der quantenmechanischen Reaktionsmöglichkeiten¹.

Diese Verhältnisse, sowie die Resultate, die bei der H₂-Bindung gefunden wurden, legen den Gedanken nahe, die ungemein charakteristischen *Symmetriemöglichkeiten*, welche in den quantenmechanischen Reaktionsweisen zweier Atome walten, in Zusammenhang zu bringen mit den empirisch gefundenen *Möglichkeiten chemischer Bindung*, welche durch den Valenzformalismus geregelt werden; und zwar drängt sich folgende Deutung auf:

Vermehrt sich beim Zusammenbringen von zwei ursprünglich getrennten Atomsystemen die *Anzahl der symmetrisch verknüpften Paare* von Elektronen um ein weiteres, so bedeutet dies die *Betätigung* und die *Absättigung* einer homöopolaren Valenz.

Ein Elektron, welches zu einer derartigen symmetrischen Verknüpfung noch verfügbar ist, wird man daher einer „*freien homöopolaren Valenz*“ zuordnen, und als „*Valenzelektron*“ bezeichnen. Nur Elektronen, welche nicht bereits eine symmetrische Verknüpfung eingegangen sind, kommen als Valenzelektronen in Frage.

Die „*Valenzzahl*“ eines Atoms wird demgemäß angegeben durch die Anzahl derjenigen Elektronen, welche nicht paarweise äquivalent gebunden sind.

Eine freie Valenz, welche durch eine entsprechende freie Valenz eines anderen Atoms *abgesättigt* ist, scheidet, wie wir noch ausführlich zeigen werden, für weitere Bindungsprozesse aus; sie kann nur auf *Kosten ihrer ursprünglichen* Bindung eine *neue* Bindung eingehen.

Man kann im einzelnen genau nachweisen, was ich hier jedoch nicht tun möchte, daß die *vorgeschlagene quantenmechanische Interpretation des Valenzbegriffes ihrem chemischen Vorbilde formal äquivalent* ist, d. h. daß sie im wesentlichen demselben Formalismus von Verknüpfungsregeln genügt.

Selbstverständlich macht sich eine solche Deutung nicht anheischig, bereits über die *energetischen* Verhältnisse bei den verschiedenen Bindungsmöglichkeiten in jeder Hinsicht verfügen zu wollen. Im Gegenteil: nachdem hier zunächst auf eine präzise und einleuchtende Formel gebracht wurde, welche quantenmechanischen Gebilde hinter dem chemischen Begriff der homöopolaren Valenz stehen und worauf dessen heuristische Anwendbarkeit in der Chemie beruht, wird man die Aufgabe einer Quantentheorie der Bindung nicht darin sehen, nun den ganzen Valenzformalismus zu rechtfertigen, vielmehr wird man von ihr erhoffen, daß sie die *energetischen* oder sonstigen *dynamischen Ursachen* aufzeigt, weshalb in vielen Fällen die Molekülbildung *gerade nicht* Gebrauch von diesem Schema macht, und wo die Grenzen seiner Anwendbarkeit liegen.

¹ F. LONDON, Z. Physik 46, 455 (1928).

Auf den Fig. 2 und Fig. 3 wird veranschaulicht, wie die Prozesse der homöopolaren Valenzbetätigung sich in der Struktur der räumlichen Dichte der Ladungswolken äußern.

Fig. 2 zeigt den Fall zweier Atome, die *keine Bindung* miteinander eingehen. Gezeichnet sind auf einer Ebene, die durch beide Kerne geht, die *Kurven gleicher Dichte* eines Elektrons der antisymmetrischen Schwingung von zwei Wasserstoffatomen im Normalzustande (ohne Berücksich-

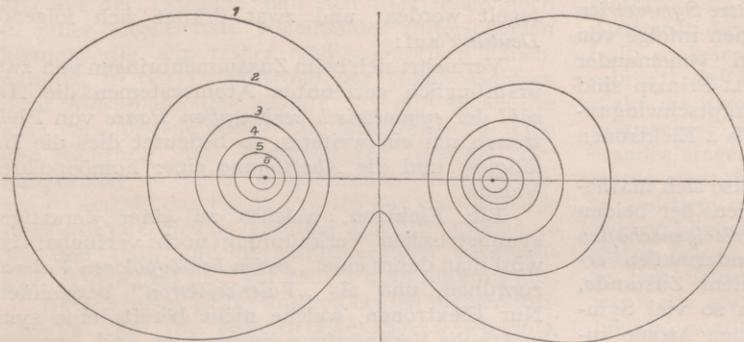


Fig. 2. Dichteverteilung bei elastischer Reflexion.

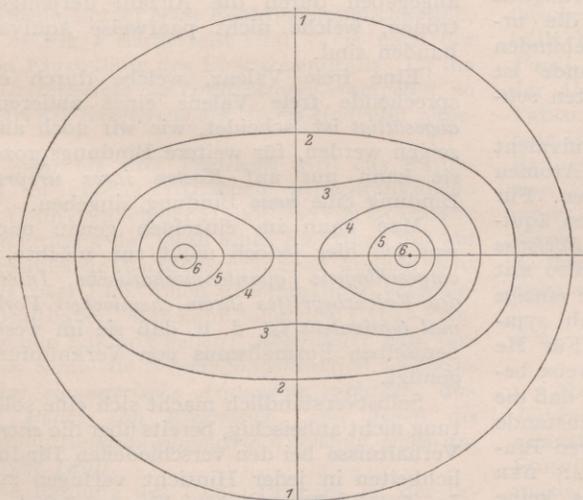


Fig. 3. Dichteverteilung bei homöopolarer Bindung.

tigung der Störung der Atome durch Polarisation); die Zahlen geben die betreffenden Dichten in willkürlicher Einheit an. Das andere Elektron würde genau dasselbe Bild liefern. Man sieht, daß die Dichten deutlich nach außen abgedrängt sind, als ob sie sich möglichst voneinander absondern wollten. Würde man die Kerne, welche sich hier in demselben Abstände wie in der H_2 -Molekel befinden, näher aneinanderbringen, so würde die *Einschnürung der Dichte* zwischen den Atomen immer mehr noch sich ausprägen; bei großer Annäherung der Atome sinkt dort die Dichte bis auf den Wert Null herab. Eine

ganz ähnliche Figur bekäme man für zwei aufeinander wirkende He-Atome.

