

Artikel

Ueber die Operation der Zeitumkehr in der Quantenmechanik

Wigner, E.

in: Nachrichten von der Gesellschaft der
Wissenschaften zu Göttingen,
Mathematisch-Physikalische Kla...

14 Seite(n) (546 - 559)

Nutzungsbedingungen

DigiZeitschriften e.V. gewährt ein nicht exklusives, nicht übertragbares, persönliches und beschränktes Recht auf Nutzung dieses Dokuments. Dieses Dokument ist ausschließlich für den persönlichen, nicht kommerziellen Gebrauch bestimmt. Das Copyright bleibt bei den Herausgebern oder sonstigen Rechteinhabern. Als Nutzer sind Sie nicht dazu berechtigt, eine Lizenz zu übertragen, zu transferieren oder an Dritte weiter zu geben.

Die Nutzung stellt keine Übertragung des Eigentumsrechts an diesem Dokument dar und gilt vorbehaltlich der folgenden Einschränkungen:

Sie müssen auf sämtlichen Kopien dieses Dokuments alle Urheberrechtshinweise und sonstigen Hinweise auf gesetzlichen Schutz beibehalten; und Sie dürfen dieses Dokument nicht in irgend einer Weise abändern, noch dürfen Sie dieses Dokument für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, aufführen, vertreiben oder anderweitig nutzen; es sei denn, es liegt Ihnen eine schriftliche Genehmigung von DigiZeitschriften e.V. und vom Herausgeber oder sonstigen Rechteinhaber vor.

Mit dem Gebrauch von DigiZeitschriften e.V. und der Verwendung dieses Dokuments erkennen Sie die Nutzungsbedingungen an.

Terms of use

DigiZeitschriften e.V. grants the non-exclusive, non-transferable, personal and restricted right of using this document. This document is intended for the personal, non-commercial use. The copyright belongs to the publisher or to other copyright holders. You do not have the right to transfer a licence or to give it to a third party.

Use does not represent a transfer of the copyright of this document, and the following restrictions apply:

You must abide by all notices of copyright or other legal protection for all copies taken from this document; and You may not change this document in any way, nor may you duplicate, exhibit, display, distribute or use this document for public or commercial reasons unless you have the written permission of DigiZeitschriften e.V. and the publisher or other copyright holders.

By using DigiZeitschriften e.V. and this document you agree to the conditions of use.

Kontakt / Contact

DigiZeitschriften e.V.

Papendiek 14

37073 Goettingen

Email: info@digizeitschriften.de

Über die Operation der Zeitumkehr in der Quantenmechanik.

Von

E. Wigner.

Vorgelegt von M. BORN in der Sitzung am 25. November 1932.

1. H. A. KRAMERS¹⁾ hat bei der Untersuchung der magnetischen Drehung der Polarisationssebene wichtige allgemeine Regelmäßigkeiten der Lösungen der quantenmechanischen Eigenwertgleichung gefunden. Er hat u. a. nachgewiesen, daß solange die äußeren, auf ein System wirkenden Kräfte rein elektrischer Natur sind, bei ungerader Teilchenzahl immer eine wenigstens zweifache Entartung der Energieniveaus auftritt. KRAMERS legte seinen Betrachtungen in erster Reihe die Eigenwertgleichung zugrunde, die G. BREIT²⁾ aufgestellt hat, und die noch in zweiter Ordnung relativistisch invariant ist. Er zeigte dann durch direkte Rechnung, daß man aus einer Lösung der BREITSchen Gleichungen eine zweite finden kann, die bei ungerader Elektronenzahl von der ersten verschieden sein muß.

Im folgenden soll es versucht werden, die KRAMERSschen Resultate auf eine etwas allgemeinere Grundlage zu stellen. Es wird sich insbesondere zeigen, daß die von ihm benutzte Operation die Operation der Zeitumkehr ist. Außerdem soll diese Operation in das normale Schema der Gruppentheorie der Terme eingebaut werden, was, wie wir sehen werden, wegen ihres nicht linearen Charakters nicht gänzlich trivial ist.

Bekanntlich beruhen viele allgemeine Eigenschaften quantenmechanischer Systeme, insbesondere die für die Spektroskopie wichtigen, auf Symmetrieüberlegungen. Für die Anwendung dieser

1) H. A. KRAMERS, Proc. Amsterdam, XXXIII, 959, 1930. § 2. Neuerdings hat J. H. VAN VLECK die KRAMERSschen Resultate mit sehr großem Erfolg auch auf Fragen des Paramagnetismus angewendet. (Electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932.)

2) G. BREIT, Phys. Rev. 34. 553. 1929.