Im Gegensatz dazu zeigt Fig. 3 zwei H-Atome, welche sich im Zustande *homöopolarer Bindung* befinden. Hier scheinen die beiden Dichten aufeinander zuzukommen und sich möglichst miteinander zu verschmelzen. Man wird in diesen Figuren die quantenmechanische Illustration der Ideen von G. N. LEWIS¹ über die Rolle der Elektronenpaarung bei der chemischen Bindung sehen und sich an ihnen wohl eine Vorstellung davon bilden können, wie in komplizierten Molekülen diejenigen Atome, welche miteinander eine *Valenz* zur Absättigung bringen, durch eine solche Verbindungsbrücke der Ladungswolken von gepaarten Valenzelektronen aneinandergeschlossen sind, während alle übrigen Atome sich scharf voneinander absondern.

Es ist zu beachten, daß diese Figuren nur *angenäherte* Richtigkeit beanspruchen; sie sind gezeichnet mit Hilfe der noch *ungestörten* Schwingungsfunktionen (1a) und (1b) der Atome in der gemäß (2a) und (2b) vollzogenen Überlagerung. In Wirklichkeit werden sich die Atome aber infolge von Polarisation und anderen Einflüssen noch deformieren, und das wird sich sowohl in der Verteilung der Ladungswolke wie in der Wechselwirkungsenergie bemerkbar machen. Unsere Figuren sowohl wie die in § 1 mitgeteilten Energieberechnungen hat man gleichsam erst als den ersten Schritt eines sukzessiven Approximationsverfahrens anzusehen.

Es ist sehr charakteristisch, daß sich bereits bei diesem ersten Schritt der Approximation die typischen Kategorien der Valenzbetätigung gleichsam embryonal präformiert schon ausprägen und voneinander scheiden, als *Symmetrieeigenschaften der noch ungestörten Atome*. Und da man übersieht, daß bei Fortsetzung des Störungsverfahrens keine derartigen Kategorienscheidungen mehr eintreten können, sondern sich nur noch eine genauere numerische Approximation vollzieht, so sind hiermit *alle* Möglichkeiten dieser Art *definitiv erschöpft*, und daher wird in qualitativer Hinsicht eine *vollständige* Übersicht über alle vorkommenden *chemischen* Reaktionsmöglichkeiten der Atome bereits auf der *ersten Approximationsstufe* erreicht.

¹ G. N. LEWIS, Valence and the Structure of Atoms and Molecules. Amer. Chem. Soc. Monogr. Ser. 1923.

Die Erscheinungen der *Physik* der *Aggregatzustände* überlagern sich den Reaktionsweisen der homöopolaren Valenzkräfte erst als Störungseffekte höherer Ordnung (Polarisationseffekte, VAN DER WAALSsche Kräfte), und dieser Umstand gibt somit Rechenschaft davon, weshalb im allgemeinen chemische Verbindungen unabhängig vom Aggregatzustande nebeneinander in fester, flüssiger und gasförmiger Gestalt fortbestehen und sich solcherart den physikalischen Erscheinungsformen überordnen.

§ 5. Homöopolare Valenz und Multipletstruktur.

Es erscheint wichtig noch zu zeigen, daß man durch unsere Definition wesentlich auf dieselben *Valenzzahlen* geführt wird, welche die Chemie bei den Atomen des periodischen Systems vorgefunden hat.

Diejenigen Elektronen, welche von jeglicher Valenzbetätigung ausscheiden, weil sie bereits paarweise äquivalent gebunden sind, müssen wegen des PAULI-Prinzips paarweise antiparallel orientierten Drall besitzen; sie tragen daher zum resultierenden Impulsmoment des Elektronendralls *nicht* bei.

Dagegen kann man für die übrigen Elektronen, die *Valenzelektronen* also, zeigen, daß sich ihre Drallvektoren sämtlich zu einander parallel einstellen¹, derart, daß sie bei *n* Valenzelektronen einen resultierenden Drall von der Größe $n \frac{h}{4\pi}$ zusammensetzen. Die verschiedenen räumlichen Orientierungsmöglichkeiten dieses resultierenden Elektronendralls sind Anlaß zu einer Aufspaltung jedes Zustandes in eine Reihe von Zuständen, welche dicht beieinander liegen², und zwar ist die *Anzahl dieser Zustände*, die sog. „Multiplizität“ *M* gegeben durch

$$M = n + 1,$$

wobei *n* die Anzahl derjenigen Drallvektoren bedeutet, welche zum resultierenden Drall des Systems beisteuern. Die Multiplizität eines Zustandes ist in den meisten Fällen *spektroskopisch* genau bekannt; sie steht also in unmittelbarem Zusammenhang mit der Anzahl der freien homöopolaren Valenzen eines Systems:

Die Wertigkeit ist um 1 kleiner als die Multiplizität des betreffenden Atom- bzw. Molekülzustandes und gleich dem resultierenden Elektronendrall gemessen in Einheiten $\frac{h}{4\pi}$. Bei der Absättigung einer Valenz vermindert sich der Elektronendrall des bindenden und des gebundenen Systems je um eine Einheit. Die homöopolaren Valenzen

¹ N. B. In einem sehr starken äußeren Magnetfelde kann diese Koppelung der Drallvektoren untereinander zerstört werden; dort ist die Charakteristik durch die spektroskopische Multiplizität nicht möglich.

² Das ist bei Atomen die sog. magnetische Feinstruktur der Linienspektren, bei Molekülen die in den Untersuchungen von MULLIKEN und BIRGE gedeutete Feinstruktur der Bandenspektren.

sind *abgesättigt*, wenn die Resultierende des Eigendrehimpulses der Elektronen des ganzen Systems Null ist und somit keine *Feinstruktur* vorliegt.

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich unmittelbar als Gegenstück zum *spektroskopischen Wechselsatz* (vom Wechsel der Gerad- und Ungeradzahligkeit der Multiplizitäten in den einzelnen Vertikalen des periodischen Systems) ein entsprechender Satz über den Wechsel der Ungeradzahligkeit resp. Gradzahligkeit der *Valenzzahlen*:

Wir nehmen an, daß die inneren abgeschlossenen Elektronenschalen bei chemischen Prozessen nicht geöffnet werden, und sehen weiterhin von solchen Atomzuständen ab, welche aus dem Grundzustande nur durch *Anregung der Hauptquantenzahl* zu erreichen sind, welche Zustände bei den üblichen chemischen Versuchsbedingungen in den Hintergrund treten.

So erhält man beispielsweise für die 7 Außen-elektronen der *Halogene* folgende Symmetriemöglichkeiten: a) 3 symmetrische Paare und 1 Valenzelektron, b) 2 symmetrische Paare und 3 Valenzelektronen, c) 1 symmetrisches Paar und 5 Valenzelektronen, d) gar kein symmetrisches Paar und 7 Valenzelektronen. Für Fluor besteht noch eine weitere Einschränkung, welche speziell für diesen Stoff bei homöopolarer Bindung nur Einwertigkeit zuläßt.

Für die unter *Sauerstoff* stehenden Elemente findet man entsprechend 0-, 2-, 4-, 6-Wertigkeit, wobei aber die 0-Wertigkeit zurücktritt, weil der Grundzustand von Sauerstoff erfahrungsgemäß dem Triplettssystem angehört, was sich im übrigen auch theoretisch begründen läßt. Das besagt, daß dieser für chemische Prozesse maßgebendste Zustand zweiwertig ist.

Aus demselben Grunde ist bei den unter *Stickstoff* stehenden Elementen, die zunächst als 1-, 3-, 5-wertig zu erwarten sind, dier-Wertigkeit durch den Grundzustand verdeckt, welcher theoretisch und erfahrungsgemäß dem Quartettsystem angehört und demnach 3-wertig ist.

Die *Kohlenstoffreihe* ergibt sich 2- und 4-wertig. Der 2-wertige Zustand erweist sich als der tiefere. Speziell für den 4-wertigen Kohlenstoff ergibt sich eine Anordnung, welche der des Neons entspricht, nur mit dem Unterschiede, daß die 4 Zustände der Achterschale *nicht doppelt* wie bei Neon, sondern *nur einfach* besetzt sind. Die vorgeschlagene Konfiguration hat räumlich durchaus den Aufbau einer abgeschlossenen *Edelgasschale*, sie ist kugelsymmetrisch und verhält sich zur *Ionenbildung* und *polaren Bindung* *höchst spröde*; aber zu *homöopolarer* Betätigung stehen *sämtliche Außenelektronen frei zur Verfügung*. Die edelgasähnliche Natur der vierwertigen Kohlenstoffkonfiguration äußert sich auch in der Neigung der Nachbaratome, unter Ionisation diesen „Edelgaszustand“ anzustreben; vgl. $(\text{NH}_4)^+\text{Cl}^-$, BN u. a.

Der Geltungsbereich des *Wechselsatzes* der *homöopolaren Valenzzahlen* (und, wie es scheint, der ausgesprochen homöopolaren Bindung über-

haupt) erstreckt sich vorzugsweise auf diejenigen Elemente, welche dem Abschluß einer Achterschale vorangehen, in welchen somit nur Elektronen derselben Hauptquantenzahl bei der Valenzbetätigung beteiligt sind. Es sind dies in der Hauptsache diejenigen Kolonnen des periodischen Systems, die wir soeben durchdiskutierten. Man kann es verstehen, daß bei den dazwischen stehenden Elementen, in welchen sich der Einbau von inneren Schalen vollzieht, die Valenzzahlen nicht so klar ausgeprägt sind, da die Außenelektronen sich sowohl außen als auch in der Einbauschale befinden können und so sich bald mehr bald weniger bei der Valenzbetätigung bemerkbar machen werden.

Bei Mitberücksichtigung der höher angeregten Atomzustände verkomplizieren sich die Valenzverhältnisse weitgehend und es treten hierbei u. U. auch noch andere Resonanzerscheinungen auf. Aber es soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Das Reaktionsschema erfährt schließlich noch eine weitere Ergänzung, falls ein Drehimpuls vorhanden ist, welcher nicht vom Elektronendrall herrührt, sondern der durch die Schwerpunktbewegung der Elektronen verursacht wird (*p*, *d*, *f*-Zustände). Die relativen Einstellungsmöglichkeiten dieser Drehimpulsvektoren zueinander und zu den Drallvektoren führen zu einer Anzahl von Reaktionsweisen, welche man ebenfalls gruppentheoretisch vollständig beherrscht¹. Da jedoch diese Reaktionsweisen in den Absättigungsmechanismus der Valenzkräfte wesentlich nicht eingreifen und sie durch das PAULI-Prinzip nicht in so typisch zweizähliger Weise reguliert werden, wird man sie jedenfalls mit den Resonanzeffekten, welche als *homöopolare Valenzbetätigung* gedeutet wurden, nicht auf eine Stufe stellen. Sie scheinen praktisch im allgemeinen keine sehr große Rolle zu spielen; andernfalls hätte man niemals mit dem zweizähligen Valenzbegriff in der Chemie Erfolg haben können.

§ 6. Spektroskopische Methoden zur Prüfung des Bindungscharakters.

Der Zusammenhang zwischen Valenzzahl und spektroskopischer Multiplizität eröffnet der Chemie wichtige Hilfsmittel zur Untersuchung des Bindungscharakters von Verbindungen.

Die Bestimmung der Multiplizität des Grundzustandes eines Moleküls vermag Aussagen über die Anzahl der freien Valenzen desselben und somit über die Vielfachheit der Bindung zu liefern; so ist der Tatsache, daß der Grundzustand von O_2 dem Triplettssystem angehört, zu entnehmen, daß die Molekel noch 2 freie Valenzen aufzuweisen hat, und somit ihre Atome nur in Form einer Einfachbindung miteinander zusammenhängen, wofür auch chemische Argumente sprechen. Und aus dem Umstand, daß CO einen Singulettgrund-

¹ E. WIGNER und E. E. WITMER, Z. Physik 51, 859 (1928).

zustand hat, ist zu folgern, daß in dieser Verbindung der Kohlenstoff sich in seinem 2-wertigen Grundzustand befindet, was auch mit der abgesättigten Natur von CO in Einklang ist.