Überlegungen ist es wichtig, daß die betrachtete Energiestufe nur eine endliche Entartung aufweise. Dies ist für im Raume frei bewegliche Systeme (z. B. Atome) wegen des kontinuierlichen Spektrums, das mit der Bewegung des Systems als Ganzes verbunden ist, von vornherein nicht der Fall. Man kann sich da auf zwei Arten helfen: entweder rechnet man die Kerne nicht zum System und betrachtet diese als an feste Stellen des Raumes gebunden, oder aber man führt eine Zusatzbedingung ein, die die freie Beweglichkeit des Systems im Raume ebenfalls aufhebt, indem man außer der Energie noch vorschreibt, daß der Gesamtimpuls des Systems Null sei³⁾. Bei Atomen führen beide Betrachtungen zu denselben Resultaten, bei Molekülen verwendet man bekanntlich die erstere, wenn man sich für die Elektronenterme interessiert, die zweite dagegen, wenn man auch die Bewegung der Kerne mit erfassen will. Da die Kerne in Wirklichkeit nicht an feste Punkte im Raume gebunden sind, führt die erste Betrachtungsweise nur zu näherungsweise richtigen Resultaten⁴⁾.

Die folgenden Betrachtungen, deren Zweck die Zurückführung der KRAMERSschen Regelmäßigkeiten auf eine bisher nicht betrachtete Symmetrieart ist, können in beiden Fällen, die wir als „erste“ (festgehaltene Kerne) und „zweite“ (Gesamtimpuls Null) unterscheiden wollen, angewendet werden.

2. Wenn man seinen Betrachtungen ein frei bewegliches System zugrunde legen würde, würde im Falle, daß keine äußeren Felder vorhanden sind, die Symmetriegruppe des Systems die ganze inhomogene LORENTZgruppe bzw. im nicht-relativistischen Falle die entsprechende GALILEIgruppe umfassen, die außer den gewöhnlichen LORENTZ- bzw. GALILEI-Transformationen noch Verschiebungen in Raum und Zeit enthalten ($x'_i = x_i + a_i$). Dadurch, daß man nicht ein frei bewegliches System betrachtet, erfährt die Symmetrie des Problems natürlich Einschränkungen.

In der „ersten“ Betrachtungsweise wird durch die festen Anziehungszentra vor allem eine absolute Ruhe definiert, und dies schließt die Transformationen, bei denen die beiden Koordinatensysteme gegeneinander bewegt sind, aus. Auch die meisten rein räumlichen Transformationen fallen aus dem gleichen Grunde fort, es bleibt von ihnen nur die Symmetriegruppe der Anziehungs-

3) Die Forderung, daß sowohl die Energie, wie auch der Gesamtimpuls feste Werte haben sollen (daß beide „scharf“ sein sollen) ist bekanntlich zulässig, wenn keine äußeren Felder da sind.

4) Über die Berechtigung dieser Betrachtungsweise vgl. M. BORN und I. R. OPPENHEIMER, Ann. d. Phys. 84. 457. 1927.

zentren übrig, die bisher auch immer in Betracht gezogen wurde. Außer diesen existieren aber noch die rein zeitlichen Transformationen $t' = t + t_0$ und $t' = -t$. Durch die Angabe der Energie ist die Darstellung $(e^{-iEt_0/\hbar})$ schon gegeben, zu der der Zustand in Bezug auf die ersteren Transformationen gehört; diese Symmetrie hat u. a. die Folge, daß Zustände mit scharfer Energie zeitlich unveränderlich sind. Die Transformationen $t' = t + t_0$ geben also nichts Neues mehr. Es bleibt demnach nur die Transformation $t' = -t$ zu untersuchen, die die Reversibilität der Zeit ausdrückt. Sie wird, wie wir sehen werden, tatsächlich die KRAMERSschen Regeln ergeben. Die Reversibilität der Zeit gilt natürlich nur so lange die Anziehungszentra auch durch ihre innere Bewegung keine Zeitrichtung auszeichnen, also insbesondere keine magnetischen Felder erzeugen⁵⁾. Die Felder, die durch den Kernspin verursacht sind, sind allerdings so klein, daß sie in der ersten, ohnehin nur näherungsweise gültigen Betrachtung außer Acht gelassen werden können.

Ähnlich verhält es sich bei der „zweiten“ Betrachtungsweise. Bei ihr ist der Gesamtimpuls des Systems in einem Koordinatensystem gleich Null gesetzt, dieses Koordinatensystem ist ausgezeichnet und kann als ruhend betrachtet werden. Von den rein räumlichen Transformationen brauchen wir die Translationen nicht zu berücksichtigen, weil das System, dessen Gesamtimpuls Null ist, in Bezug auf diese zur identischen Darstellung gehört, d. h. durch eine Translation überhaupt nicht geändert wird. Mit den übrigen rein räumlichen und mit den rein zeitlichen Transformationen verhält es sich ebenso wie vorher, mit dem einzigen Unterschied, daß die rein räumlichen gewöhnlich (wenn keine äußeren Felder vorhanden sind) die ganze dreidimensionale Drehsiegelungsgruppe umfassen.

Wir sehen also, daß sowohl das erste, wie auch das zweite quantenmechanische Problem außer den Symmetrien, die man bisher immer betrachtet hat (rein räumliche Transformationen), noch das Symmetrieelement der Zeitumkehr enthält. Es sei im folgenden die Wirkung dieses Symmetrieelements untersucht, und zwar nur im nicht relativistischen Falle.

3. Zunächst müssen wir untersuchen, welche Operation K eine Wellenfunktion φ in die Wellenfunktion $K\varphi$ desjenigen Zustandes

5) Über die Frage, unter welchen Bedingungen die Zeit „reversibel“ ist, was wir fortan ausdrücklich annehmen wollen, vgl. die Diskussion von ONSAGER, Phys. Rev. 38. 2265. 1931.