Der von uns oben vertretenen Auffassung des 4-wertigen Kohlenstoffs ist von verschiedenen Seiten entgegengehalten worden, daß dieser Zustand viel zu hoch angeregt sei, um in Betracht zu kommen. Die Frage ist zugunsten unserer Auffassung mit Hilfe einer Methode¹ entschieden worden, welche für derartige Probleme von großer Wichtigkeit ist: Man verfolgt an Hand des Molekülspektrums diejenigen Zustände, welche aus dem betrachteten durch Zuführung von Kernschwingungsenergie hervorgehen, so weit, bis das Molekül dissoziiert. Die Energie, die man aus dem Spektrum an diesem Punkt (der sog. Bandenkonvergenzstelle) ablesen kann, entspricht der Gesamtenergie der getrennten Atome. Wendet

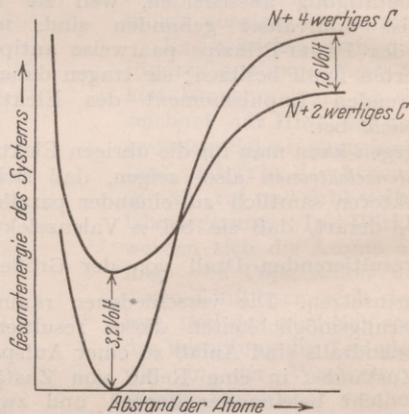


Fig. 4. Wechselwirkung von Stickstoff mit vier- bzw. zweiwertigem Kohlenstoff.

man dies Verfahren auf mehrere Molekülzustände an, so findet man für jeden Molekülzustand den zugehörigen Atomzustand, der bei sukzessiver Trennung aus dem Molekül hervorgeht und von dem man annehmen kann, daß er umgekehrt auch Ausgangspunkt für die Molekülbildung ist. In dieser Weise hat man nun unter anderem das Spektrum von CN untersucht² und sich davon überzeugen können, daß der Grundzustand der CN-Molekel bei Auseinanderführung der Atome in ein normales Stickstoffatom und in ein Kohlenstoffatom zerfällt, welches letztere sich in einem um etwa 1,6 Volt angeregten Zustand befindet, der die 4-wertige Konfiguration des Kohlenstoffs darstellt. Andererseits ergab sich, daß die Atome im Grundzustand aus einem um etwa 3,2 Volt angeregten Zustand der CN-Molekel hervorgehen. Das Kohlenstoffatom gewinnt demnach durch Überführung in den energetisch höheren 4-wertigen Zustand die Fähigkeit, eine *viel festere*

¹ J. FRANCK, Z. physik. Chem. 120, 144 (1926).

² W. HEITLER und A. HERZBERG, Z. Physik 53, 52 (1929).

Bindung einzugehen, derart, daß der Gewinn an Bindungsenergie den Aufwand an Anregungsenergie noch erheblich überwiegt. In dem nebenstehenden Schema sollen diese Energieverhältnisse als Funktion des Abstandes der Atome qualitativ zum Ausdruck gebracht werden.

§ 7. Quantenmechanische Theorie der heteropolaren Bindung.

Die Bindungsweise, welche wir bisher ausschließlich vor Augen hatten und wesentlich auf quantenmechanische Resonanz zurückzuführen suchten, und für welche man die bisherige Bezeichnung „homöopolar“ wird übernehmen wollen, liegt zweifellos nicht in allen Fällen chemischer Bindung vor, und es erhebt sich daher die Aufgabe, eine Grenze gegenüber den andern Bindungsarten zu ziehen, wobei man vor allem an eine Abgrenzung gegen die im KOSSELSCHEN Sinne als „heteropolar“ zu bezeichnenden Ionenbindungen denken wird.

Die Quantenmechanik bietet durchaus Platz für die von KOSSEL vorgeschlagenen Modellvorstellungen von vorwiegend elektrostatisch aufeinander wirkenden aufgeladenen Atomen; ja man kann vielmehr sagen, jene Ideen haben erst unter den Gesichtspunkten der neuen Theorie eine wirkliche Zurückführung auf die Prinzipien des Atombaus erfahren, während sie von der BOHRSCHEN Theorie — auf deren Boden sie allerdings entstanden waren — keineswegs völlig gestützt waren. Die Quantenmechanik erst hat unmittelbar verifizieren können, daß die edelgasartigen Ionen tatsächlich eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung haben¹, daß sie in kleiner Entfernung aufeinander Abstoßungskräfte ausüben², welche der elektrostatischen Anziehung das Gleichgewicht halten, wie es die BORN-LANDÉSCHEN Gitterkräfte postulieren, und schließlich dürfte sie Auskunft geben über die bisher ganz rätselhafte „Vorliebe“ der den Edelgasen vorangehenden Elemente für die Bildung abgeschlossener Schalen (Elektronenaffinität): Die rechnerische Behandlung der Eigenschaften der Ionen³, die Bestimmung ihrer Größe, ihrer gegenseitigen Kräfte usw., steht in ausgezeichnete quantitative Übereinstimmung mit der Erfahrung. Ich möchte hierauf im einzelnen nicht näher eingehen.

Wenn man wissen will, welche der beiden Bindungsarten in einem speziellen Falle vorliegt, wird man sich zunächst für beide Modelle, also sowohl für zwei Ionen wie für zwei neutrale Atome, die Wechselwirkungsweisen als Funktion des Abstandes einzeln ausrechnen und energetisch miteinander vergleichen. Für die Bindungsart ist maßgebend, in welchen Zustand des getrennten Systems der Grundzustand des Moleküls bei adi-

abatischer Auseinanderführung übergeht. Hervorgehoben zu werden verdient, daß die Frage nach dem Polaritätscharakter einer chemischen Verbindung im Sinne einer von J. FRANCK eingeführten Terminologie im Rahmen der Quantenmechanik hiermit eine klare Präzisierung erfährt. Man hat zu unterscheiden Moleküle, welche bei Auseinanderführen der Bestandteile in neutrale Atome zerfallen, von solchen, welche in Ionen zerfallen. Zwischen beiden Möglichkeiten existiert ein Zwischengebiet, in welchem ein Übergang zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindung stattfindet; dieser ist im Sinne der statistischen Bedeutung der quantenmechanischen Aussagen folgendermaßen zu verstehen: Trennt man auf einem bestimmten Wege (etwa durch Anregung der Kernschwingung) adiabatisch — d. h. hier ohne Anregung von Elektronensprüngen — die Bindung auf, so findet man entweder ein Ionenpaar oder ein Atompaar, wobei die Wahrscheinlichkeit jeder dieser beiden Möglichkeiten quantenmechanisch prinzipiell genau festgelegt ist, wenn die Art der Auseinanderführung vorgegeben wird. Es zeigt sich im übrigen, daß dieses Übergangsbereich verhältnismäßig schmal ist und daß sich die Grenzfälle von rein homöopolarer bzw. reiner Ionenbindung durchaus ausprägen.

III. Chemische Kinetik.

§ 1. Vorbemerkungen.

Eine quantenmechanische Theorie der chemischen Reaktion, d. h. des Zusammenstoßes zweier atomarer Gebilde unter gleichzeitiger chemischer Umsetzung, hätte vor allem der Wellennatur der Atomkerne Rechnung zu tragen, welche zwar von nicht so einschneidendem Einfluß auf das dynamische Verhalten der Atome sein dürfte wie die Wellennatur des Elektrons, aber die doch keineswegs vollständig ignoriert werden kann. (Bei gaskinetischen Geschwindigkeiten betragen die Wellenlängen der Kernwellen bereits 10^{-9} bis 10^{-8} cm.)

Immerhin zeigt es sich, daß man mit brauchbarer Annäherung in den meisten Fällen die Kerne als Korpuskeln auffassen darf und daß man die quantenmechanisch berechneten Energiewerte der statischen Wechselwirkung von festgehaltenen Atomen bei der Bewegung derselben als Kraftpotentiale im Sinne der klassischen Mechanik ansehen kann¹. Diese Idealisierung der Verhältnisse hat sich bei den bisherigen Untersuchungen dieser Fragen, in welchen die Kompliziertheit des Gegenstandes eine idealisierte Betrachtung ohnehin verlangt, durchaus bewährt. Daß eine „adiabatische“ Behandlung der Kernbewegung überhaupt die für die Chemie charakteristischen Züge bereits vollständig in Erscheinung zu bringen vermag, beruht offenbar ganz wesentlich darauf, daß man

¹ A. UNSÖLD, Ann. Physik 82, 355 (1927).

² A. UNSÖLD, Z. Physik 43, 563 (1927).

³ L. PAULING, Proc. roy. Soc. 114, 181 (1927) — Amer. chem. Soc. 49, 765 (1927) — Z. Krystallogr. 67, 377 (1928).

¹ Über die Bedeutung dieser Annäherung und ihre Rechtfertigung s. M. BORN und R. OPPENHEIMER, Ann. Physik 84, 457 (1927).

den *Akt der Bindung* als den *Erfolg stetig wirk-samer Kräfte* auffassen kann und ihn nicht etwa im Vollzug eines Quantensprunges der Elektronen zu sehen hat.

Das Hauptinteresse der heutigen chemischen Reaktionskinetik konzentriert sich auf die Fragen der *Energiebelieferung* der Reaktion.

1. Um die Geschwindigkeit des Ablaufes von Gasreaktionen statistisch zu deuten, pflegt man nach dem Vorgange von ARRHENIUS anzunehmen, daß nur ein im allgemeinen außerordentlich kleiner, aber mit der Temperatur sehr schnell wachsender Bruchteil der Gas-moleküle reaktionsfähig sei. Und zwar ergab sich aus der Form der Temperaturabhängigkeit (Boltzmann-Verteilung), daß dieser reagierende Bruchteil „aktivierter“ Moleküle sich durch den Besitz eines bestimmten Energieinhaltes, der sog. *Aktivierungsenergie*, vor den übrigen auszeichnen müsse.

Worin jedoch der Aktivierungsprozeß eigentlich besteht, blieb völlig dunkel. Hinter diesem Rätsel der Aktivierungsenergie verbirgt sich offenbar das Geheimnis der *Katalysatoren*, jener Stoffe, welche durch ihre bloße Anwesenheit den Reaktionsablauf beschleunigen, indem sie der Reaktion neue Wege eröffnen und dadurch den benötigten Aufwand von Aktivierungsenergie herabsetzen.

2. Damit bei einer Reaktion tatsächlich eine neue Bindung entsteht, ist es nicht nur notwendig, daß die erforderliche Aktivierungsenergie zugeführt werde, sondern häufig auch, daß sie nachher schnell genug wieder weggeführt wird, damit das entstandene Gebilde nicht sogleich wieder zerfällt. Daher ist ein weiteres sehr wichtiges Problem der Reaktionskinetik die Frage nach der für die Übertragung der Aktivierungsenergie maßgebenden Zahl der Zusammenstöße der Atome. Die Erfahrung schien da häufig auf ganz *paradoxe Wirkungsquerschnitte* der Atome — oft 100 und 1000 mal größer als die gaskinetischen — hinzuweisen, und dadurch das Aktivierungsproblem in weiteres Dunkel zu hüllen.

Die quantentheoretische Behandlung der chemischen Reaktionskinetik befindet sich gegenwärtig noch in ihren ersten Anfängen. Deshalb beschränken wir uns im folgenden auf die genannten beiden grundlegendsten Fragen, da bei ihnen gerade die Quantenmechanik wesentlich neue Gesichtspunkte erbracht hat.

§ 2. Die Superposition von homöopolaren Kräften.

Bei der theoretischen Untersuchung dieser komplizierten Probleme spielt eine *Idealisierung* der Verhältnisse eine wichtige Rolle. Sie besteht darin, daß man eine isolierte Betrachtung derjenigen Kräfte und sonstigen Wirkungen zwischen den Atomen vornimmt, welche sich berechnen auf Grund der Annahme, daß die Atome *in sich steife Gebilde* seien, also unter Vernachlässigung des Umstandes, daß in Wirklichkeit die Atome sich gegenseitig deformieren (Polarisation). Diese Idealisierung hat den Sinn, daß durch sie, wie wir

sehen werden, gerade solche Kräfte ausgesondert werden, welche die spezifischen Eigenschaften von „Valenzkräften“ zeigen, indem sie sich durch ihren Absättigungsmechanismus charakteristisch von den im Wechselspiel der Atome ihnen überlagerten sonstigen Kräften — das sind im wesentlichen die auf Polarisation beruhenden VAN DER WAALSSchen Anziehungskräfte — abheben.