überführt, dessen Zeit umgekehrt der von φ läuft, dessen Zukunft also identisch mit der Vergangenheit und dessen Vergangenheit identisch mit der Zukunft von φ ist. Nehmen wir zunächst die einfache SCHRÖDINGERSche Theorie, die den Spin unberücksichtigt läßt. Dann ist $\varphi = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_n)$ eine Funktion der Cartesischen Koordinaten der Teilchen allein.

In der einfachen SCHRÖDINGERSchen Theorie ist bekanntlich $K\varphi = \varphi^*$, doch wollen wir die Bezeichnung K beibehalten und nur die folgenden drei Rechenregeln für die Operation K benützen:

- (I) $K^2\varphi = \varphi, \quad K^2 = 1,$
 (II) $K(a\varphi + b\psi) = a^*K\varphi + b^*K\psi,$
 (III) $(\varphi, \psi) = (\psi, \varphi)^* = (K\psi, K\varphi)$

oder

- (IIIa) $(K\varphi, \psi) = (\varphi, K\psi)^* = (K\psi, \varphi).$

[Hier bedeutet (u, v) das hermiteische skalare Produkt der Funktionen u und v , also das über den ganzen Konfigurationsraum erstreckte Integral von u^*v .] Es zeigt sich nämlich, daß die folgenden Betrachtungen in dieser Weise auch für die Theorie, die den Spin berücksichtigt im Falle gerader Elektronenzahl wörtlich gelten, mit dem einzigen Unterschied, daß K nicht mehr einfach den Übergang zum konjugiert Komplexen bedeutet, sondern eine etwas andere Operation ist, die den Regeln (I), (II), (III) ebenfalls genügt. Gleichung (II) zeigt, was für das folgende entscheidend ist, daß K kein linearer Operator ist. Alle anderen vorkommenden Operatoren werden jedoch linear sein, sodaß dies nicht immer besonders angegeben wird.

Reell ist eine Funktion, für die $K\varphi = \varphi$ gilt, imaginär eine, für die $K\varphi = -\varphi$ gilt. Von einem hermiteischen linearen Operator A sagen wir, daß er reell ist, wenn er eine reelle Funktion in eine reelle überführt, er führt dann konjugiert komplexe in konjugiert komplexe über, so daß

- (1) $AK\varphi = KA\varphi, \quad AK = KA, \quad A = KAK$

gilt. Ein imaginärer Operator B führt reelle Funktionen in imaginäre über, es gilt für ihn

- (2) $B = -BKB.$

Aus der Umkehrbarkeit der Zeit folgt nach 1, daß mit φ auch $K\varphi$ eine Eigenfunktion ist. Man kann φ und $K\varphi$ durch die reellen Funktionen $\varphi + K\varphi$ und $i(\varphi - K\varphi)$ ersetzen. Es können also alle Eigenfunktionen reell angenommen werden. Daher muß auch der

Energieoperator reell sein, wie wir das vom SCHRÖDINGERSchen Operator auch wissen.

Dasselbe gilt auch für alle rein räumlichen Symmetrieeoperatoren. Man erhält nämlich denselben Zustand, gleichgültig, ob man zuerst eine räumliche Drehung Q und dann die Zeitumkehr vornimmt, oder zuerst die Zeit umkehrt und dann im Raume dreht. Es gilt daher für alle φ

$$(3) \quad KQ\varphi = c_\varphi QK\varphi,$$

wo c_φ eine Konstante vom Absolutbetrag 1 ist, die zunächst für verschiedene Wellenfunktionen verschieden sein könnte. Wäre aber c_ψ verschieden von c_φ , so folgt aus der Linearität von Q doch

$$\begin{aligned} KQ(\varphi + \psi) &= KQ\varphi + KQ\psi = c_\varphi QK\varphi + c_\psi QK\psi \\ &= c_{\varphi+\psi} QK(\varphi + \psi) = c_{\varphi+\psi} QK\varphi + c_{\varphi+\psi} QK\psi \end{aligned}$$

$c_\varphi = c_{\varphi+\psi} = c_\psi$. Ersetzt man noch Q durch $O = \sqrt{c_\varphi} Q$, so wird

$$(3a) \quad KO\varphi = OK\varphi$$

O tatsächlich reell. Bei der einfachen SCHRÖDINGERSchen Theorie ist dies auch natürlich, da die Symmetrieeoperatoren reelle Transformationen der Argumente der Wellenfunktionen sind.

Der reelle Charakter von Wellenfunktionen und Operatoren hat bei der Betrachtung des Symmetrieelements $t' = -t$ entscheidende Bedeutung. Allgemein sind Operatoren, die die Zeit nicht, oder nur in gerader Potenz enthalten, reell, weil ihr Erwartungswert für φ und $K\varphi$ gleich ist. Reelle Operatoren sind demnach die Koordinaten und ihre Funktionen, das Quadrat der Geschwindigkeit, die kinetische Energie, Gesamtenergie usw. Imaginär sind dagegen die Operatoren, die die Zeit in ungerader Potenz enthalten, wie etwa die Geschwindigkeit, der Drehimpuls usw. weil ihr Erwartungswert für φ und $K\varphi$ entgegengesetzt gleich ist. Im ersten Falle ist z. B.

$$(A\varphi, \varphi) = (\varphi, A\varphi) = (K\varphi, AK\varphi) = (KAK\varphi, \varphi),$$

sodaß tatsächlich $A = KAK$ gelten muß, weil die quadratischen Formen beider Operatoren gleich sind. Im zweiten Falle erhält man aus $(\varphi, B\varphi) = -(K\varphi, BK\varphi)$ ebenso $B = -KBK$.

4. Wir sahen eben, daß es möglich ist, alle Eigenfunktionen reell anzunehmen. Daraus folgt unmittelbar, daß der Mittelwert eines rein imaginären hermiteschen Operators für alle Zustände derselben Energie

$$(4) \quad (\psi_1, B\psi_1) + (\psi_2, B\psi_2) + (\psi_3, B\psi_3) + \dots = 0$$

verschwindet, weil in (4) schon alle Glieder einzeln Null sind, wenn die Eigenfunktionen in rein reeller Form angenommen sind:

$$(\psi_i, B\psi_i) = (B\psi_i, \psi_i) = (K\psi_i, KB\psi_i) = -(\psi_i, BK\psi_i) = -(\psi_i, B\psi_i).$$

Für den Fall, daß keine Entartungen vorliegen, wie z. B. wenn keine räumliche Symmetrie vorhanden ist, gilt dies auch für die einzelnen Eigenfunktionen. So z. B. ist der Erwartungswert der Geschwindigkeit für jeden stationären Zustand Null. Dasselbe gilt von der dritten und jeder ungeraden Potenz der Geschwindigkeitskomponenten und daher hat jede Geschwindigkeit dieselbe Wahrscheinlichkeit, wie die entgegengesetzte Geschwindigkeit. Ebenso verhält es sich mit dem Drehimpuls.

5. Gehen wir nun zu dem Fall über, daß auch eine räumliche Symmetrie vorhanden ist, und betrachten wir Eigenfunktionen ψ_1, \dots, ψ_l die in Bezug auf diese zur irreduziblen Darstellung D gehören:

$$(5) \quad O_R \psi_\kappa = \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda\kappa} \psi_\lambda.$$

Die Zeitumkehr ist mit allen räumlichen Symmetrieelementen vertauschbar, so daß die gesamte Symmetriegruppe abstrakt das direkte Produkt der räumlichen Symmetriegruppe und der Zeitumkehr ist. Man kann aber die Darstellungstheorie nicht in der Form, wie das sonst üblich ist, anwenden, weil die Operation der Zeitumkehr nicht linear ist. Man muß vielmehr eine etwas detailliertere Überlegung anwenden, indem man die drei Fälle⁶⁾ unterscheidet:

a) Die Darstellung D kann in eine rein reelle Form transformiert werden.

b) Die Darstellungen D und D^* sind nicht äquivalent.

c) Die Darstellungen D und D^* sind zwar äquivalent, aber sie können in keine rein reelle Form transformiert werden.

a) Im ersten Falle (wie z. B. bei allen eindeutigen Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe und Drehspiegelungsgruppe, der zweidimensionalen Drehspiegelungsgruppe und der symmetrischen Gruppen) kann man D von vornherein in reeller Form annehmen. Dann folgt aus (5), wenn man zum konjugiert Komplexen übergeht

$$(6) \quad KO_R \psi_\kappa = O_R K \psi_\kappa = \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda\kappa} K \psi_\lambda.$$

6) Vgl. G. FROBENIUS und I. SCHUR, Berl. Ber. 186. 1906.

Dieselbe Gleichung gilt für die reellen Funktionen $\psi_x + K\psi_x = u_x$ und $i(\psi_x - K\psi_x) = v_x$, so daß sich die u_1, \dots, u_l sowohl bei räumlichen Transformationen, wie auch bei der Zeitumkehr nur unter sich transformieren. Dasselbe gilt von den v_1, \dots, v_l . Es liegt daher kein Grund vor, daß diese, wenn sie von den u linear unabhängig sind, zu dem Eigenwert der u gehören sollen, es sei denn, daß eine zufällige Entartung vorliegt.

Im Falle a) bedingt also die Zeitumkehr keine zusätzliche Entartung, sie bewirkt nur, daß die Eigenfunktionen, die zur reellen Form der Darstellung gehören, durch Multiplikation mit einer Konstante alle reell gemacht werden können.