Daß der so isolierte Teil der Kraftwirkungen in allen Fällen auch quantitativ der bedeutendste sei, kann selbstverständlich und soll auch durchaus nicht behauptet werden. Bei H_2 hat die Rechnung ergeben (II, § 1), daß dort etwa $\frac{3}{4}$ der Dissoziationsenergie sich aus der Betrachtung der Kraftwirkung der steifen Atome ergibt und nur $\frac{1}{4}$ im wesentlichen auf das Konto der Polarisation zu setzen ist. Man wird die Tatsache der Existenz einer Valenzchemie geradezu als ein Argument dafür bezeichnen, daß es einen ausgedehnten Bereich von atomaren Wechselwirkungen gibt, in welchem durch unsere Abstraktion das Typische getroffen wird, wo also die Größenverhältnisse ähnlich wie bei der H_2 -Bindung liegen dürften.

Im übrigen ist zu bemerken, daß die wie $e^{-\frac{R}{a}}$ abfallenden *homöopolaren Valenzkräfte* eine viel geringere Reichweite haben, als die mit einer Potenz von $\frac{1}{R}$ abfallenden Polarisationswirkungen. Im Bereich der VAN DER WAALSSchen Anziehung trifft man demzufolge wesentlich nur den Polarisations-effekt an. Aber diese Verhältnisse kehren sich bei abnehmenden Atomabständen um und machen der Rangordnung der Kräfte Platz, welche wir hier vor Augen haben.

Das Auffallendste, was sich an den so isolierten Kräften zeigte, ist, daß man sie *nicht* als konstante *Einzelkräfte* betrachten kann, welche sich nach dem *Prinzip des Parallelogramms der Kräfte* zusammensetzen. Man sollte meinen, daß die als steife Gebilde betrachteten Atome aufeinander wie feste Kraftzentren wirken müßten; aber das ist durchaus nicht der Fall: Die Kraft, welche zwischen 2 Atomen herrscht, hängt nicht allein von den beiden Partnern ab, sondern erfährt im allgemeinen durch das Heranbringen eines dritten Atoms einen charakteristischen Einfluß, sie superponiert sich nicht einfach unverändert den hinzukommenden Wirkungen.

Dieser Umstand ist für das chemische Kräfte-spiel von ganz entscheidender Bedeutung; auf ihm beruht die Tatsache der Valenznatur der homöopolaren Kräfte, die Tatsache, daß ein einwertiges Atom mit derjenigen Kraftbetätigung, durch welche es an ein 2. Atom chemisch gebunden ist, nicht in gleicher Weise *gleichzeitig* auf ein 3. Atom wirken kann, auch wenn es mit dem 3. Atom *allein* in genau derselben Weise wie mit dem 2. chemisch reagieren könnte.

Wir wollen an Beispielen einfachster chemischer Reaktionen von homöopolaren Verbindungen die

Ergebnisse dieser quantenmechanischen Untersuchung schildern.

§ 3. Quantenmechanische Theorie der elementaren chemischen Reaktion und der Aktivierung.

Wir beginnen mit dem Reaktionstyp



wobei *A*, *B*, *C* einwertige Atome sein sollen, also mit der Wechselwirkung eines abgesättigten Moleküls mit einem freien Atom¹.

Es zeigt sich, daß beim Heranbringen des Atoms *C* an das Molekül *AB* die innermolekularen Bindungskräfte von *AB* herabgesetzt werden. Das Molekül wird allmählich aufgelockert, unter geeigneten Umständen wechselt die Kraft, welche das Molekül zusammenhält, das Vorzeichen, und schleudert eines der ursprünglich gebundenen Atome heraus.

Das herangebrachte Atom erfährt bei Annäherung an das Molekül eine Abstoßung, welche allerdings bei exothermen Reaktionen sehr schwach ist und bei größerer Annäherung in Anziehung übergeht, ungefähr gleichzeitig mit dem eben erwähnten Wechsel der Richtung der innermolekularen Bindungskraft.

Auf diese Weise wird dafür gesorgt, daß jeweils nur höchstens eine Bindung zwischen den drei Atomen besteht, und es wird der Sinn der phänomenologischen Beschreibung deutlich, welche die chemischen Kräfte als Valenzkräfte bezeichnet, d. h. als Kräfte mit beschränkten, sich erschöpfenden Betätigungsmöglichkeiten.

Bei der Reaktion in der *endothermen* Richtung erfährt das herannahende Atom überall Abstoßung von dem Molekül, solange dessen Bestandteile in ihrer ursprünglichen Lage zueinander verbleiben; damit die Reaktion überhaupt vor sich gehen kann, ist es nötig, die Atome des Moleküls aus ihrer Ruhelage zu rücken, wodurch zugleich die nach außen wirkende Abstoßung herabgesetzt wird, so daß schließlich auf kleinere Entfernung Anziehung eintritt. Eine solche Auflockerung des Moleküls kann auf verschiedene Weise geschehen:

1. durch den oben besprochenen auf die Bindungskraft ausgeübten *Einfluß der herannahenden freien Valenz*; jedoch wird dieser Fall nicht die Regel sein, weil das herannahende Atom eine hohe kinetische Energie haben muß, um nahe genug heranzukommen;
2. durch den Einfluß einer freien Valenz, welche im übrigen nicht an der Reaktion teilnimmt (Katalyse);
3. durch thermische Anregung der Kernschwingung des Moleküls, durch welche der mittlere Abstand der Atome vergrößert wird.

Man hat diese Mechanismen als eine *Aktivierung* des Moleküls für die betreffende Reaktion zu betrachten und wird sie unterscheiden von anderen Mechanismen, insbesondere von der Anregung

eines Elektronensprungs, welcher die Valenzverhältnisse des Moleküls von Grund auf ändert.