Ist A ein reeller hermitescher Operator, und gehören ψ_i und ψ_j beide zu Eigenwerten der Klasse a), so folgt für das Matrixelement von A , das sie verbindet,

$$(7) \quad (\psi_i, A\psi_j)^* = (K\psi_i, KA\psi_j) = (\psi_i, A\psi_j),$$

daß es reell ist. Hat A noch die räumliche Symmetrie des Problems, so kann man dies noch mit (7) kombinieren und erhält einiges weitere für seine Matrixelemente. Es sei hierauf jedoch nicht weiter eingegangen, nur als Beispiel erwähnt, daß der Erwartungswert eines imaginären hermiteschen Operators, der die räumliche Symmetrie des Problems besitzt (wie z. B. von

$$\sum_n x_n p_{nx} + p_{nx} x_n + y_n p_{ny} + p_{ny} y_n + z_n p_{nz} + p_{nz} z_n \quad \text{oder} \quad xM_x + yM_y + zM_z)$$

für jeden stationären Zustand $a_1\psi_1 + \dots + a_l\psi_l$ verschwindet, wenn keine zufällige Entartung vorliegt:

$$\left(\sum_x a_x \psi_x, B \sum_\lambda a_\lambda \psi_\lambda \right) = \sum_{x\lambda} a_x^* a_\lambda (\psi_x, B\psi_\lambda);$$

$(\psi_x, B\psi_\lambda)$ verschwindet für $x = \lambda$, weil ψ_x reell ist; für $x \neq \lambda$, weil ψ_x und ψ_λ zu verschiedenen Zeilen von D gehören.

b) und c) Wenn die Eigenfunktionen alle reell sind, ist die zugehörige Darstellung auch reell. Dies folgt aus (5):

$$(\psi_\lambda, O_R \psi_x) = D(R)_{\lambda x},$$

weil links sowohl ψ_λ , wie auch $O_R \psi_x$ reell sind. Kann daher eine Darstellung nicht rein reell gemacht werden, so können die zugehörigen Eigenfunktionen auch nicht reell sein. Trotzdem gehören auch $K\psi_1, \dots, K\psi_l$ zu dem Eigenwert von ψ_1, \dots, ψ_l ; aber sie können durch die ψ_1, \dots, ψ_l nicht mehr linear ausgedrückt werden, wie das vorher der Fall war. Aus (5) und (3a) folgt

$$(8) \quad KO_R \psi_x = O_R K \psi_x = \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda x}^* K \psi_\lambda.$$

Im Falle b) sind D und D^* nicht äquivalent, und die $K\psi_x$ die zu D^* gehören, sind demnach orthogonal auf den ψ_x . Die Existenz des Symmetrieelements K verdoppelt die Entartung, es gehören zwei Terme mit verschiedenen (zueinander konjugiert komplexen) Darstellungen zu demselben Eigenwert. An Stelle von (7) gilt diesmal:

$$(9) \quad (\psi_i, A \psi_j)^* = (K \psi_i, K A \psi_j) = (K \psi_i, A K \psi_j),$$

daß die Matrixelemente in ihre konjugiert komplexen Werte übergehen, wenn man die Eigenfunktionen durch die konjugiert komplexen Eigenfunktionen ersetzt, wenn der Operator reell hermiteisch ist. Auch im Falle b) kann man noch auf weitere Eigenschaften eines reellen oder imaginären Operators schließen, wenn er auch die Symmetrie des Problems besitzt.

Auch im Falle c) bewirkt das neu hinzutretende Symmetrieelement der Zeitumkehr eine zusätzliche Entartung, es fallen in diesem Falle zwei Eigenwerte mit der gleichen Darstellung zusammen. Die Diskussion des Falles c) kann hier umsomehr unterbleiben, als die dreidimensionale Drehgruppe keine Untergruppe hat, die auch nur eine eindeutige Darstellung dieser Art hätte. Die Resultate sind ähnlich wie bei Mitberücksichtigung des Spins bei ungerader Elektronenzahl im Falle a).

6. Wir gehen jetzt zur Theorie über, die auch den Spin berücksichtigt⁷⁾. Zuerst bestimmen wir wieder die Operation K , die „die Zeit umkehrt“. Die Lagenstatistik darf K nicht ändern, dagegen wird die Wahrscheinlichkeit entgegengesetzter Geschwindigkeiten und Spin-Orientierungen für φ und $K\varphi$ gleich sein.

Die Operation K kann entweder ein unitärer Operator sein, oder ein unitärer Operator verbunden mit dem Übergang zum konjugiert Komplexen; das letztere ist der Fall⁸⁾.

Setzen wir daher $K = UK_0$, wo U linear-unitär ist, und K_0 einfach den Übergang zum konjugiert Komplexen bedeutet. Dann müssen nach dem Vorangehenden x, y, z vertauschbar, $p_x, p_y, p_z, s_x, s_y, s_z$ schief vertauschbar mit K sein:

7) W. PAULI, Zs. f. Phys. 43, 601, 1927.

8) E. WIGNER, Gruppentheorie usw. Braunschweig 1931, S. 251—254. Dieselbe Argumentation, die dort den Übergang zum konjugiert komplexen verbietet, fordert hier diesen Übergang, da die Zeitrichtung eben umgekehrt werden soll.

$$\begin{aligned}
x\varphi &= KxK\varphi = UK_0xK_0U^{-1}\varphi = UxU^{-1}\varphi; \\
y\varphi &= UyU^{-1}\varphi; \quad z\varphi = UzU^{-1}\varphi; \\
\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} \varphi &= -UK_0 \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} K_0U^{-1}\varphi = +U \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} U^{-1}\varphi; \\
\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} \varphi &= U \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial y} U^{-1}\varphi; \quad \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} \varphi = U \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial z} U^{-1}\varphi; \\
s_x\varphi &= -UK_0s_xK_0U^{-1}\varphi = -Us_x^*U^{-1}\varphi; \\
s_y\varphi &= -Us_y^*U^{-1}\varphi; \quad s_z\varphi = -Us_z^*U^{-1}\varphi.
\end{aligned}$$

Die ersten beiden Gleichungen zeigen, daß U mit x, y, z, p_x, p_y, p_z vertauschbar ist und daher auf die Cartesischen Koordinaten gar nicht einwirkt. Die dritte Gleichung zeigt, daß es mit den reellen PAULISCHEN Spinmatrizen (s_y und s_x) schief vertauschbar, mit der imaginären (s_z) vertauschbar ist. Es kann daher bis auf eine Konstante, die man jedoch weglassen kann, nur s_x sein. Im Falle mehrerer Elektronen ergibt sich entsprechend, daß U gleich dem Produkt der s_x Operatoren aller Elektronen ist, also

$$\begin{aligned}
(10) \quad K\varphi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n; \sigma_1, \dots, \sigma_n) \\
&= s_{1x}s_{2x}\dots s_{nx}\varphi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n; \sigma_1, \dots, \sigma_n) \\
&= (-i)^n \cdot \sigma_1 \dots \sigma_n \varphi(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n; -\sigma_1, \dots, -\sigma_n)^*.
\end{aligned}$$

Dies ist genau die KRAMERSsche Transformation.

An Stelle der Gleichungen (I), (II), (III) erhalten wir somit

$$\begin{aligned}
(\text{Ia}) \quad K^2\varphi &= UK_0UK_0\varphi = UU^*\varphi = s_{1x}\dots s_{nx}s_{1x}^*\dots s_{nx}^*\varphi = (-1)^n\varphi, \\
(\text{IIa}) \quad K(a\varphi + b\psi) &= UK_0(a\varphi + b\psi) = a^*UK_0\varphi + b^*UK_0\psi, \\
(\text{IIIa}) \quad (\varphi, \psi) &= (K_0\psi, K_0\varphi) = (UK_0\psi, UK_0\varphi) = (K\psi, K\varphi).
\end{aligned}$$

Für gerade n sind dies genau dieselben Gleichungen, die den vorangehenden Betrachtungen zugrunde lagen, so daß diese auch in der PAULISCHEN Theorie wörtlich gelten, wenn die Zahl der Elektronen gerade ist. Bei ungerader Elektronenzahl dagegen gilt an Stelle von (I)

$$(\text{Ib}) \quad K^2\varphi = -\varphi; \quad K^2 = -1.$$

Mit diesem Fall wollen wir uns im nächsten Abschnitt beschäftigen.

Sind außer den Elektronen auch andere Teilchen im System enthalten, so gilt (I) oder (Ib), je nachdem die Gesamtzahl der Teilchen gerade oder ungerade ist. Dabei müssen jedoch Teilchen mit s -fachem Elektronenspin s -fach gezählt werden.

7. Schon im Falle gerader Elektronenzahl ist das $K\varphi$, das wir das konjugiert Komplexe von φ nennen, nicht das konjugiert Komplexe im gewöhnlichen Sinn, sondern $UK_0\varphi = U\varphi^*$. Bei ungerader Elektronenzahl kann man aber gar nicht mehr von reellen Funktionen sprechen, da $K\varphi$ nicht mehr gleich φ sein kann, vielmehr auf φ orthogonal steht

$$(11) \quad (K\varphi, \varphi) = (K\varphi, KK\varphi) = -(K\varphi, \varphi) = 0.$$

Es soll $K\varphi$ die zu φ konjugierte Funktion genannt werden, zu $K\varphi$ ist dann $-\varphi$ konjugiert, usw.

Reelle und imaginäre Operatoren sind auch etwas anders definiert, wie vorher. Für reelle gilt nämlich anstatt $A = K^{-1}AK = KAK$ jetzt $A = K^{-1}AK = -KAK$, für imaginäre

$$B = -K^{-1}BK = KBK.$$

Wichtige reelle Operatoren außer den in 3. erwähnten sind die Transformationen P_R der Cartesischen Koordinaten allein, die Transformationen Q_R der Spinkoordinaten, wichtige imaginäre Operatoren sind die Spingrößen s_{kx}, s_{ky}, s_{kz} .

Matrizelemente reeller hermitescher Operatoren, die konjugierte Funktionen verbinden, verschwinden

$$(12) \quad (K\varphi, A\varphi) = (KA\varphi, K^2\varphi) = -(AK\varphi, \varphi) = -(K\varphi, A\varphi).$$

Der Erwartungswert eines reellen hermiteschen Operators ist für zwei konjugierte Funktionen gleich, der eines imaginären Operators B entgegengesetzt gleich

$$(13) \quad (\varphi, B\varphi) = (KB\varphi, K\varphi) = -(BK\varphi, K\varphi) = -(K\varphi, BK\varphi).$$

Da man die Eigenfunktionen orthogonal so wählen kann, daß sie Paare von konjugierten Funktionen bilden, verschwindet in Folge von (13) der Mittelwert eines imaginären Operators für die Gesamtheit aller Zustände gleicher Energie.