Im übrigen hat sich ergeben, daß die zur Auflockerung hier benötigte Arbeit im wesentlichen auf das Konto der Wärmetönung der Reaktion zu setzen ist. Sie ist nur zu einem sehr geringen Teil als eine Aktivierung zu betrachten, welche noch wesentlich über den Energieaufwand der Reaktion selbst hinausgehend erforderlich wäre.

Anders liegen die Verhältnisse bei den *Reaktionen zwischen zwei abgesättigten Molekülen* vom Typ¹



Bei ihnen ergibt sich sowohl in der *endothermen* wie in der *exothermen* Richtung eine im allgemeinen erhebliche Reaktionshemmung, welche durch Zuführung von Aktivierungsenergie zu überwinden ist, welche also jedenfalls *nicht nur* durch die Energiebilanz der Reaktion bedingt sein kann.

Dieser charakteristische Unterschied ist durch die gesamte chemische Erfahrung bestätigt. Die Quantenmechanik gibt somit Rechenschaft von der Notwendigkeit einer *Aktivierung*, und es ist wohl gerechtfertigt anzunehmen, daß eine genaue Durchführung der theoretischen Berechnung auch zu einer numerischen Bestimmung der Aktivierungsenergie führen dürfte. — Hervorgehoben sei jedoch noch ausdrücklich, daß wir hier ausschließlich zunächst *homöopolare* Bindungen vor Augen hatten.

Die Kräfte zwischen edelgasartigen Ionen setzen sich (solange man von der Polarisierbarkeit der Ionen absieht) nach dem Parallelogrammprinzip zusammen, ohne irgendeinen Absättigungsmechanismus zu zeigen. Daher erwarten wir für *heteropolare* Verbindungen in *exothermer* Richtung unmeßbar schnelle Reaktionsgeschwindigkeit. Daß die heteropolaren Moleküle nicht durch einen Absättigungsmechanismus voneinander geschieden werden, wird auch daran sichtbar, daß sie sich im festen Zustande zu einem Gitter aneinander lagern, der Gestalt, daß eine willkürfreie Abgrenzung von Molekülen nicht möglich ist. Im *Ionengitter* sind offensichtlich die *inner-* und die *zwischenmolekularen* Kräfte miteinander identisch.

Die vorzugsweise auf Resonanz beruhenden *homöopolaren* Verbindungen dagegen erweisen sich durch hohe Potentialschwellen gegen chemische Umsetzung geschützt; sie sind demgemäß auch im festen Zustande molekülweise scharf gegeneinander abgegrenzt und halten im sog. *Molekül-gitter* auf Grund von Kräften zusammen, welche sich von den innerhalb der Moleküle sich absättigenden Valenzkräften klar abheben. Die Ungleichheit der Atomabstände im Molekül-gitter verrät den Arbeitsaufwand, der als Aktivierungsenergie zugeführt werden müßte, um

¹ F. LONDON, SOMMERFELD-Festschrift. Leipzig 1928, S. 104.

¹ F. LONDON, Z. Elektrochem., Vortragsbericht der Bunsentagung 1929, im Erscheinen.

die Bindung von zwei *demselben* Molekül angehörenden Atomen auf zwei Atome *benachbarter* Moleküle hinüberzuschieben.

§ 4. Quantenmechanische Deutung der anomal großen Wirkungsquerschnitte bei der Energieübertragung¹

Unter Zugrundelegung der gleichen Idealisierungen, mit denen der Absättigungs- und Aktivierungsmechanismus der Valenzkräfte studiert wurde, ist auch das Problem der *anomal großen Wirkungsquerschnitte* bei der Energieübertragung theoretisch behandelt worden¹. Dieselben erhalten bereits unter Zugrundelegung der Fiktion „steifer“ Atome ihre Aufklärung.

Es hat sich gezeigt, daß für diese Erscheinung ein *quantenmechanischer Resonanzvorgang* verantwortlich zu machen ist, ähnlich dem bei der homöopolaren Bindung ausführlich besprochenen. Es ist einer der charakteristischsten Züge der Quantenmechanik, daß sich aus ihr eine Resonanzkoppelung von besonderer Stärke ergibt, wenn das von dem *einen* System abgegebene Energiequantum von dem anderen Partner exakt aufgenommen werden kann, wenn also die nach der BOHRschen Frequenzbedingung bestimmten *Sprungfrequenzen* der beiden Systeme in Übereinstimmung sind. Das ist ja gerade eine der wesentlichsten Schwierigkeiten der klassischen Theorie gewesen, daß sie eine Resonanz bei Übereinstimmung von *Sprungfrequenzen* nicht verständlich machen konnte, sondern nur eine solche bei Übereinstimmung von *Umlauffrequenzen* ergab.

Ähnlich wie bei der Resonanz zweier sympathischer Pendel zeigt sich bei der quantenmechanischen Resonanz ein merkliches Ansprechen auch noch bei einer schwachen Verstimmung zwischen den beiden Frequenzen, wenn also die BOHRschen Sprungfrequenzen

$$\frac{E_k - E_l}{h} \quad \text{bzw.} \quad \frac{E'_k - E'_l}{h}$$

der beiden Systeme nicht exakt gleich sind, sondern sich um eine kleine Größe $\Delta\nu = \frac{\sigma}{h}$ unterscheiden:

$$\frac{E_k - E_l}{h} = \frac{E'_k - E'_l}{h} + \frac{\sigma}{h},$$

und zwar kommt es auf das Verhältnis dieser Größe σ zur Stärke einer Wechselwirkungsenergie W zwischen den beiden Systemen an. Kleinheit von $\frac{\sigma}{W}$ (gegen 1) bedeutet noch hinlänglich scharfe Resonanz zur Energieübertragung.