8. Infolge der Gleichung $K^2 = -1$ sind die Verhältnisse bei ungerader Elektronenzahl auch in Bezug auf Entartung wesentlich anders als bei gerader Elektronenzahl. Vor allem sieht man sofort, daß, wenn auch keine räumliche Symmetrie vorhanden ist, immer eine doppelte Entartung auftritt, die zwei orthogonalen Funktionen φ und $K\varphi$ gehören immer zu demselben Eigenwert. Die Matrizelemente reeller Operatoren sind für konjugierte Funktionen konjugiert komplex

$$(14) \quad (\psi_i, A\psi_j) = (KA\psi_j, K\psi_i) = (K\psi_i, AK\psi_j)^*.$$

Auch bei Vorhandensein räumlicher Symmetrie verändern sich die Verhältnisse weitgehend, und wir müssen die drei Fälle von 5. wieder gesondert betrachten.

a) Ist die Darstellung des betrachteten Terms K reell $D = D^*$, so folgt aus (5)

$$(15) \quad KO_R \psi_\lambda = O_R K \psi_\lambda = \sum_{\lambda=1}^l D(R)_{\lambda\lambda} K \psi_\lambda,$$

daß auch $K \psi_\lambda$ zur λ -Zeile von D gehört. Mithin bewirkt das Symmetrieelement K eine zusätzliche doppelte Entartung, reelle Darstellungen treten immer doppelt auf.

Für Operatoren, die die räumliche Symmetrie des Problems besitzen, läßt sich aus den üblichen Formeln der Darstellungstheorie für Matricelemente durch Kombination mit (13) bis (15) noch einiges gewinnen. Insbesondere gilt für einen „symmetrischen“ reellen hermiteschen Operator, daß die Matricelemente alle verschwinden, die verschiedene Eigenfunktionen derselben Energie verbinden; die Erwartungswerte für die einzelnen Eigenfunktionen sind dagegen gleich. Innerhalb eines Eigenwerts verhält sich daher die reduzible Darstellung so, wie wenn sie irreduzibel wäre.

b) Die Verhältnisse liegen am einfachsten, für Eigenwerte, deren Darstellung der konjugiert komplexen Darstellung nicht äquivalent ist. Hier gelten die Betrachtungen von 5. wörtlich.

c) Wenn D und D^* äquivalent sind, so lassen sie sich durch ein unitäres S ineinander transformieren. Es sei

$$(16) \quad S D(R) S^{-1} = D(R)^*, \quad S^* D(R)^* S^{*-1} = D(R).$$

Es folgt, daß

$$(17) \quad S^* S D(R) S^{-1} S^{*-1} = S^* D(R)^* S^{*-1} = D(R),$$

$S^* S$ mit allen $D(R)$ vertauschbar, also ein Vielfaches der Einheitsmatrix ist. Somit ist $S = c S'$ und hieraus erhält man auch $S' = c S$, so daß $c = \pm 1$ ist. In unserem Falle ist $c = -1$, da für $c = +1$ die Darstellung rein reell gemacht werden kann. Es gilt somit

$$(18) \quad S' = -S.$$

Daraus folgt auch, daß die Darstellungen der Art c) alle gerade Dimensionszahl haben. Transformiert man noch die Darstellung $D(R)$ mit einer unitären Matrix U , so geht die Matrix S , die sie in die konjugiert komplexe Form überführt in $U' S U$ über. Durch zweckmäßige Wahl der Form von $D(R)$ kann man es also immer erreichen, daß das S in (18) die Form

$$(18a) \quad S = \begin{pmatrix} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ \dots & 0 & 0 & 0 & i & \dots \\ \dots & 0 & 0 & -i & 0 & \dots \\ \dots & 0 & i & 0 & 0 & \dots \\ \dots & -i & 0 & 0 & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

habe⁹⁾. Es ist zweckmäßig, dies von vornherein anzunehmen, die halbzahligen Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe (die in diese Kategorie gehören) werden gewöhnlich von vornherein in einer Form angenommen, für die S die Form (18a) hat. Weiterhin empfiehlt es sich, in Analogie zu diesen halbzahligen Darstellungen, die Zeilen und Spalten von D und S (und demgemäß auch die Eigenfunktionen) anstatt mit $1, 2, \dots$ mit $-j, -j+1, \dots, j-1, j$ zu numerieren, wobei j halbzahlbig und $2j+1$ die Dimension der Darstellung ist. Aus (16) wird dann¹⁰⁾

$$(16a) \quad D(R)_{\mu\nu}^* = i^{2\mu-2\nu} D(R)_{-\mu-\nu} = (-1)^{\mu-\nu} D(R)_{-\mu-\nu}.$$

Durch Anwendung von K auf die Transformationsformel (5) der ψ_μ sieht man mit Hilfe von (18a) leicht, daß $i^{2\mu} K\psi_\mu$ zur $-\mu$ -Zeile von $D(R)$ gehört

$$(19) \quad O_R \psi_\mu = \sum_\nu D(R)_{\nu\mu} \psi_\nu, \quad O_R i^{2\mu} K\psi_\mu = \sum_\nu D(R)_{-\nu-\mu} i^{2\nu} K\psi_\nu.$$

Betrachten wir daher die Funktionen u bzw. v

$$(20) \quad u_\mu = \psi_\mu + i^{-2\mu} K\psi_{-\mu} \quad \text{bzw.} \quad v_\mu = i(\psi_\mu - i^{-2\mu} K\psi_{-\mu}),$$

so sehen wir, daß sie sich sowohl bei räumlichen Transformationen R , wie auch bei der Zeitumkehr K unter sich transformieren, so daß kein Grund für das Zusammenfallen des Eigenwertes der u mit dem Eigenwert der v vorliegt. Daher bedingt für Eigenwerte mit einer Darstellung der Art c) bei ungerader Elektronenzahl keine zusätzliche Entartung. Für die Eigenfunktionen kann von vornherein die sowohl für die u wie für die v geltende Gleichung

$$(21) \quad K\psi_\mu + i^{2\mu} \psi_{-\mu} = 0$$

angenommen werden.

Betrachten wir, um eine Anwendung dieser Gleichungen zu sehen, die Matrixelemente eines imaginären hermiteschen Operators,

9) Vgl. I. SCHUR, l. c.

10) Auch die ganzzahligen Darstellungen der dreidimensionalen Drehgruppe, obwohl sie in die Kategorie a) gehören, werden gewöhnlich in solcher Form angenommen, daß für sie (16a) gilt.

die die Eigenfunktionen eines Eigenwerts der Klasse c) verbinden. Es ist

$$(22) \quad (\psi_\mu, B\psi_\nu) = -(BK\psi_\nu, K\psi_\mu) = -(-1)^{\mu-\nu}(\psi_{-\mu}, B\psi_{-\nu})^*.$$

Hat B noch die volle Symmetrie des Problems, so verschwinden alle Matrixelemente (22): für $\mu \neq \nu$ weil dann ψ_μ und ψ_ν zu verschiedenen Zeilen von D gehören, für $\mu = \nu$ dagegen müßten sie alle gleich sein und (22) zeigt, daß sie demzufolge alle rein imaginär sein müßten. Das ist aber nicht möglich, weil sie wegen des hermiteschen Charakters von B reell sein müssen. Es folgt, daß der Erwartungswert eines imaginären hermiteschen Operators, der die volle Symmetrie des Problems besitzt, für alle stationären Zustände verschwindet.

Es ist wohl nicht zu verkennen, daß bei gerader Elektronenzahl der Fall a) dieselbe Rolle spielt wie der Fall c) bei ungerader Elektronenzahl, und umgekehrt. Dies steht wohl damit in Zusammenhang, daß die Darstellung, die Q_R bildet, bei gerader Elektronenzahl zur Klasse a), bei ungerader zur Klasse c) gehört. Wenn auch andere Teilchen als Elektronen im System enthalten sind, sollte dabei eigentlich nicht „gerade Elektronenzahl“, sondern „gerade Zahl der Teilchen, deren Spin halbzahlig ist“ stehen.

9. Es soll nochmals auf die Verschiedenheit in der Behandlung der „Zeitumkehr“ und der gewöhnlichen räumlichen Symmetrien hingewiesen werden. Sie ist dadurch bedingt, daß die Operation, die die Zeit in einer Wellenfunktion umkehrt, nicht linear ist. — Die Voraussetzung für die vorangehenden Überlegungen ist die, daß das ganze Problem invariant sei gegenüber der Transformation $t' = -t$.

Wenn das Problem auch gegenüber der Transformation $t' = -t$ nicht invariant ist, so existieren doch öfters Transformationen, die die Zeitumkehr enthalten. So z. B. besteht bei einem homogenen Magnetfeld das Symmetrieelement: Spiegelung an einer Ebene durch das Magnetfeld mit gleichzeitiger Zeitumkehr. Sie bedingt, daß die Eigenfunktionen, wenn man den Faktor $e^{im\varphi}$ abspaltet, reell werden.

Die Wirkung der Zeitumkehr ist bei den beiden Betrachtungsarten des Abschnittes 1 sehr verschieden. Bei der zweiten Betrachtungsart (Gesamtimpuls Null) besagt sie z. B. bei gerader Teilchenzahl, daß Terme ohne Entartung existieren, die sich besonders einfach verhalten. So z. B. ist ihr mittleres magnetisches Moment in jeder Richtung exakt Null. Dies folgt natürlich nicht aus dem Verschwinden des Gesamtdrehimpulses, da man ja nicht

nur eine Art Teilchen hat. Bei ungerader Teilchenzahl existieren dagegen keine unentarteten Zustände.

Bei der ersten Betrachtungsart (festgehaltene Kerne) ergeben sich je nach der Symmetrie verschiedene Resultate, so z. B. ist der mittlere Drehimpuls der Elektronen bei gänzlich unsymmetrischer Konfiguration der Kerne bei gerader Elektronenzahl immer Null. Dies ist nach VAN VLECK für den Diamagnetismus der meisten Stoffe verantwortlich, weil das von der Kernbewegung herrührende magnetische Moment sehr klein ist.