So ergibt es sich, daß, wenn σ einige Millivolts beträgt, was optisch absolut nicht mehr als Resonanz anzusprechen ist, die Atome ihre Energie übertragen können noch auf Abstände, die das zehnfache und noch mehr der gaskinetischen Wirkungsradien betragen, eben bis auf die Entfernung, in der die Wechselwirkung W eben-

¹ H. KALLMANN und F. LONDON, Z. physik. Chem. 2, 207 (1929).

falls einige Millivolts beträgt, und das ist verglichen mit atomaren Energien eine sehr kleine Energie. So ist es zu verstehen, daß die gaskinetischen Wirkungssphären nicht maßgebend für die Energieübertragung sind. Selbst bei nur

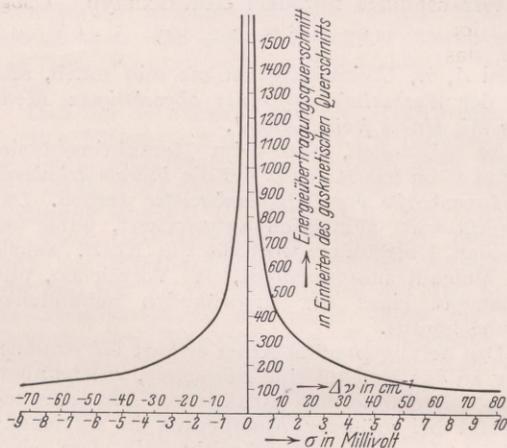


Fig. 5. Querschnitte bei Energieübertragungen.

annähernder Resonanz reagieren die Atome so empfindlich aufeinander, daß bereits die schwachen Wechselwirkungen auf große Entfernung ausreichen, um das eine System auf Kosten des andern hinaufzuschaukeln. Je größer die Unschärfe σ der Resonanz ist, desto größer muß die Wechselwirkung W sein, desto kleiner also wird die Wirkungssphäre sein, in der noch eine Energieübertragung merklich vorkommt, und die man als *scheinbaren Querschnitt für die betreffende Energieübertragung* bezeichnen kann.

In der obenstehenden Figur ist die Abhängigkeit dieses Querschnittes von der Schärfe der Resonanz σ dargestellt, wobei für die übrigen Bedingungen, von denen der Vorgang noch abhängt, ein mittlerer Wert gewählt wurde. Für $\sigma = 0$ nimmt der Energieübertragungsquerschnitt einen sehr hohen, aber endlichen Wert an.

Die Bilanzierung des Energiesatzes wird durch die Translationsenergie vollzogen, welche also den Energiebetrag σ , der bei der Übertragung überschüssig ist, aufnimmt bzw. abgibt. Man sieht, daß diejenigen Energieübertragungen erheblich bevorzugt werden, welche *möglichst wenig Anregungsenergie in Translationsenergie verwandeln*; eine einmal vorhandene Energiekonzentration wird viel häufiger, wenn ihr dazu Gelegenheit geboten ist, *ungeteilt* weitergegeben, als in unregelmäßige Wärmebewegung zerstückelt, sie bleibt daher verhältnismäßig lange bestehen und sie steht außerdem überall gleichsam zur Verfügung, da ihre Weitergabe nicht an die verhältnismäßig seltenen gaskinetischen Zusammenstöße geknüpft ist, sondern auf viel größere Entfernung vor sich gehen kann.

Wir wollen hier nicht die Anwendungen de-

taillieren, die dieser Übertragungsmechanismus im Zusammenhang der chemischen Reaktionskinetik findet. Es ist klar, daß die Kenntnis desselben von grundlegender Wichtigkeit für das Verständnis der Energiebelieferung der Reaktion ist, insbesondere spielt er bei der Theorie der sog. Reaktionsketten¹ eine große Rolle. Er ist auch über das Anwendungsgebiet der Chemie hinaus für die Fragen der Breite der Spektrallinien, der sensibilisierten Fluoreszenz und der Depolarisation von entscheidender Bedeutung.

Schluß.

Es ist wohl kaum nötig hervorzuheben, wie klein und wie lückenhaft die bisherige Leistung der Theorie dasteht, verglichen mit den Aufgaben, welche ihr die Chemie vorlegen möchte, wie weit entfernt sie gegenwärtig noch ist, wirklich ein konkretes chemisches Problem in Angriff zu nehmen, etwa für eine wichtige Reaktion den

¹ J. A. CHRISTIANSEN und H. A. KRAMERS, Z. physik. Chem. 104, 451 (1923).

passenden Katalysator und die geeignetsten Anwendungsbedingungen desselben voranzubestimmen. Aber soviel kann man wohl bereits sagen: die erstmalig durch die Quantenmechanik eröffneten ganz neuartigen Begriffsbildungen und Modellvorstellungen unterscheiden sich *darin* grundsätzlich von allen Begriffsbildungen, welche von der klassischen Mechanik ausgingen, daß sie *von vornherein inhaltsarm* genug sind, um ohne künstliche Zusätze und willkürliche Vorschriften in sinngemäßer Weise dem Begriffssystem der Valenzchemie ein festes theoretisches Fundament geben zu können und es in Zusammenhang mit denselben Prinzipien zu bringen, welche dem inneren Aufbau der Atome zugrunde liegen. Man hat gegenwärtig keinen Anlaß, in der Tragfähigkeit der Theorie in dieser Hinsicht Grenzen zu sehen; eher wird man daran zweifeln, ob es je gelingen wird, die durch die Quantenmechanik eröffneten Möglichkeiten voll auszuschöpfen und mit ihrer Hilfe die unendlich komplizierten Verhältnisse, wie sie die Wirklichkeit bietet, im einzelnen auch *rechnerisch* zu verfolgen.



PLANCK-Medaille.
Entwurf von Liddy Hoffmann, Dresden-Loschwitz.

Die Insekten sind die zahlreichste Gruppe der Tierwelt. Sie sind über die ganze Erde verbreitet und haben sich an alle Lebensbedingungen angepasst. Die Insekten sind in der Zoologie von großer Bedeutung, da sie eine wichtige Rolle in der Nahrungskette spielen und auch Krankheiten übertragen können. Die Insekten sind in der Zoologie von großer Bedeutung, da sie eine wichtige Rolle in der Nahrungskette spielen und auch Krankheiten übertragen können.

Die Insekten sind die zahlreichste Gruppe der Tierwelt. Sie sind über die ganze Erde verbreitet und haben sich an alle Lebensbedingungen angepasst. Die Insekten sind in der Zoologie von großer Bedeutung, da sie eine wichtige Rolle in der Nahrungskette spielen und auch Krankheiten übertragen können. Die Insekten sind in der Zoologie von großer Bedeutung, da sie eine wichtige Rolle in der Nahrungskette spielen und auch Krankheiten übertragen können.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
 Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.
